

# Thèse de Doctorat

## Baptiste PIGNON

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du  
grade de Docteur de l'Université de Nantes  
sous le label de L'Université Nantes Angers Le Mans*

École doctorale : SPIGA

Discipline : Energétique, Thermique, Combustion

Spécialité : Thermique

Unité de recherche : *Laboratoire de Thermocinétique de Nantes, UMR 6607*

Soutenue le : 17 décembre 2015

## Cristallisation des polymères semi-cristallins en condition thermique extrême

### JURY

Président :	<b>Dominique GOBIN,</b>	Directeur de recherche CNRS,	CentraleSupélec
Rapporteurs :	<b>René FULCHIRON,</b> <b>Philippe LE MASSON,</b>	Maître de conférences, Professeur,	Université Claude Bernard Lyon 1 Université Bretagne Sud
Examineurs :	<b>Nicolas BOYARD,</b> <b>Séverine BOYER,</b> <b>Vincent SOBOTKA,</b> <b>Laurent ZALEWSKI,</b>	Chargé de recherche CNRS, Chargé de recherche CNRS, Maître de conférences, Professeur,	Université de Nantes IASE-ENSMA Université de Nantes Université d'Artois
Directeur de Thèse :	<b>Didier DELAUNAY,</b>	Directeur de recherche CNRS,	Université Nantes



# **Remerciements**

Cette thèse a été initiée en octobre 2012 au Laboratoire de Thermocinétique de Nantes (LTN – UMR 6607) dans le cadre d’une bourse BDI issue du cofinancement du CNRS et de la région Pays de la Loire. Ces trois années ont été pour moi très enrichissantes et passionnantes, et je souhaite dans ces quelques lignes témoigner à chacun d’entre vous qui m’avez apporté soutien et confiance ma très vive reconnaissance.

Je tiens à exprimer, tout d’abord, toute ma gratitude aux membres du jury pour avoir accepté d’évaluer mes travaux et pour l’intérêt que vous y avez porté. Je vous remercie également pour nos échanges lors de la soutenance.

Ensuite, ma plus profonde reconnaissance va aux personnes qui ont encadré mes travaux, à commencer par Didier Delaunay, qui m’a donné l’opportunité de faire cette thèse, et par mes deux encadrants Nicolas Boyard et Vincent Sobotka. Je remercie l’équipe ainsi formée, tant pour nos discussions scientifiques que pour vos qualités humaines. Merci d’avoir su être disponibles à travers vos conseils et soutiens. J’ai eu un réel plaisir à travailler, à collaborer et à échanger avec vous trois.

Je souhaite également exprimer chaleureusement mes remerciements à l’ensemble des membres permanents du laboratoire, ainsi qu’à Cathy Castelain, directrice du LTN, pour leur accueil et pour la bonne ambiance quotidienne. Je tiens à associer à ces remerciements tout le service technique, et particulièrement Nicolas Lefèvre, pour leurs savoir-faire et leurs réalisations, parties cruciales pour cette thèse avec un volet expérimental conséquent. Je remercie aussi Brigitte, Christine et Nathalie des services administratif et informatique pour leurs nombreuses aides.

Je souhaite exprimer toute ma sympathie à mes compagnons de route : doctorants de différentes générations, post-doctorants et ATER que j’ai pu côtoyer depuis mon arrivée au laboratoire. Je tiens particulièrement à remercier Xavier et Jalal, avec qui j’ai eu le plaisir de travailler en collaboration, mes différents colloc’ de bureau: Benjamin, Maxime et Mael, ainsi que mon amie de promo Gaëlle. C’est sans oublier tous les autres avec qui nous avons partagé de nombreux bons moments : des croissants des « Petits Dej’ » et pauses thés, aux parties de football ou de badminton, en passant par les soirées aux discussions passionnées parfois jusqu’aux frontières de l’astrale.

Pour finir, je tiens très sincèrement à remercier mes proches pour leurs encouragements et leur assistance : ma famille, mes parents et mon frère Etienne, mes amis et les membres d’un trio de longue date : Adrien et Thomas.

Un grand Merci à vous,



# Table des matières

<b>Nomenclature</b>	<b>1</b>
<b>Introduction</b>	<b>3</b>
<b>Chapitre 1 - Etude bibliographique : Caractérisation et cristallisation des polymères semi-cristallins</b>	
<b>1. LES POLYMERES THERMOPLASTIQUES</b>	<b>7</b>
1.1. PRESENTATION DES THERMOPLASTIQUES	7
1.1.1. LES THERMOPLASTIQUES AMORPHES	7
1.1.2. LES THERMOPLASTIQUES SEMI-CRISTALLINS	7
1.1.3. TACTICITE	8
1.2. MICROSTRUCTURE	8
1.3. TEMPERATURE DE FUSION D'UN CRISTAL PARFAIT	11
<b>2. CRISTALLISATION DES THERMOPLASTIQUES SEMI-CRISTALLINS</b>	<b>12</b>
2.1. APPROCHE LOCALE	12
2.1.1. GERMINATION	12
2.1.2. CROISSANCE	14
2.2. APPROCHE GLOBALE	16
2.2.1. THEORIE D'AVRAMI	16
2.2.2. LIMITES DE CES MODELES	17
2.2.3. APPROCHE DIFFERENTIELLE	19
2.3. INFLUENCE DE LA PRESSION SUR LA CRISTALLISATION	21
2.4. INFLUENCE DU CISAILLEMENT SUR LA CRISTALLISATION	23
2.5. MESURE DE LA CINETIQUE DE CRISTALLISATION A PARTIR D'ESSAIS CALORIMETRIQUES	25
2.5.1. CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE	25
2.5.2. MESURE CLASSIQUE DES PARAMETRES CINETIQUES A PARTIR D'ESSAIS CALORIMETRIQUES	27
<b>3. PROPRIETES THERMO-PHYSIQUES DES POLYMERES SEMI-CRISTALLINS</b>	<b>29</b>
3.1. VOLUME SPECIFIQUE ET DIAGRAMME PVT	29
3.1.1. MODELES SEMI-EMPIRIQUES	29
3.1.2. APPAREILS DE MESURES	31
3.1.3. METHODES DE MESURE DU VOLUME SPECIFIQUE	35
3.2. CAPACITE THERMIQUE MASSIQUE	36
3.3. CONDUCTIVITE THERMIQUE	37
3.3.1. CONDUCTIVITE DES POLYMERES SEMI-CRISTALLINS	37
3.3.2. METHODES DE MESURE DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE DES POLYMERES	39
<b>4. CONCLUSION PARTIELLE</b>	<b>45</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 1</b>	<b>46</b>

## Chapitre 2 - Etude calorimétrique du PEEK sur une large gamme de température

<b>1. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE : LE PEEK, UN POLYMERE HAUTE PERFORMANCE</b>	<b>56</b>
1.1. CARACTERISTIQUES GENERALES	56
1.2. SECTEURS D'ACTIVITES	57
1.3. CRISTALLISATION DU PEEK	58
1.4. FUSION	61
1.5. DEGRADATION	62
<b>2. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA CRISTALLISATION PAR DIFFERENTES METHODES</b>	
<b>CALORIMETRIQUES</b>	<b>64</b>
2.1. CALORIMETRIE CLASSIQUE	64
2.1.1. DISPOSITIF ET PROTOCOLE	64
2.1.2. CRISTALLISATION ISOTHERME	64
2.1.3. CRISTALLISATION ANISOTHERME	69
2.2. NANO-CALORIMETRIE	72
2.2.1. DISPOSITIF	72
2.2.2. PREPARATION DE L'ÉCHANTILLON ET ESTIMATION DE SA MASSE	73
2.2.3. CRISTALLISATION ISOTHERME	74
2.2.4. ETUDE DE LA FUSION	79
<b>3. CONCLUSION PARTIELLE</b>	<b>81</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 2</b>	<b>83</b>

## Chapitre 3 - Cristallisation à haute vitesse de refroidissement à la surface d'une pièce thermoplastique : Dispositif Lagardère

<b>1. MATERIAUX UTILISES ET REALISATION DES ECHANTILLONS</b>	<b>88</b>
<b>2. ETUDE NANOCALORIMETRIQUE DU PP ISPLEN</b>	<b>89</b>
2.1. PREPARATION DE L'ÉCHANTILLON ET MESURES PRELIMINAIRES	89
2.2. RESULTATS : COMPARAISON ENTRE L'ISPLEN PUR ET L'ISPLEN CHARGE	91
<b>3. ETUDE DE LA CRISTALLISATION EN SURFACE A L'AIDE DU DISPOSITIF LAGARDERE</b>	<b>94</b>
3.1. PRESENTATION DU DISPOSITIF	94
3.1.1. PRINCIPE DE MESURE	94
3.1.2. MESURE DE LA TEMPERATURE DE SURFACE	95
3.1.3. FLUXMETRE	99
3.2. ETALONNAGE DES CAPTEURS	101
3.2.1. VALIDATION DU FLUXMETRE	101
3.2.2. ETALONNAGE DU CONTACT FLUXMETRE/ZNSE	104
3.2.3. ETALONNAGE DE LA FIBRE OPTIQUE	107
3.3. ETUDE DE LA CRISTALLISATION EN SURFACE D'UNE PIECE MASSIVE	108
3.3.1. VALIDATION NUMERIQUE DE L'IDENTIFICATION DE LA CINETIQUE DE CRISTALLISATION A PARTIR DE LA TEMPERATURE DE SURFACE	108
3.3.2. ETUDE EXPERIMENTALE	114
<b>4. CONCLUSION PARTIELLE</b>	<b>121</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 3</b>	<b>123</b>

## Chapitre 4 - Développement d'un dispositif PvT dédié aux thermoplastiques hautes performances

<b>1. PRESENTATION DU DISPOSITIF</b>	<b>126</b>
1.1. DESCRIPTION DU MOULE PVT-XT	126
1.2. MODIFICATIONS DU DISPOSITIF	130
<b>2. MESURES DU VOLUME SPECIFIQUE SOUS PRESSION</b>	<b>134</b>
2.1. PROTOCOLE DE MESURE	135
2.2. VALIDATION A PARTIR D'UN THERMOPLASTIQUE BIEN CONNU: LE PP HV252	136
2.3. MESURES SUR UN THERMOPLASTIQUE TECHNIQUE: LE PA6-6 BASSE VISCOSITE	139
2.4. MESURES SUR UN THERMOPLASTIQUE HAUTE PERFORMANCE: LE PEEK	141
<b>3. ESTIMATION DE L'ENTHALPIE DE CRISTALLISATION PAR MESURE FLUXMETRIQUE</b>	<b>142</b>
3.1. PRESENTATION DE LA METHODE	142
3.2. VALIDATION DE LA METHODE AVEC UN POLYMERE A FORTE EXOTHERMIE DE CRISTALLISATION: LE PE	144
3.3. APPLICATIONS AUX MESURES SUR DU PP HV252	146
<b>4. CONCLUSION PARTIELLE</b>	<b>147</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 4</b>	<b>149</b>

## Chapitre 5 - Etude des transferts thermiques dans un échantillon PvT : Identification de la cinétique de cristallisation sous pression

<b>1. DESCRIPTION DU MODELE ET VALIDATION DE L'IDENTIFICATION DE LA CINETIQUE DE CRISTALLISATION</b>	<b>152</b>
1.1. PROBLEME DIRECT : TRANSFERT DE CHALEUR ET CRISTALLISATION DANS UN ECHANTILLON PVT	152
1.1.1. EQUATIONS A RESOUDRE ET DISCRETISATION	152
1.1.2. DISCRETISATION DU PROBLEME	153
1.1.3. CONVERGENCE ET ALGORITHME	155
1.1.4. VALIDATION DU MODELE NUMERIQUE	156
1.2. ETUDE NUMERIQUE DE L'IDENTIFICATION DE LA CINETIQUE DE CRISTALLISATION	158
<b>2. APPLICATION A LA CRISTALLISATION SOUS PRESSION DU PP HV252</b>	<b>163</b>
2.1. ESTIMATION DES PERTES THERMIQUES	164
2.2. ESTIMATION DE LA CINETIQUE DE CRISTALLISATION SOUS PRESSION	166
2.3. EVALUATION DES PROFILS DE TEMPERATURE DANS L'ECHANTILLON	169
<b>3. CONCLUSION PARTIELLE</b>	<b>171</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 5</b>	<b>172</b>

<b>Conclusion générale</b>	<b>173</b>
----------------------------	------------

<b>Annexe A - Etude numérique de l'identification de la conductivité thermique sous pression à partir de la mesure du volume spécifique</b>	<b>179</b>
---	------------



# Nomenclature

## Lettres et symboles : Transferts de chaleur

$a$	Diffusivité thermique	$m^2/s$
$b$	Effusivité thermique	$W \cdot s^{1/2} \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$
$c_p$	Capacité thermique massique	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
$CTE$	Coefficient de dilation thermique linéaire	$K^{-1}$
$h_{pertes}$	Coefficient effectif de pertes thermiques par les pistons du PvT-xT	$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$
$P$	Pression	$Pa$
$Rtc$	Résistance thermique de contact	$m^2 \cdot K \cdot W^{-1}$
$T$	Température	$K$
$v$	Volume spécifique	$m^3/kg$
$\lambda$	Conductivité thermique	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
$\rho$	Masse volumique	$kg/m^3$
$\varphi$	Densité de flux	$W/m^2$
$\Phi$	Flux	$W$

## Lettres et symboles : Cristallisation

$G$	Vitesse de croissance des sphérolites	$m/s$
$K_{av}$	Coefficient d'Avrami	$s^{-n}$
$K_g$	Constante du régime de croissance	$K^2$
$K_{Oz}$	Coefficient d'Ozawa	$(s/K)^{-n}$
$K_{Nak}$	Coefficient de Nakamura	$s^{-1}$
$l$	Épaisseur d'une lamelle cristalline	$m$
$n$	Exposant d'Avrami	—
$N$	Nombre de germes	$m^{-3}$
$q$	Fréquence d'activation	$s^{-1}$
$R$	Constante des gaz parfaits	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
$T_c$	Température de cristallisation	$K$
$T_g$	Température de transition vitreuse	$K$
$T_f$	Température de fusion	$K$
$T_f^0$	Température de fusion thermodynamique	$K$
$T_\infty$	Température à partir de laquelle tout mouvement moléculaire devient impossible	$K$
$U^*$	Énergie d'activation	$J/mol$
$\alpha$	Cristallinité relative	—
$\Delta G$	Variation d'enthalpie libre	$J$
$\Delta h$	Enthalpie massique de cristallisation ou de fusion	$J/kg$
$\Delta T$	Degré de surfusion	$K$
$\sigma$	Enthalpie libre de surface d'un germe ( $e$ extrémité, $gs$ germe-substrat et $ms$ fondu-substrat)	$J/m^2$

## Lettres et symboles : Numérique et méthode inverse

$dm$	Masse d'une maille	$kg$
$J(\beta)$	Critère de minimisation	
$K$	Algorithme de Beck : Coefficient de sensibilité	
$n_{futur}$	Algorithme de Beck : Nombre de pas de temps futurs	—
$p$	Algorithme du gradient conjugué : Profondeur de descente	
$re(\beta)$	Erreur sur le paramètre $\beta$ liée à l'inversion	%
$S$	Surface de passage du flux	$m^2$
$S_{tore}$	Surface de passage du flux sortant par les pistons	$m^2$
$w$	Algorithme du gradient conjugué: Direction de descente	
$X(\beta)$	Sensibilité du paramètre $\beta$	
$X^*(\beta)$	Sensibilité réduite du paramètre $\beta$	
$\Delta r, \Delta x$	Taille d'une maille : discrétisation spatiale	$m$
$\Delta t$	Pas de temps : discrétisation temporelle	$s$
Indice $a$	Pour le polymère amorphe	
Indice $sc$	Pour le polymère semi-cristallin	
Indice $i$	Désigne la maille du problème discret	
Exposant $k$	Désigne l'instant dans le problème discret	
Exposant $it$	Désigne l'itération dans l'algorithme du gradient conjugué	
Exposant $nf$	Désigne le pas de temps futur dans l'algorithme de Beck	

# Introduction

Les polymères thermoplastiques semi-cristallins sont très largement utilisés dans des domaines très diversifiés. Leurs procédés de mise en forme permettent la production en grande série de pièces à géométrie complexe. Cela fait d'eux des matériaux de choix pour la fabrication des objets de la vie quotidienne. De plus, leurs faibles masses volumiques font d'eux des acteurs importants du secteur des transports, tels que l'automobile et l'aéronautique, où le compromis masse/performance est déterminant. Ils entrent alors dans la démarche sociétale et scientifique d'économie d'énergie, passant par l'allégement des structures. Ces polymères sont utilisés soit purs soit associés à des renforts pour former des matériaux composites, pouvant être structuraux.

Les procédés de mise en forme sont variés, permettant ainsi une grande liberté de forme. Il en va de l'injection où le polymère fondu est injecté sous pression dans l'empreinte d'un moule plus froid, au thermoformage, où un poinçon vient appliquer la forme désirée à une plaque thermoplastique préalablement fondue. Quel que soit le procédé, les phénomènes physiques mis en jeu sont liés à la température, aux vitesses de refroidissement, à la pression, à l'écoulement et aux contraintes mécaniques. Les transferts de chaleur lors du refroidissement sont alors cruciaux, car ils influencent directement la cristallisation (taux de cristallinité, microstructure), les retraits et les contraintes résiduelles. Ces paramètres impactent directement la qualité finale de la pièce en termes de propriétés mécaniques et de tolérance géométrique. La simulation est indispensable pour la mise au point des procédés pour éviter des essais industriels coûteux en temps et en moyens. Elle a pour but de prédire le comportement du polymère, d'optimiser les temps de cycle et de concevoir les outillages.

La description fine des transferts de chaleur dans les procédés demande la caractérisation précise de la cristallisation et des propriétés thermophysiques des matériaux : le volume spécifique, la capacité thermique massique et la conductivité thermique. Celles-ci sont intimement couplées dès lors que le changement de phase est rapide. En effet la cinétique de cristallisation dépend fortement de la température, tandis que le champ de température est influencé par l'exothermie et par la dépendance des propriétés thermophysiques à la température et à la cristallinité. Le développement de dispositifs complets de caractérisation fait apparaître l'existence de trois principaux verrous :

- Les conditions de mesures doivent être représentatives de celles rencontrées dans les procédés. Cela implique des conditions extrêmes en termes de pression, jusqu'à 200MPa, de températures, jusqu'à 400°C, et de vitesses de chauffage et de refroidissement, jusqu'à plusieurs milliers de Kelvin par minute.
- La dépendance des propriétés thermophysiques à la température et à la transformation, s'ajoutant au fait que les polymères sont thermiquement isolants, entraîne la présence de gradients thermique et de cristallisation dans le matériau. Cela engendre une distribution de la propriété à estimer et impose par conséquent l'utilisation de méthodes inverses.
- Le dispositif doit être capable de mesurer rapidement et efficacement ces propriétés, voire même de permettre la caractérisation simultanée de certaines.

Cette thèse a ainsi pour but de développer des méthodes et des appareils de mesure permettant la caractérisation des polymères thermoplastiques semi-cristallins dans des conditions représentatives des procédés : pression, température et vitesse de refroidissement. L'influence des contraintes mécaniques, telles que le cisaillement ou l'élongation, ne sera pas abordée. L'objectif est donc de caractériser la cinétique de cristallisation sur toute la gamme de température. L'impact de la pression sur celle-ci sera obtenu au travers de la mesure du volume spécifique. Pour cela, nous utiliserons, d'une part des dispositifs disponibles dans le commerce (DSC, FDSC), et d'autre part des dispositifs originaux dotés d'une instrumentation spécifique et associés à des méthodes d'identification.

Ce manuscrit s'articule en cinq chapitres :

Le **premier chapitre** est consacré à une étude bibliographique. Il permet dans un premier temps de fixer les notions fondamentales liées à la cristallisation des thermoplastiques, de l'échelle microscopique avec le phénomène de nucléation-croissance à l'échelle macroscopique avec les modèles dits « globaux ». Dans un second temps, les méthodes de caractérisations des propriétés thermophysiques des thermoplastiques, volume spécifique, capacité thermique massique et conductivité thermique, sont présentées.

Le **deuxième chapitre** est dédié à la caractérisation de la cristallisation du PEEK, un polymère haute performance, par la méthode très usitée de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Cependant cette technique est limitée en vitesse de refroidissement, ce qui restreint la gamme de température étudiée. Un nanocalorimètre (FDSC), commercialisé depuis peu, a vu les capacités de vitesse de refroidissement décuplées jusqu'à 10 000K/s en utilisant un échantillon de quelques centaines de nanogrammes. La cinétique de cristallisation du PEEK peut alors être obtenue sur toute la gamme de température entre la transition vitreuse et la fusion.

Devant la question de la représentativité des FDSC, le **troisième chapitre** présente la cristallisation d'une pièce massive à haute vitesse de refroidissement (64K/s dans les deux premières secondes). Le dispositif Lagardère permet la brusque mise en contact d'un polymère fondu avec un piston froid. La surface du polymère est investiguée à l'aide d'une fibre optique couplée à un photodétecteur pour mesurer sa température et par un fluxmètre positionné dans le piston. Alliant ces deux informations, l'estimation directe de la résistance thermique de contact est ainsi possible. De plus, une méthode d'identification de la cinétique de cristallisation en surface d'une pièce massive est présentée.

Le **quatrième chapitre** est dévolu au développement du moule PvT-xT permettant la mesure du volume spécifique de polymères hautes performances jusqu'à 400°C et 200 MPa. Ce dispositif se place dans le contexte où les deux principaux appareils existants : le dispositif à fluide Gnomix et le dispositif à pistons PvT100 (SWO) ne sont plus accessibles. En effet, le premier n'est plus autorisé en France, car il utilise du mercure et le second n'est plus commercialisé. Les mesures quasi-directes du dispositif, volume spécifique et enthalpie de cristallisation obtenue grâce à un fluxmètre, sont présentées pour du PP, du PA et du PEEK.

Dans le but de rendre le dispositif PvT-xT multifonctionnel, le **cinquième chapitre** a pour objet l'identification de la cinétique de cristallisation sous pression à partir de la mesure du volume spécifique. L'avantage de cette méthode est d'être non-intrusive. Cette méthodologie est validée dans le cas d'un PP sous forte pression (100MPa) à vitesses modérées (25 à 75K/min).

# **Chapitre 1**

## Etude bibliographique : Caractérisation et cristallisation des polymères semi-cristallins

<b>1. LES POLYMERES THERMOPLASTIQUES</b>	<b>7</b>
<b>1.1. PRESENTATION DES THERMOPLASTIQUES</b>	<b>7</b>
1.1.1. LES THERMOPLASTIQUES AMORPHES	7
1.1.2. LES THERMOPLASTIQUES SEMI-CRISTALLINS	7
1.1.3. TACTICITE	8
<b>1.2. MICROSTRUCTURE</b>	<b>8</b>
<b>1.3. TEMPERATURE DE FUSION D'UN CRISTAL PARFAIT</b>	<b>11</b>
<b>2. CRISTALLISATION DES THERMOPLASTIQUES SEMI-CRISTALLINS</b>	<b>12</b>
<b>2.1. APPROCHE LOCALE</b>	<b>12</b>
2.1.1. GERMINATION	12
2.1.2. CROISSANCE	14
<b>2.2. APPROCHE GLOBALE</b>	<b>16</b>
2.2.1. THEORIE D'AVRAMI	16
2.2.2. LIMITES DE CES MODELES	17
2.2.3. APPROCHE DIFFERENTIELLE	19
<b>2.3. INFLUENCE DE LA PRESSION SUR LA CRISTALLISATION</b>	<b>21</b>
<b>2.4. INFLUENCE DU CISAILLEMENT SUR LA CRISTALLISATION</b>	<b>23</b>
<b>2.5. MESURE DE LA CINETIQUE DE CRISTALLISATION A PARTIR D'ESSAIS CALORIMETRIQUES</b>	<b>25</b>
2.5.1. CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE	25
2.5.2. MESURE CLASSIQUE DES PARAMETRES CINETIQUES A PARTIR D'ESSAIS CALORIMETRIQUES	27

<b>3. PROPRIETES THERMO-PHYSIQUES DES POLYMERES SEMI-CRISTALLINS</b>	<b>29</b>
<b>3.1. VOLUME SPECIFIQUE ET DIAGRAMME PVT</b>	<b>29</b>
3.1.1. MODELES SEMI-EMPIRIQUES	29
3.1.2. APPAREILS DE MESURES	31
3.1.3. METHODES DE MESURE DU VOLUME SPECIFIQUE	35
<b>3.2. CAPACITE THERMIQUE MASSIQUE</b>	<b>36</b>
<b>3.3. CONDUCTIVITE THERMIQUE</b>	<b>37</b>
3.3.1. CONDUCTIVITE DES POLYMERES SEMI-CRISTALLINS	37
3.3.2. METHODES DE MESURE DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE DES POLYMERES	39
<b>4. CONCLUSION PARTIELLE</b>	<b>45</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 1</b>	<b>46</b>

*La connaissance des propriétés thermophysiques et de la cristallisation est indispensable pour modéliser les procédés de mises en forme de pièces thermoplastiques, d'autant plus que les transferts de chaleur sont intimement couplés à la cristallisation par la dépendance des propriétés à l'état et par l'exothermie de celle-ci. L'objectif de ce chapitre est de dresser l'état de l'art sur les modèles et méthodes de mesure permettant la caractérisation d'un polymère semi-cristallin.*

*Après une brève introduction sur les polymères thermoplastiques, nous nous intéresserons à la cristallisation des polymères semi-cristallins. Cette partie abordera l'approche locale liée à la théorie de germination-croissance d'Hoffman-Lauritzen et l'approche globale, macroscopique, de la cinétique de cristallisation.*

*La dernière partie sera dédiée à la caractérisation des propriétés thermo-physiques des polymères dans les conditions les plus proches possibles des procédés. Nous nous attacherons à la présentation des méthodes de mesure et d'identification du volume spécifique, de la capacité thermique et de la conductivité thermique.*

## 1. Les polymères thermoplastiques

### 1.1. Présentation des thermoplastiques

Les thermoplastiques sont largement utilisés dans le milieu industriel. Ils sont composés de macromolécules liées entre elles par des liaisons secondaires (force de Van der Waals ou dipolaire, liaison hydrogène...). Cela leur donne la propriété de pouvoir subir des changements de phase réversibles. En fonction de leur structure, les polymères thermoplastiques peuvent être répartis en deux grandes familles : les amorphes et les semi-cristallins.

#### 1.1.1. Les thermoplastiques amorphes

L'état amorphe est un état où l'on ne peut distinguer d'ordre à grande échelle. Les chaînes sont imbriquées et enchevêtrées entre elles de façon aléatoire. Cette forme est appelée : pelote statistique. La température de transition vitreuse  $T_g$  est la température au dessus de laquelle le polymère est à l'état caoutchoutique et au dessous laquelle le polymère est à l'état vitreux. Il s'agit d'une transition du deuxième ordre (discontinuité de la dérivée de l'enthalpie), c'est-à-dire sans absorption ou dégagement de chaleur latente, mais avec une variation de certaines propriétés thermophysiques comme la chaleur spécifique. Les thermoplastiques amorphes sont caractérisés par un faible retrait et une bonne tenue aux chocs. Parmi eux, les polymères les plus utilisés sont : le PS (polystyrène), l'ABS (acrylonitrile butadiène styrène), le PMMA (polyméthacrylate de méthyle) ou le PEI (polyéther imide).

#### 1.1.2. Les thermoplastiques semi-cristallins

Contrairement à l'état amorphe, l'état cristallin est caractérisé par un ordre à grande échelle, où les chaînes sont agencées régulièrement. Des structures organisées, formées de mailles cristallines, se répètent de façon périodique. Cette organisation confère à l'état cristallin une rigidité et une masse volumique supérieures à celles de la phase amorphe. Cependant les thermoplastiques ne cristallisent jamais complètement à cause d'irrégularités ou de défauts dans les chaînes macromoléculaires. On parle donc de semi-cristallins.

En chauffage, les semi-cristallins possèdent deux transitions, la première étant la transition vitreuse à  $T_g$  dans la phase amorphe et la seconde étant la fusion à  $T_f$  faisant passer le polymère de l'état solide à l'état fondu. En refroidissement, le changement de phase entre l'état amorphe et l'état semi-cristallin, nommé cristallisation, a lieu dans sur une plage de température comprise entre  $T_g$  et  $T_f$ . La cristallisation et la fusion sont des transitions du premier ordre (discontinuité de l'enthalpie), c'est-à-dire qu'elles sont caractérisées par le dégagement ou l'absorption d'une chaleur latente.

Dépendamment des thermoplastiques, ceux-ci peuvent avoir l'avantage d'avoir une bonne tenue chimique, un bon comportement en fatigue dynamique et un faible coefficient de frottement. Les plus courants sont classés ci-après par température de fusion croissante: PE (polyéthylène), PP (polypropylène), PA (polyamides) ou PEEK (polyétheréthercétone).

### 1.1.3. Tacticité

La capacité d'un polymère semi-cristallin à cristalliser est fortement dépendante à sa tacticité, correspondant à la position des groupements par rapport à la chaîne carbonée. Pour un assemblage régulier, le polymère sera de type isotactique si tous les groupements sont du même côté du plan formé par la chaîne ou syndiotactique pour des groupements alternés. Dans le cas où l'assemblage est aléatoire, le polymère sera dit atactique. Or dans ce dernier cas, les irrégularités rendent l'agencement sous forme cristalline très difficile voire impossible. Le thermoplastique sera donc un polymère amorphe.

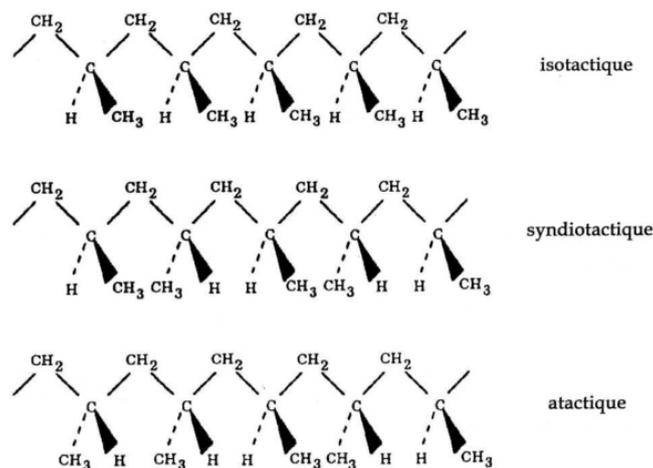


Figure I- 1 Tacticité du polypropylène[1]

Comme la structure cristalline présente des propriétés physiques intéressantes, le contrôle du degré de tacticité des chaînes isotactique et syndiotactique est important. Le nombre et la distribution des défauts de chaînes sont principalement dépendants du catalyseur utilisé pendant la polymérisation.

## 1.2. Microstructure

La morphologie des structures cristallines est caractéristique des conditions de cristallisation. Elle est différente si elle est réalisée à partir d'une solution diluée ou de l'état fondu avec ou sous contraintes.

La cristallisation isotherme de solutions très diluées donne des monocristaux. La faible concentration impose qu'une chaîne de polymère ne peut participer simultanément à la création de plusieurs cristaux. L'étude de monocristaux a introduit le concept de repliement de chaînes[2]. En effet, si la taille d'une chaîne macromoléculaire est de l'ordre du  $1 \mu\text{m}$  et l'épaisseur d'une lamelle cristalline est d'environ  $10 \text{ nm}$ , cela implique la nécessité d'un repliement. Les repliements sont dits réguliers lorsque la chaîne entre dans le site cristallographique adjacent dans le plan de repliement, contrairement aux repliements dits aléatoires.

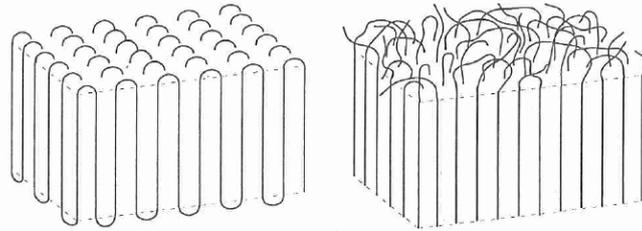


Figure I- 2 Modèle de repliements : régulier, aléatoire [2]

Pendant une cristallisation statique d'un semi-cristallin, la structure préférentielle cristalline formée est le sphérolite, dont l'échelle caractéristique est le micron. Des lamelles cristallines radiales se développent à partir d'un germe et sont séparées par des zones amorphes interlamellaires (Figure I- 3). De plus, les chaînes macromoléculaires peuvent participer au développement de plusieurs entités cristallines. Lorsque le réagencement est trop important, une partie de la chaîne reste amorphe, empêchant que le taux de cristallinité, la fraction de polymère cristallisé dans l'ensemble de l'échantillon, soit égal à l'unité.

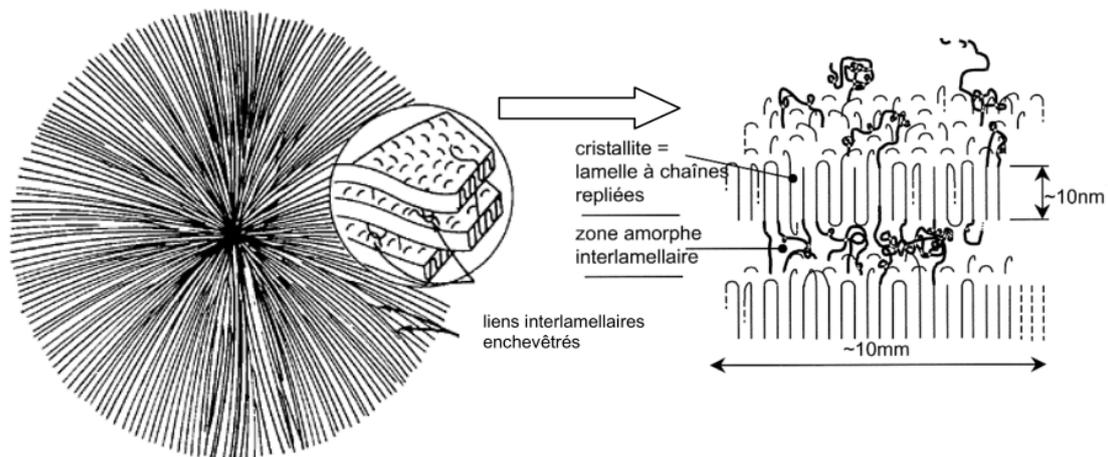


Figure I- 3 Morphologie sphérolitique et repliement des chaînes [3][4]

Les conditions de cristallisation sont dites non-statiques lorsque le polymère est soumis à des conditions mécaniques (écoulement de matière; cisaillement, étirement) ou thermiques (vitesse de refroidissement ou gradient thermique). Celles-ci vont influencer les morphologies cristallines formées lors de la cristallisation.

Lorsque le polymère fondu est soumis à une contrainte mécanique, les macromolécules ont tendance à s'organiser dans le sens de l'écoulement. La cristallisation sous cisaillement entraîne une augmentation du nombre d'entités cristallines et par conséquent, une diminution de la taille des entités cristallines. De plus, dépendamment du niveau de contrainte, la croissance peut être anisotrope car les macromolécules s'orientent dans le sens de l'écoulement et se déposent perpendiculairement à la direction de croissance. Ainsi des morphologies non sphériques apparaissent sous écoulement (Figure I- 4). Sous fort cisaillement, une structure cristalline à chaînes étirées, appelée « shish-kebab », peut se former (Figure I- 5).

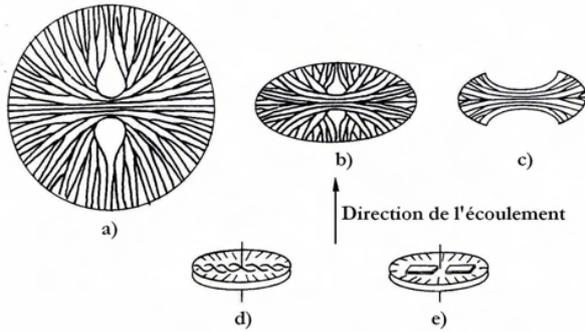


Figure I- 4 Morphologie dans un écoulement  
 a) sphérolite, b) sphérolite aplati en ellipsoïde, c) disque en forme de gerbe, d) et e) Cylindrite[2]

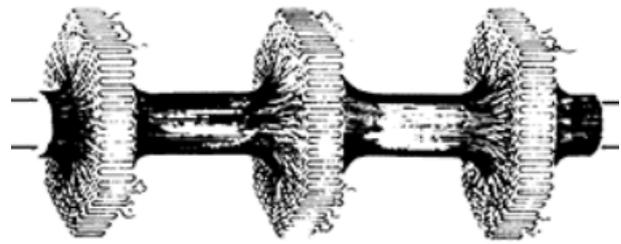


Figure I- 5 Structure "shish-kebab" obtenue sous fort cisaillement [4]

Les conditions de refroidissement contrôlent aussi le nombre de germes et la vitesse de croissance. La Figure I- 6 illustre l'influence du gradient thermique sur la forme des sphérolites de telle sorte qu'ils deviennent paraboliques [5][6].

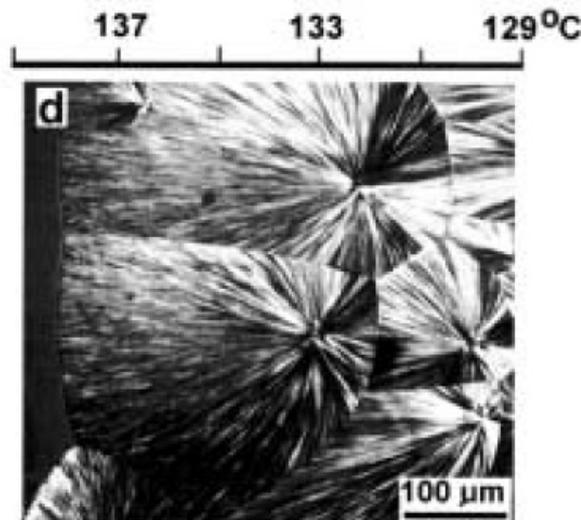


Figure I- 6 Structure parabolique d'un iPP dû à l'influence d'un gradient thermique de 20K/mm[5]

En résumé, les conditions de cristallisation influent fortement sur la morphologie finale de la pièce et par conséquent sur ses propriétés mécaniques. Il est donc primordial de comprendre les mécanismes de la cristallisation pour mieux la contrôler dans les procédés. Par exemple, les pièces injectées possèdent une morphologie bien particulière [7], [8][9]. Elles sont composées de quatre couches différentes: la couche de peau, non-sphérolitique où les molécules sont orientées dans la direction de l'écoulement, une couche de cisaillement solidifiée pendant le remplissage, une couche solidifiée pendant le maintien en pression moins orientée et le cœur où la morphologie est sphérolitique. L'observation de micro-injection, quant à elle, ne comporte que deux couches visibles : la peau et le cœur [10] [11].

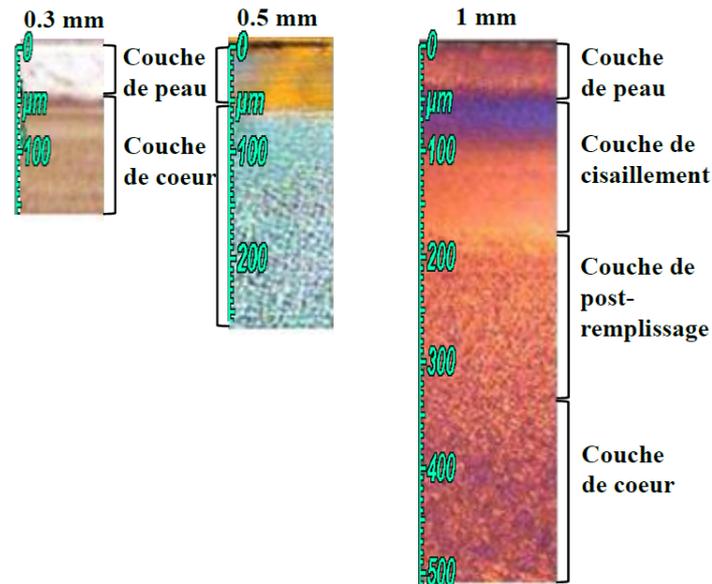


Figure I- 7 Micrographies prises en lumière polarisée selon les demi-épaisseurs de PEhd injectée (0.3, 0.5 et 1mm)[11]

### 1.3. Température de fusion d'un cristal parfait

La température de fusion thermodynamique  $T_f^0$  joue un rôle très important dans la cinétique de cristallisation d'un polymère semi-cristallin. Hoffman et Weeks[12] la définissent comme la température de fusion de cristaux infinis, permettant ainsi de négliger les effets de surfaces.  $T_f^0$  correspond à la température où il y a égalité des enthalpies libres du polymère fondu et d'un cristal parfait.

Lors d'un refroidissement lorsque la température est sous  $T_f^0$ , la phase amorphe se trouve hors équilibre, dans un état métastable. Le polymère va cristalliser en fonction du degré de surfusion correspondant à la différence entre la température du polymère et la température de fusion thermodynamique.

$$\Delta T = T_f^0 - T \quad \text{Eq. (I.1)}$$

La détermination de la température de fusion thermodynamique peut être réalisée par deux méthodes issues d'un bilan enthalpique. La première est basée sur l'équation de Gibbs-Thomson (Eq. I.2) qui permet de relier la température réelle de fusion  $T_f$  et la température de fusion thermodynamique  $T_f^0$ . Comme les cristaux formés ont une dimension finie, la présence d'interfaces va entraîner une température de fusion réelle plus faible que  $T_f^0$ . Celle-ci décroît avec l'épaisseur des lamelles.

$$T_f \cong T_f^0 \left( 1 - \frac{2\sigma_e}{\rho l \Delta h} \right)$$

Avec :  $l$  l'épaisseur des lamelles Eq. (I.2)  
 $\sigma_e$  l'enthalpie libre de surface cristal-liquide  
 $\Delta h$  l'enthalpie massique de fusion

Le graphique de Gibbs-Thomson représente la température de fusion en fonction l'inverse de l'épaisseur des lamelles. On obtient une droite où la température de fusion thermodynamique peut être extrapolée pour une épaisseur de lamelle infinie ( $l^{-1} \rightarrow 0$ ). L'épaisseur des lamelles est obtenue par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)[13] ou par microscopie électronique à transmission (TEM).

La deuxième méthode couramment utilisée pour déterminer la température de fusion thermodynamique, réalisable à partir d'essais DSC, est la relation d'Hoffman-Weeks[12]. Celle-ci est issue de l'expression de Gibbs-Thomson écrite en fonction du coefficient  $\gamma$  de proportionnalité entre l'épaisseur des lamelles  $l$  et l'épaisseur critique  $l^*$ .

$$T_f = T_f^0 \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) + \frac{T_c}{\gamma} \quad \text{avec } \gamma = \frac{l}{l^*} = \frac{l\Delta h(T_f^0 - T_c)}{2\sigma_e T_f^0} \quad \text{Eq. (1.3)}$$

La température de fusion thermodynamique est obtenue en traçant les températures de fusion  $T_f$  en fonction de leurs températures de cristallisation isotherme associée  $T_c$ . L'intersection des courbes  $T_f = f(T_c)$  et  $T_f = T_c$  donne la température  $T_f^0$ .

La méthode de Hoffman-Weeks peut parfois poser des difficultés en cas d'épaississement des lamelles, car l'hypothèse d'épaisseur des lamelles proportionnelles à  $1/\Delta T$  n'est pas validée[14]. Les points expérimentaux  $T_f = f(T_c)$  ne sont alors pas alignés.

## 2. Cristallisation des thermoplastiques semi-cristallins

La cinétique de cristallisation des semi-cristallins est abordée de façon différente en fonction de l'échelle à laquelle on l'observe. A l'échelle microscopique, l'approche locale se base sur des principes de thermodynamique avec la théorie d'Hoffman-Lauritzen[15]. A l'échelle macroscopique, les théories globales s'intéressent à la transformation progressive de la phase fondue en entités cristallines en fonction de grandeurs comme la température et le temps.

### 2.1.Approche locale

La cristallisation peut être décomposée en deux phénomènes, la germination et la croissance, décrits par la théorie d'Hoffman-Lauritzen[15] remise à jour par Hoffman-Miller[16]. La germination, aussi appelée nucléation, représente la formation d'entités cristallines nommées germes. Un germe est thermodynamiquement viable, lorsqu'il dépasse une taille critique. Celui-ci pourra alors croître selon différents régimes en fonction du degré de surfusion.

#### 2.1.1. Germination

Un germe est un agencement de molécules s'organisant en cristal pouvant se développer si celui-ci est stable. La germination est dite homogène, lorsque les germes apparaissent spontanément dans la phase fondue à cause de fluctuations thermiques ou hétérogène si ceux-ci sont formés à la surface de corps étrangers ou de cristaux déjà formés.

L'apparition du germe entraîne une variation d'enthalpie libre  $\Delta G$ , appelée enthalpie libre du germe, donnée par la formule suivante[2]:

$$\Delta G = -\Delta gV + \sum_{i=1}^n A_i \sigma_i \quad \text{Eq. (I.4)}$$

Avec :  $\sigma_i$  l'énergie de surface correspondant à l'interface  $i$  de surface  $A_i$   
 $\Delta g$  l'enthalpie libre de formation d'un cristal infini (n'ayant pas de surface) par unité de volume

La variation d'enthalpie due à la formation du germe est composée de deux phénomènes qui s'opposent :

- La variation d'enthalpie libre volumique  $-\Delta g$  d'un volume  $V$  induite par la cristallisation.  
 $-\Delta g = (g_{cristal} - g_{liquide})$
- La variation d'enthalpie libre due à la création de surface de séparation entre les phases nommée enthalpie libre de surface, aussi appelée "énergie de surface" notée  $\sigma$ .

Lorsque la température est supérieure ou égale à la température de fusion thermodynamique  $T_f^0$ ,  $-\Delta g$  est supérieure ou égale à zéro ( $g_c \geq g_l$ ). Dans ce cas, la formation d'un cristal n'est pas favorable énergétiquement. Les germes vont donc disparaître spontanément.

Cependant lorsque la température du polymère est inférieure à la température de fusion thermodynamique, la variation d'enthalpie  $\Delta G$  présente un maximum pour une valeur critique  $a^*$  de la taille du germe (Figure I- 8). Si le germe possède une taille initiale supérieure à la valeur critique, la formation du germe est favorable énergétiquement et il pourra ensuite croître pour former un sphérolite.

De plus l'enthalpie libre volumique de cristallisation  $-\Delta g$  décroît avec l'augmentation du degré de surfusion  $\Delta T$ . La germination est donc favorisée lorsque le degré de surfusion augmente, car le rayon critique est plus petit.

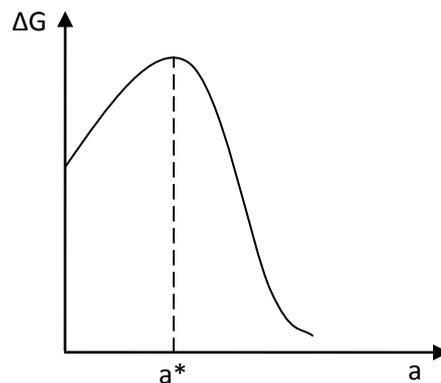


Figure I- 8 Illustration de la dimension critique d'un germe

Une représentation classique de la germination peut être faite à partir de germes parallélépipédiques de différents types représentés sur la Figure I- 9. Un germe primaire est issu de la germination homogène au sein de la phase fondue. La germination est dite hétérogène quand le germe se forme sur substrat, comme une impureté, un agent nucléant ou du polymère déjà cristallisé. Le germe est appelé secondaire si a lieu sur un substrat plan ou tertiaire sur un substrat à marche.

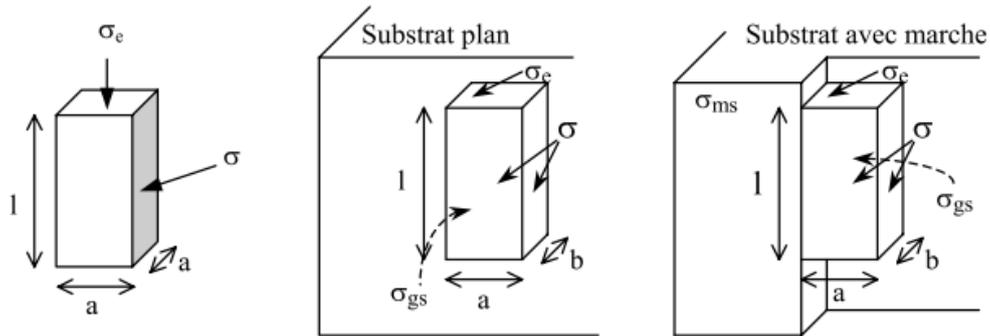


Figure I- 9 Différents types de germe : primaire, secondaire et tertiaire[13]

Pour chacune des configurations, la variation d'enthalpie libre  $\Delta G$  et la dimension critique du germe sont obtenues par annulation des dérivées partielles de  $\Delta G$ , données dans le Tableau I- 1. Pour la germination hétérogène, il est nécessaire de prendre en compte deux énergies de surface :

- L'enthalpie libre germe-substrat  $\sigma_{gs}$  qui est égale à zéro lorsque le substrat est le cristal du même polymère.
- L'enthalpie libre fondu-substrat  $\sigma_{ms}$  qui est égale à  $\sigma$  si le substrat est le cristal du polymère.

A partir des variations d'enthalpie libre critique, on observe que si la différence  $\sigma_{gs} - \sigma_{ms}$  est inférieure à  $\sigma$ , la germination hétérogène est plus probable que la germination homogène.

Tableau I- 1 Variation d'enthalpie libre, dimensions critiques, variation d'enthalpie libre critique en fonction du type de germination[13]

	Germination primaire	Germination secondaire	Germination tertiaire
Variation d'enthalpie libre	$\Delta G = -a^2 l \Delta g + 2a^2 \sigma_e + 4al\sigma$	$\Delta G = -ab(l\Delta g - 2\sigma_e) + 2bl\sigma + al(\sigma + \sigma_{gs} - \sigma_{ms})$	$\Delta G = -ab(l\Delta g - 2\sigma_e) + (a + b)l(\sigma + \sigma_{gs} + \sigma_{ms})$
Dimensions critiques du germe	$a^* = \frac{4\sigma}{\Delta g}$ $l^* = \frac{4\sigma_e}{\Delta g}$	$a^* = \frac{4\sigma}{\Delta g}$ $l^* = \frac{4\sigma_e}{\Delta g}$ $b^* = \frac{2(\sigma + \sigma_{gs} - \sigma_{ms})}{\Delta g}$	$a^* = b^* = \frac{2(\sigma + \sigma_{gs} - \sigma_{ms})}{\Delta g}$ $l^* = \frac{4\sigma_e}{\Delta g}$
Variation d'enthalpie libre critique	$\Delta G^* = \frac{32\sigma^2\sigma_e}{(\Delta g)^2}$	$\Delta G^* = \frac{16\sigma\sigma_e(\sigma + \sigma_{gs} - \sigma_{ms})}{(\Delta g)^2}$	$\Delta G^* = \frac{8\sigma_e(\sigma + \sigma_{gs} - \sigma_{ms})^2}{(\Delta g)^2}$

### 2.1.2. Croissance

La théorie de croissance proposée par Hoffman-Lauritzen[9][16] repose sur le fait que celle-ci est réalisée par les faces latérales du germe. Un germe vient se déposer par germination secondaire sur un substrat plan formé par le polymère déjà cristallisé, appelé substrat cohérent. Ce germe secondaire vient créer deux recoins dans lesquels pourront se fixer deux germes tertiaires. La croissance des lamelles cristallines dépend du degré de surfusion selon trois régimes (Figure I- 10) :

- Régime I : Pour une faible surfusion, lorsqu'un germe secondaire est formé, des germes tertiaires vont s'accoler pour remplir entièrement la couche avant le dépôt d'un nouveau germe secondaire.
- Régime II : Pour une surfusion intermédiaire, il y a compétition entre le dépôt de germes secondaires et la complétion de la couche par des germes tertiaires.
- Régime III : Pour une forte surfusion, la germination secondaire devient majoritaire devant le remplissage des couches.

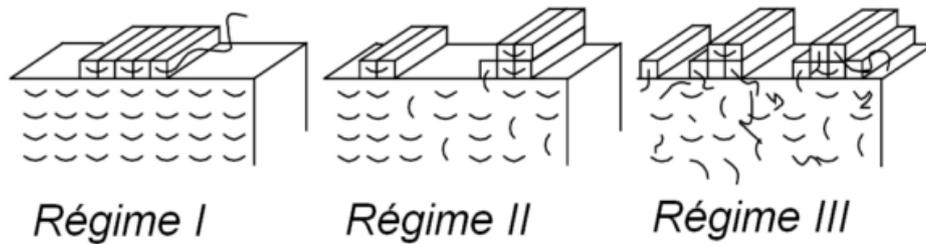


Figure I- 10 Régimes de croissance [13][17]

A partir de cette théorie, la vitesse de croissance des lamelles cristallines, notée  $G$ , en fonction de la température:

$$G = G_0 \exp\left(-\frac{K_g}{T(T_f^0 - T)}\right) \exp\left(-\frac{U^*}{R(T - T_\infty)}\right) \quad \text{Eq. (I.5)}$$

La composante  $\exp\left(-\frac{K_g}{T(T_f^0 - T)}\right)$  décrit la croissance des lamelles cristallines par rapport au degré de surfusion et à la température du polymère. Le terme  $K_g$  (Eq.( I.6))est fonction des tensions de surface et dépend du régime de croissance ( $Y = 4$  pour les régimes I et III et  $Y = 2$  pour le régime II).

$$K_g = \frac{Y b_0 \sigma \sigma_e T_f^0}{k_b \Delta h_f} \quad \text{Eq. (I.6)}$$

Avec :  $b_0$  l'épaisseur d'une couche de germes  
 $k_b$  la constante de Boltzmann

La composante  $\exp\left(-\frac{U^*}{R(T - T_\infty)}\right)$  décrit l'aptitude des chaînes à se mouvoir dans le fondu, dans laquelle  $U^*$  est l'énergie d'activation du mouvement et  $R$  la constante des gaz parfaits. La température  $T_\infty$  représente la température à partir de laquelle tout mouvement est rendu impossible. On pose généralement :

$$T_\infty = T_g - 30 \quad \text{Eq. (I.7)}$$

La courbe vitesse de croissance  $G$  en fonction de la température présente un maximum. Lorsque le degré de surfusion est faible ( $T \rightarrow T_f^0$ ), la vitesse de croissance est très lente car le dépôt de germes sur le substrat est défavorisé thermodynamiquement. Alors que pour une forte surfusion ( $T \rightarrow T_\infty$ ), la diffusion des chaînes est fortement entravée par la faible température puis par l'état vitreux ce qui fait tendre la vitesse de croissance vers zéro.

## 2.2. Approche globale

Les modèles de cinétique globaux permettent de prédire l'évolution de la cristallinité relative du polymère en fonction du temps. L'élaboration des modèles globaux a été réalisée par deux approches: l'une géométrique qui exprime le volume occupé par les entités cristallines et l'autre se basant sur la probabilité qu'un point du milieu soit transformé. L'approche probabiliste est issue de la théorie de Kolmogorov[18] développée dans le cas des métaux, décrite notamment par Zinet[4] et Karpp-Pfordt[13].

$$\alpha(t) = 1 - \exp \left[ -\frac{4\pi}{3} \int_0^t \dot{N}(t') \left( \int_{t'}^t G(u) du \right) dt' \right] \quad \text{Eq. (I.8)}$$

Avec :  $\dot{N}$  le nombre de germes activés au cours du temps  
 $G$  la vitesse de croissance des entités cristallines.

Bien que ces approches soient différentes du point de vue mathématique, les hypothèses et résultats sont identiques [19]. La théorie géométrique d'Avrami [20]–[22] est ainsi équivalente à la théorie probabiliste d'Evans [23].

### 2.2.1. Théorie d'Avrami

Les modèles cinétiques les plus communément utilisés sont issus de la théorie générale d'Avrami, qui notons-le utilise un formalisme général non cantonné uniquement à la cristallisation isotherme. Ils reposent sur les principales hypothèses suivantes [2]:

- Les germes sont répartis uniformément dans l'échantillon,
- La croissance d'une entité cristalline démarre instantanément après l'activation d'un germe,
- Les germes potentiels ne peuvent disparaître que s'ils sont activés ou absorbés par une entité cristalline,
- L'échantillon est isochore durant la transformation,
- La géométrie des entités semi-cristallines est imposée : sphère, disque ou bâtonnet.

Dans le cas de la cristallisation isotherme, le modèle d'Avrami [20]–[22] fait l'hypothèse supplémentaire que la fréquence d'activation des germes et la vitesse de croissance sont constantes.

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-K_{Av} t^n) \quad \text{Eq. (I.9)}$$

Où  $K_{Av}(T)$  est le coefficient d'Avrami, caractérisant l'aptitude du polymère à cristalliser. L'exposant d'Avrami  $n$  dépend de la géométrie des structures cristallines et du type de germination (Tableau I-2). La germination est dite sporadique lorsque les germes potentiels sont activés tout au long de la cristallisation. Au contraire, une germination est dite instantanée, quand tous les germes sont activés dès le début de la cristallisation.

Tableau I- 2 Valeurs de l'exposant d'Avrami pour différentes géométries et types de germination

Forme des entités	Germination sporadique	Germination instantanée
Sphères	4	3
Disques	3	2
Bâtonnets	2	1

Il est possible de relier le coefficient d'Avrami à la théorie de Hoffman-Lauritzen :

- Dans le cas d'une germination instantanée de germes sphériques en fonction du nombre de germes activés  $N_0$  et de la vitesse de croissance  $G$ :

$$K_{Av} = \frac{4}{3} \pi N_0 G^3 \quad \text{Eq. (I.10)}$$

- Dans le cas d'une nucléation homogène, sporadique de germes sphériques en fonction de la vitesse de nucléation  $\dot{N}$ :

$$K_{Av} = \frac{\pi \dot{N} G^3}{3} \quad \text{Eq. (I.11)}$$

Pour un refroidissement à vitesse constante, le modèle d'Avrami est étendu par Ozawa [24] s'appuyant sur l'hypothèse isocinétique. La fréquence d'activation des germes potentiels  $\dot{N}$  et la vitesse de croissance des entités cristallines  $G$  dépendent uniquement de la température de telle sorte que le rapport  $\frac{G(T)}{\dot{N}(T)}$  soit constant.

$$\alpha(t) = 1 - \exp\left(-\frac{K_{Oz}(T)}{V^n}\right) \quad \text{Eq. (I.12)}$$

Où  $V$  est la vitesse de refroidissement en  $[K/s]$

Le coefficient  $K_{Oz}(T)$  peut être relié à la fonction cinétique d'Avrami par la formule suivante :

$$K_{Av} = \left( -\frac{d\left(K_{Oz}^{\frac{1}{n}}(T)\right)}{dT} \right)^n \quad \text{Eq. (I.13)}$$

Quelques années plus tard, Nakamura [25][26] étend finalement le modèle d'Avrami à un refroidissement à une vitesse quelconque, tout en conservant l'hypothèse isocinétique entre la fréquence d'activation  $\dot{N}$  et la vitesse de croissance  $G$ .

$$\alpha(t) = 1 - \exp\left(-\left[\int_0^t K_{Nak}(T(t)) dt\right]^n\right) \quad \text{Eq. (I.14)}$$

La fonction cinétique de Nakamura est reliée celle d'Avrami par l'expression suivante :

$$K_{Nak} = K_{Av}^{1/n} \quad \text{Eq. (I.15)}$$

La forme différentielle de l'équation de Nakamura, donnée par Patel [27], est plus adaptée que la forme intégrale à la résolution numérique:

$$\frac{d\alpha}{dt} = n K_{Nak}(T) (1 - \alpha) \left[ \ln\left(\frac{1}{1 - \alpha}\right) \right]^{(n-1)/n} \quad \text{Eq. (I.16)}$$

### 2.2.2. Limites de ces modèles

Dans la pratique, le coefficient d'Avrami est rarement entier, car certaines hypothèses ne sont pas toujours valables pendant la transformation:

- L'homogénéité de la répartition des germes n'est pas toujours vérifiée. En effet Les germes apparaissent préférentiellement par germination hétérogène. On entend par là une nucléation préférentielle par exemple sur une fibre, rendant la répartition localisée et donc non-homogène dans le polymère.
- La germination est dite intermédiaire, c'est à dire entre instantanée et sporadique.
- L'existence d'un temps d'induction
- La vitesse de croissance des entités cristallines peut ne pas être constante pendant toute la cristallisation. Les défauts de chaînes étant rejetés au fur et à mesure dans le fondu, la fin de la cristallisation peut être ralentie.
- L'hypothèse isocinétique peut ne pas être vérifiée.
- L'hypothèse d'un échantillon isochore est invalidée par différence de densité entre les phases amorphe et semi-cristalline.
- L'existence de la cristallisation secondaire qui se caractérise par une augmentation ultérieure de la cristallinité du matériau par épaissement des lamelles ou par la cristallisation partielle des zones amorphes situées entre les lamelles.

Devant ce constat, de nouveaux modèles ont vu le jour pour tenir compte des différentes hypothèses invalidées.

Dans le cas isotherme, le modèle de Tobin [28]–[30] a été développé dans le but de mieux tenir compte des interactions et du phénomène d'empiètement entre sphérolites voisins. Contrairement à Avrami qui présente une relation exponentielle entre la fraction volumique étendue<sup>1</sup> et la fraction volumique réelle.

$$\frac{X(t)}{1 - X(t)} = Kt^n \quad \text{Eq. (I.17)}$$

Pour de faibles valeurs de cristallinité relative, l'équation de Tobin est équivalente à celle d'Avrami. Mais pour les temps longs, la cristallinité relative augmente plus lentement. Cependant les fondements théoriques de ce modèle sont critiqués par Piorkowska *et al.*[19]. Notamment l'un des principaux problèmes est que la croissance dans la partie non transformée est basée sur l'instant initial et non sur la zone transformée à l'instant t.

Hillier[31] présente l'évolution de la cristallinité relative en fonction de deux mécanismes simultanés. Le premier, correspondant à la cristallisation du polymère, est représenté par la fonction classique d'Avrami. Et le second, pour la cristallisation secondaire, est composé d'une convolution de la fonction d'Avrami par une exponentielle décroissante.

$$\alpha_{tot} = \alpha_1(t) + \alpha_{2m}K_2 \int_0^t (1 - \exp(-K_1\theta^n))(\exp(-K_2(t - \theta))) d\theta \quad \text{Eq. (I.18)}$$

Où  $\alpha_1(t) = \alpha_{1m}(1 - \exp(-K_1t^n))$

Velisaris et Seferis[32], quant à eux, modélisent la cristallisation primaire et secondaire comme la somme de deux fonctions d'Avrami. Ce modèle a notamment été utilisé dans le cas du PEEK. Nous verrons par ailleurs que ce modèle peut être critiqué du point de vue physique.

---

<sup>1</sup> Le volume étendu est le volume total que pourrait atteindre les sphérolites en croissance sans interaction avec les sphérolites voisins, c'est à dire sans le phénomène d'empiètement.

$$\alpha(t) = w_1(1 - \exp(-K_{av_1}(T).t^{n_1})) + (1 - w_1) * (1 - \exp(-K_{av_2}(T).t^{n_2})) \quad \text{Eq. (I.19)}$$

D'autres modèles sont issus de la modification ou de la combinaison de modèles préexistants. A titre d'exemple le modèle de Cruz-Pinto *et al.*[33] rassemble les modèles de Tobin et d'Hillier, pour décrire dans la cristallisation isotherme à l'aide de cinq paramètres.

Pour la cristallisation anisotherme, le lecteur pourra se référer à l'article de Di-Lorenzo [34] rassemblant de nombreux modèles ainsi que des données sur la cristallisation des polyoléfines, polyéthers, polyesters, polyamides et polycétones.

Dietz[35] propose de tenir compte de la cristallisation secondaire en ajoutant un terme supplémentaire de la forme  $\exp\left(\frac{-\gamma\alpha}{1-\alpha}\right)$  dans l'équation d'Avrami pour ralentir la fin de la cristallisation. Celui-ci comporte le paramètre  $\gamma$  compris entre 0 et 1.

Phillips et Månson [36] ont choisi de prendre en compte les germinations hétérogène et homogène. Leur modèle comporte neuf paramètres et est issu de l'extension aux cas anisothermes du modèle de Tobin. A la manière de Cruz-Pinto [37], Phillips et Månson ont voulu implémenter la cristallisation secondaire dans leur modèle. Cependant ils ont fait le choix de la négliger par la suite devant le nombre trop importants (18) de paramètres à déterminer expérimentalement pour que le modèle soit applicable facilement.

Giboz[10] propose un modèle présentant la cristallisation comme la combinaison simultanée de la cristallisation primaire et secondaire. La cristallisation primaire est obtenue à partir de Tobin dans les cas anisothermes. L'épaississement des lamelles est calculé en fonction de l'avancement de la cristallisation primaire et du temps.

Finalement, à partir de différents modèles, les courbes expérimentales peuvent être bien décrites, cependant cela implique souvent la détermination d'un nombre important de paramètres. Bien qu'incomplet sur certains points, un modèle comme celui de Nakamura possède l'avantage de pouvoir modéliser la cristallisation anisotherme seulement à partir d'essais isothermes (Eq. I.15).

### 2.2.3. Approche différentielle

Les modèles utilisant une formulation différentielle ont l'avantage de pouvoir être plus aisément implémentés dans les codes de calculs. Les plus connus sont le modèle de Schneider [38] et celui de Haudin et Chenot [39]. Ces modèles peuvent être étendus pour des cristallisations sous cisaillement, par exemple par Zinet [4] pour le premier ou par Haudin [40] pour le second.

#### 2.2.3.1. Equations de Schneider

Schneider [38] présente la modélisation de la cristallisation non-isotherme prenant en compte la germination et la croissance sous la forme d'un système d'équations différentielles du premier ordre en utilisant le modèle d'empiétement d'Avrami-Evans. Il est à noter que la germination doit être instantanée.

$$\begin{aligned}
 \dot{\phi}_3(t) &= 8\pi \frac{d\tilde{N}}{dt} \text{ avec } \phi_3 = 8\pi\tilde{N} \\
 \dot{\phi}_2(t) &= G(t)\phi_3(t) \text{ avec } \phi_2 = 4\pi R_e \\
 \dot{\phi}_1(t) &= G(t)\phi_2(t) \text{ avec } \phi_1 = S_e \\
 \dot{\phi}_0(t) &= G(t)\phi_1(t) \text{ avec } \phi_0 = V_e
 \end{aligned}
 \tag{Eq. (I.20)}$$

Avec :  $\tilde{N}$  le nombre de germe activé dans le volume étendu. Dans le cas d'une germination instantanée :  $\tilde{N} = N_0$   
 $V_e$  le volume étendu par unité de volume, correspondant au volume que pourrait atteindre les sphérolites sans empiétement  
 $S_e$  la surface étendue des sphérolites par unité de volume  
 $R_e$  la somme des rayons étendus.

La relation entre la fraction volumique étendue et la fraction volumique réelle est donnée dans le cas d'une répartition uniforme par la relation d'Avrami:

$$\alpha = 1 - \exp(-\phi_0(t))
 \tag{Eq. (I.21)}$$

La vitesse de cristallisation est obtenue à partir de la relation suivante :

$$\dot{\alpha} = G(t)\phi_1(t) \exp(-\phi_0(t)) = G(t)\phi_1(t)(1 - \alpha(t))
 \tag{Eq. (I.22)}$$

### 2.2.3.2. Modèle d'Haudin et Chenot

Le modèle d'Haudin et Chenot[39] permet d'estimer la cinétique de cristallisation à partir de trois paramètres : la densité initiale de germes potentiels  $N_0$ , la fréquence d'activation  $q$  et la vitesse de croissance  $G$ .

$$\begin{aligned}
 \frac{dN}{dt} &= -N \left( q + \frac{1}{1-\alpha} \frac{d\alpha}{dt} \right) + (1-\alpha) \frac{dN_0(T)}{dT} \frac{dT}{dt} \\
 \frac{d\alpha}{dt} &= 4\pi(1-\alpha)G(F^2\tilde{N}_a - 2FP + Q) \\
 \frac{dN_a}{dt} &= q(t)N(t) & \frac{dP}{dt} &= F \frac{d\tilde{N}_a}{dt} \\
 \frac{d\tilde{N}_a}{dt} &= \frac{q(t)N(t)}{1-\alpha} & \frac{dQ}{dt} &= F^2 \frac{d\tilde{N}_a}{dt} \\
 \frac{dF}{dt} &= G(t)
 \end{aligned}
 \tag{Eq. (I.23)}$$

Avec comme valeur initiale à  $t = 0$ :  $N(0) = N_0(T_0)$   
 $\alpha(0) = N_a(0) = \tilde{N}_a(0) = F(0) = P(0) = Q(0) = 0$

Les variables  $N$ ,  $N_a$  et  $\tilde{N}_a$  correspondent respectivement aux densités de germes potentiels, de germes activés et de germes activés dans le volume étendu. Les fonctions  $F$ ,  $P$  et  $Q$  permettent d'avoir un système composé d'équations différentielles ordinaires du premier ordre.

### 2.3. Influence de la pression sur la cristallisation

Lors de l'injection d'une pièce thermoplastique, une phase de compactage est réalisée pour compenser les retraits. Le polymère cristallisera donc sous pression, d'où la nécessité d'étudier son influence. Toutes les études citées dans les paragraphes qui suivent ont montré que la température de début de cristallisation augmente avec la pression. Cet effet est bien visible notamment sur les diagrammes PvT réalisés en refroidissement isobare.

La Figure I- 11 présente schématiquement l'évolution des enthalpies libres de la phase amorphe pour deux pressions et de l'enthalpie libre du cristal prise pour simplifier indépendante de la pression. Le croisement entre les enthalpies libres de la phase amorphe et du cristal correspond à la température de fusion thermodynamique. Quand la pression augmente, la limitation du volume libre entraîne une diminution de l'entropie de la phase amorphe et par conséquent une augmentation de son enthalpie libre. Ainsi la température de fusion thermodynamique est décalée vers de plus hautes températures avec la pression.

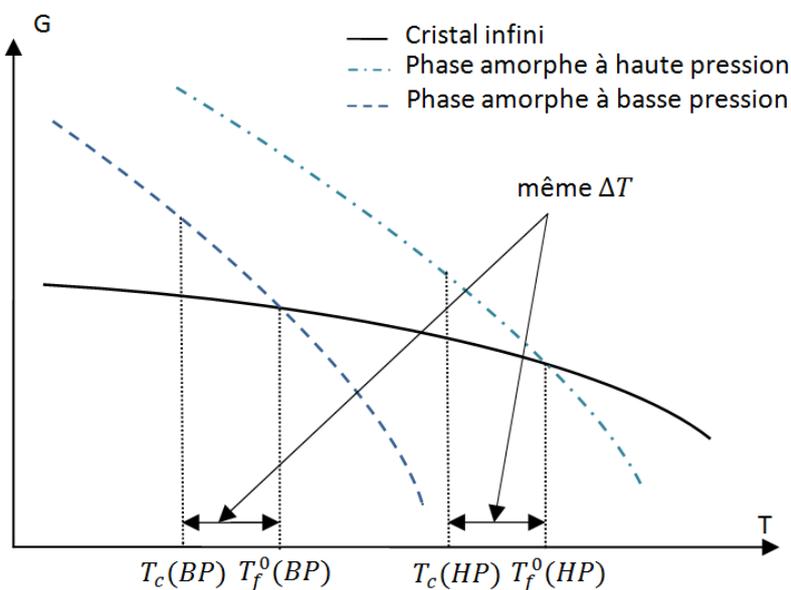


Figure I- 11 Schéma de l'évolution de l'enthalpie libre avec la pression, lors d'un refroidissement à même vitesse

Koscher *et al.* [41] proposent de modéliser la dépendance de la température de fusion thermodynamique  $T_f^0$  à la pression par un polynôme d'ordre 2. Les coefficients sont obtenus en faisant l'hypothèse que celle-ci possède la même dépendance que la température d'onset de cristallisation.

$$T_f^0(P) = T_{m,Patm}^0 + a_p P + b_p P^2 \quad \text{Eq. (I.24)}$$

Dans le cas isotherme, pour une même température, l'augmentation de la pression entraîne une augmentation du degré de surfusion ( $\Delta T = T_f^0 - T_c$ ). Ainsi le temps de demi-cristallisation sera plus court avec la pression [42] et par conséquent la fonction d'Avrami  $K_{Av}$  est supérieure (Figure I- 12). Du point de vue morphologique, l'augmentation de la pression peut entraîner une diminution de la taille des lamelles cristallines. De plus, pour des polymères comme le PP, l'agencement de la maille cristalline peut changer d'une maille monoclinique dite phase  $\alpha$  pour une cristallisation basse pression à une maille orthorhombique (phase  $\gamma$ ) sous pression[43].

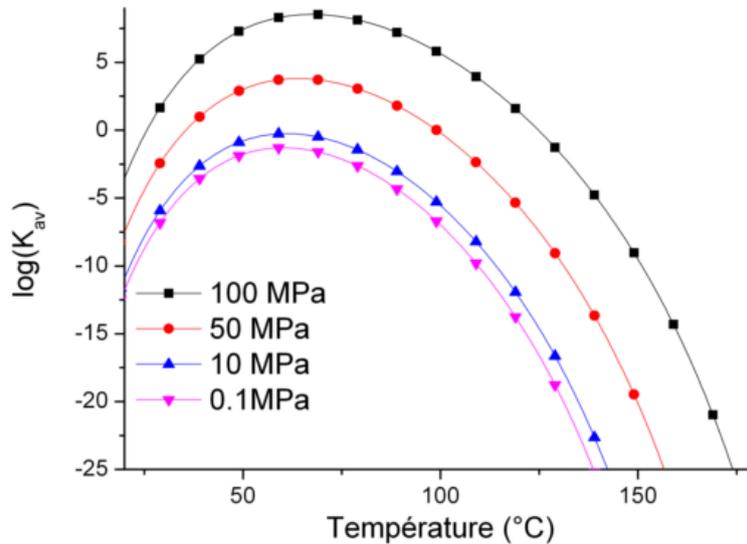


Figure I- 12 Evolution de la fonction d'Avrami pour un germination 3D instantanée en fonction de la pression et de la température du PP HV252[44]

De la même façon pour des cristallisations isothermes, la température de début de cristallisation augmente avec la pression à cause de l'augmentation de la température de fusion thermodynamique. Won *et al.* [45] montrent, dans le cas d'un PA66, que le degré de surfusion est indépendant de la pression. Cela est visible par l'écart constant entre les différentes températures de cristallisation en fonction de la pression (Figure I- 12). Dans un deuxième article Won *et al.* [46] observent que pour une même vitesse de refroidissement, les tailles des sphérolites sont identiques pour différentes pressions. Ils expliquent que la morphologie cristalline est principalement contrôlée par le degré de surfusion. Ceci est confirmé par Angelloz *et al.* [47] dans le cas d'un iPP.

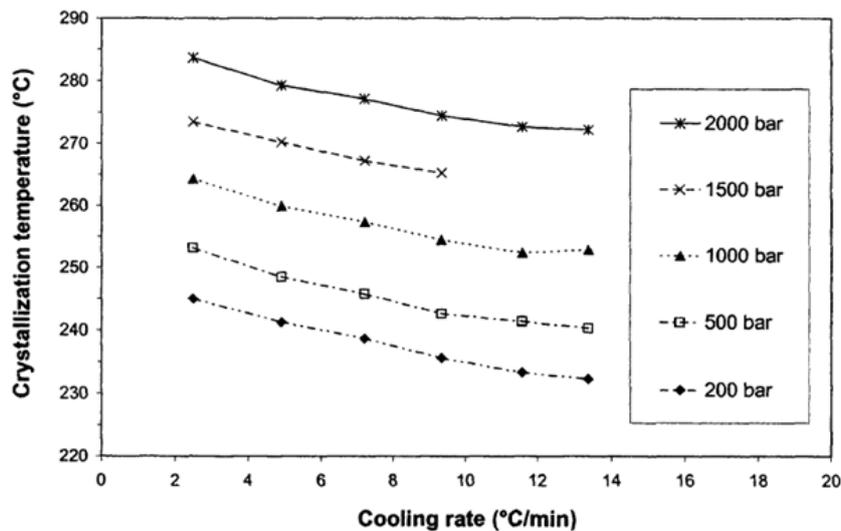


Figure I- 13 Evolution de la température de cristallisation en fonction de la vitesse de refroidissement et de la pression du PA66[45]

## 2.4. Influence du cisaillement sur la cristallisation

Lors de leurs mises en œuvre, les thermoplastiques cristallisent sous différentes contraintes, par exemple dans l'injection celles-ci sont l'élongation, le cisaillement et la pression. Les études du cisaillement les plus courantes sont réalisées à partir de rhéomètre, par platine chauffante couplée à des mesures optiques ou par des techniques de diffusion des rayons X.

Deux principales méthodologies sont réalisées pour étudier le cisaillement. Certains auteurs choisissent un pré-cisaillement de courte durée et une cristallisation majoritairement en condition statique [48][13][49] tandis que d'autres optent pour un cisaillement pendant toute la durée de la cristallisation [50][51][52]. Dans les deux cas, les études ont révélé une accélération de la cristallisation lorsque le polymère est cisailé.

Koscher [1] montre, à partir de différentes méthodes de mesure, que les cisaillement faibles n'influencent que peu la cinétique de cristallisation (Figure I- 14). Il existe une contrainte seuil au-delà de laquelle le cisaillement accélère significativement la cristallisation. D'autre part, un maximum de la cinétique apparaît pour de forts taux de cisaillement [53][54].

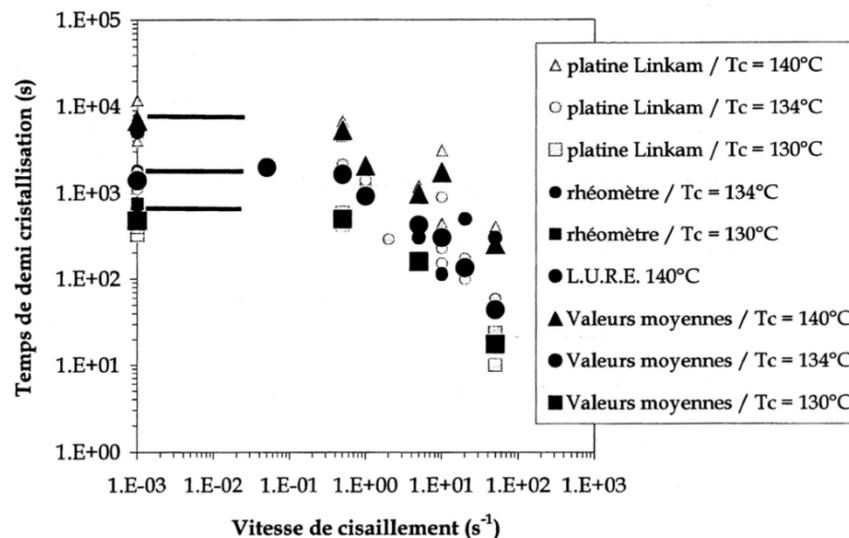


Figure I- 14 Influence de taux de cisaillement pendant un pré-cisaillement de 10 secondes sur le temps de demi-cristallisation pour un iPP[1]

De nombreuses observations microscopiques soulignent une augmentation du nombre de germes activés avec le cisaillement. Il s'agit de la raison principale de l'accélération de la cristallisation, reprise notamment dans les modèles de Koscher[1] et de Zinet[4]. De plus, la localisation des germes est affectée par le cisaillement. Pour des taux de cisaillement importants, des colonnes de germes se forment dans la direction de l'écoulement[48].

Contrairement à l'augmentation de la nucléation qui est systématiquement observée, l'effet du cisaillement sur la croissance est discuté. Les expériences de Koscher [1] sur du PP, présentée sur la Figure I- 15, montrent que la vitesse de croissance des sphérolites reste constante contrairement à Monasse [50] dans le cas d'un PE et Coccorullo [51] pour un PP. De plus, Monasse observe que la croissance est anisotrope selon les directions principales du dispositif de cisaillement de sa platine chauffante (Figure I- 16). La différence entre ces deux constats peut s'expliquer par le fait que les cisaillements appliqués par Monasse et Coccorullo ont lieu pendant toute la durée de la

crystallisation. A contrario, pour Koscher le cisaillement est appliqué pendant un temps court devant le temps de cristallisation (10 secondes pour des taux de cisaillement inférieurs à  $20 \text{ s}^{-1}$ ). Les chaînes du PP ont retrouvé un état relaxé avant la mesure par microscopie. Néanmoins le temps de relaxation après un pré-cisaillement peut être long, comme le montrent Martins *et al.*[49] où celui-ci dure plusieurs heures après un pré-cisaillement de 20 minutes à  $8.3 \text{ s}^{-1}$ .

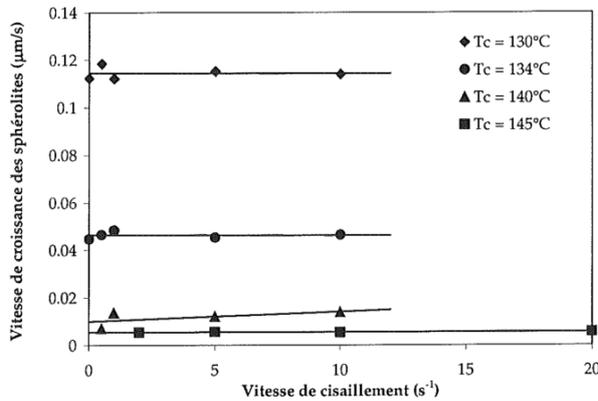


Figure I- 15 Influence du cisaillement sur la croissance d'un PP[1]

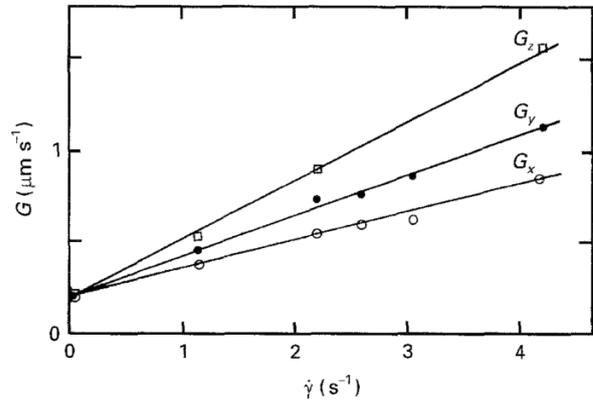


Figure I- 16 Vitesse de croissance anisotropique d'un PE sous cisaillement continu[50]

Les études simultanées de l'effet de la pression et du cisaillement sont rares et requièrent des dispositifs PvT spécifiques tels que le SF-PvT de Watanabe *et al.* [42] ou le PvT « Pirouette » de l'université de Eindhoven[55][56]. En guise d'exemple, Van Erp *et al.*[57] présentent pour un iPP l'impact du taux de cisaillement sur la cristallisation au travers de la mesure du volume spécifique. Nous observons bien sur Figure I- 17 d'une part l'augmentation de la température de début de cristallisation pour un cisaillement appliqué pendant 1s à  $180^\circ\text{C}$  et d'autre part l'accélération de la cristallisation pour un cisaillement de 1s à  $150^\circ\text{C}$ .

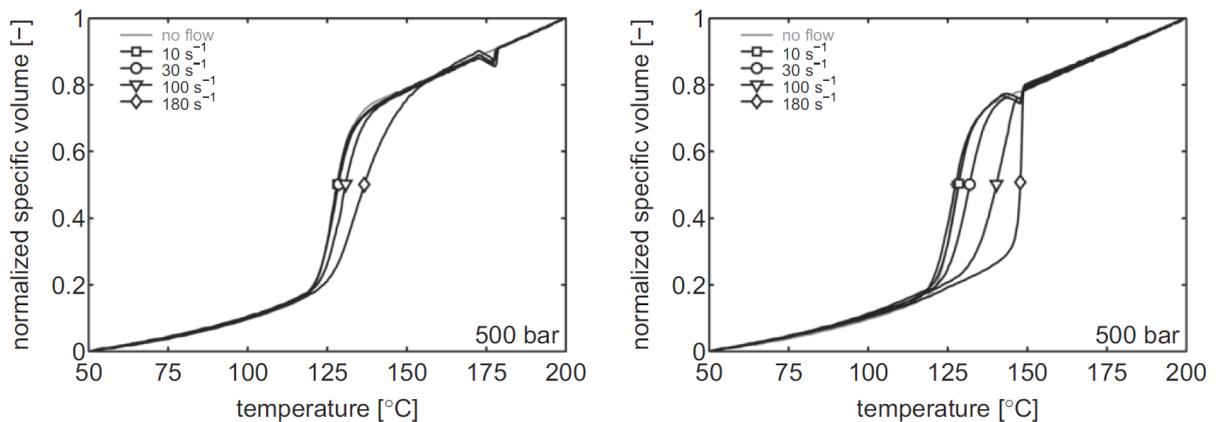


Figure I- 17 Effet du cisaillement sur le volume spécifique normalisé d'un iPP à 60K/min et 50MPa avec une contrainte de cisaillement appliquée pendant 1s à  $180^\circ\text{C}$  (figure à gauche) et à  $150^\circ\text{C}$  (figure à droite)[57]

## 2.5. Mesure de la cinétique de cristallisation à partir d'essais calorimétriques

La cristallisation peut être investiguée par de nombreuses méthodes listées non exhaustivement ci dessous :

- L'observation à l'échelle locale de la nucléation et de la croissance est réalisée par microscopie optique couplée avec une platine chauffante-refroidissante avec possibilité de cisaillement[1][13].

- La morphologie cristalline est étudiée par la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) pour l'étude des lamelles cristallines (de l'ordre de  $10\text{ nm}$ ) et de leurs orientations ou de la diffraction des rayons X aux grands angles (WAXD) pour décrire l'orientation à l'échelle de la maille cristalline (de l'ordre  $0,1\text{ nm}$ ).

- La cinétique globale de cristallisation est classiquement étudiée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) en condition statique, par des rhéomètres en cisaillement ou extension, ou encore sous pression par les dispositifs PvT.

Cette section quant à elle se limitera à la présentation de la calorimétrie différentielle à balayage et au récent développement de nano-calorimètres.

### 2.5.1. Calorimétrie différentielle à balayage

Les calorimètres différentiels à balayage classiques (DSC) utilisent principalement deux technologies: d'une part les DSC à compensation de puissance développées par PerkinElmer et d'autre part les DSC à flux de chaleur développées par DuPont (puis TA Instruments) et Mettler.

Les DSC à compensation de puissance sont composées de deux fours identiques équipés de leurs propres systèmes de chauffage et refroidissement; ainsi que d'instrumentations. L'échantillon est placé dans un creuset souvent en aluminium et la référence comporte un creuset de même masse vide. Une consigne en température est imposée aux deux fours. La régulation est réalisée entre la consigne et la température moyenne entre l'échantillon et la référence  $T_{ech,ref}$ . Quand l'un des fours est plus chaud que l'autre, la puissance de chauffe de celui-ci sera réduite de telle sorte à diminuer l'écart de température entre les deux fours ( $T_{ech} - T_{ref} = 0$ ). Les puissances nécessaires mesurées donnent la réponse du matériau par la différence  $\Delta\phi = \phi_{ech} - \phi_{ref}$  en fonction du temps et la température  $T_{ech,ref}$ .

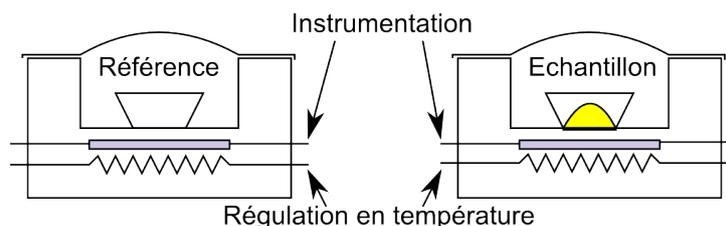


Figure I- 18 Schéma d'une DSC à compensation de puissance

Les DSC à flux de chaleur sont quant à elles composées d'un seul four utilisant le même bloc de chauffage/refroidissement. Le creuset de l'échantillon et celui vide de référence sont positionnés sur des plots instrumentés. La différence de température  $T_{ech} - T_{ref}$  entre l'échantillon et la référence est enregistrée pour un même flux de chaleur. Cette différence est directement proportionnelle au flux traversant l'échantillon.

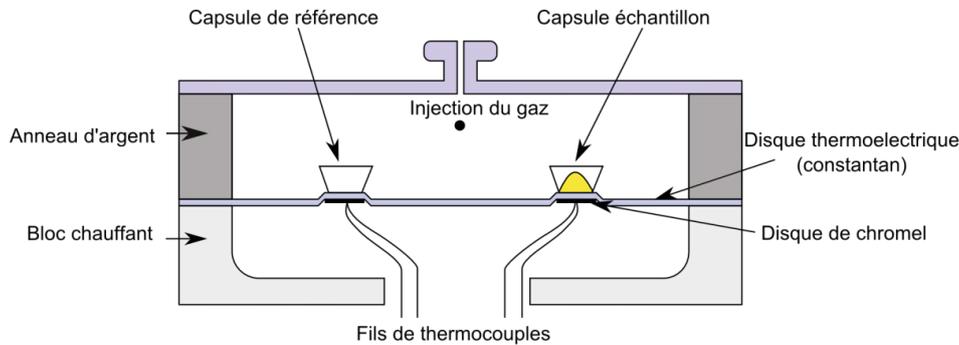


Figure I- 19 Schéma d'une DSC à flux de chaleur

Généralement, ces deux technologies donnent des résultats identiques ou presque. L'avantage d'un DSC à flux est d'avoir des lignes de base plus reproductibles. Les DSC à compensation sont quant à elles plus adaptées aux mesures isothermes, car elles peuvent atteindre plus rapidement la température désirée à cause de la plus faible masse de leurs fours[58]. Cependant la gamme de température exploitable des DSC classiques pour les cristallisations isothermes est restreinte par la vitesse de refroidissement. Celle-ci est principalement limitée par les capacités thermiques de l'échantillon et des composants et par les résistances thermiques de contact four/capsule et capsule/échantillon. En guise d'exemple, Lamberti *et al* [59] montrent que les résultats doivent être corrigés dès que la vitesse est supérieure à 10K/min pour tenir compte du contact.

Devant ce constat, les auteurs ont cherché à diminuer l'inertie thermique en réduisant les masses de l'échantillon et du système. Dans ce sens, les DSC classiques avec des échantillons de quelques mg laissent place tout d'abord à des HyperDSC où les échantillons font entre 0,1 et 1mg comme le présentent Vanden Poel et Mathot [60][61]. Les nanocalorimètres à partir d'échantillons encore plus petits ont été envisagés dès 1964 avec Hager [62] dont le dispositif équipé de capteurs couches minces pouvait refroidir à 500K/s un film de polymère. La première version des Fast Scanning Calorimeters (FSC) est présentée en 2003 par Adamovksy [63], refroidissant un échantillon de quelques centaines voire quelques dizaines de nanogrammes à 10 000K/s. Ce dispositif était composé d'une seule cellule de  $50 \times 100 \mu m^2$  en nitrure de silicium avec une thermopile et un film résistif chauffant. Néanmoins ce calorimètre avait des difficultés à réguler correctement la température lors des transformations. Pour palier ce problème, le FSC développé à la suite par Zhuravlev [64][65] est à compensation de puissance et peut atteindre 100 000 K/s en refroidissement (Figure I- 20).

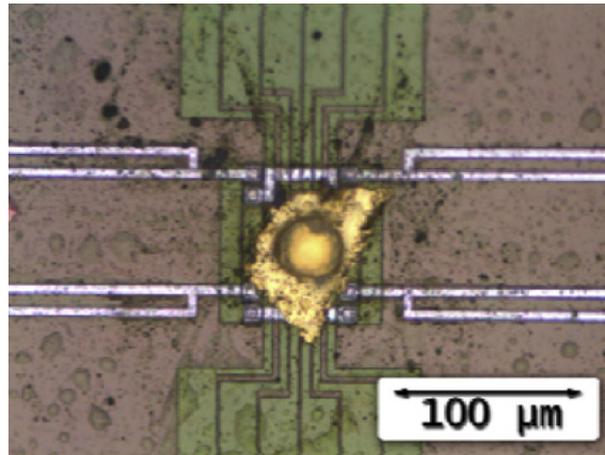


Figure I- 20 Echantillon de 5ng d'un PE à très haute masse molaire sur une feuille d'or permettant d'atteindre un refroidissement 100 000K/s [65]

Finalement les calorimètres permettent de couvrir une importante gamme de vitesse comme illustre la Figure I- 21. Cependant des questions se soulèvent comme la représentativité d'un échantillon de quelques nanogrammes par rapport à une pièce massive. Le confinement du polymère dans un très petit volume entraine-il une modification de la cinétique de cristallisation ? Ces points seront abordés dans le chapitre 3.

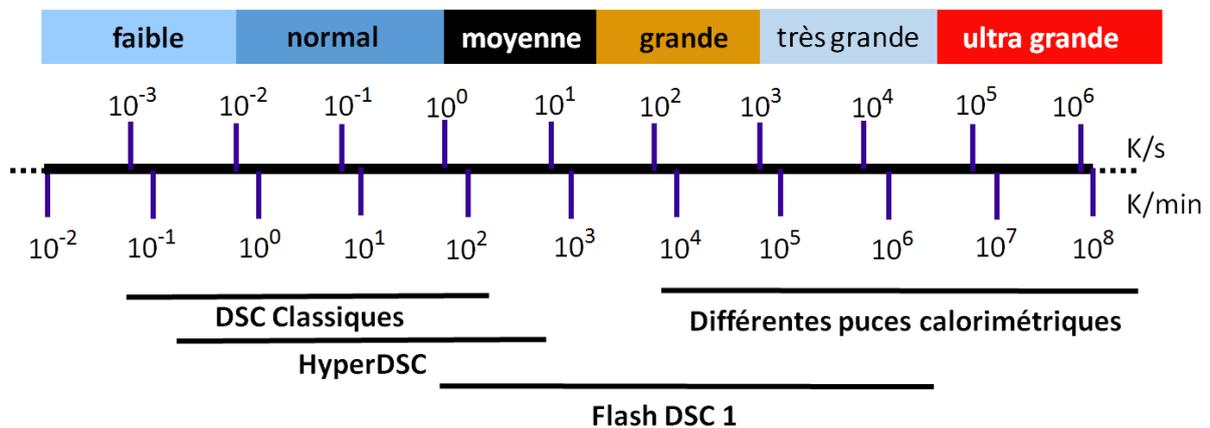


Figure I- 21 Illustration de l'importante gamme de vitesse possible des calorimètres

### 2.5.2. Mesure classique des paramètres cinétiques à partir d'essais calorimétriques

A partir d'essais calorimétriques, la cristallinité relative est obtenue par le rapport entre l'enthalpie dégagée à un instant donné et l'enthalpie totale de cristallisation.

$$\alpha(t) = \frac{\int_0^t h(t)dt}{\Delta H_{tot}} \quad \text{Eq. (I.25)}$$

L'analyse classique de la cristallisation est souvent réalisée en isotherme. Une fois l'échantillon fondu pour effacer son histoire thermique, celui est refroidi rapidement jusqu'au palier de température. Comme nous l'avons abordé dans le paragraphe précédent, la cristallisation ne doit pas commencer avant le palier, d'où la récente utilisation de nanocalorimètres. Les coefficients du modèle d'Avrami  $n$  et  $K_{av}$  sont obtenus à partir du tracé de la droite d'Avrami [66] donné par l'équation suivante :

$$\ln(-\ln(1 - \alpha(t))) = \ln(K_{av}) + n \ln(t) \quad \text{Eq. (I.26)}$$

Il est conseillé de ne pas réaliser l'estimation aux toutes premières valeurs de  $\alpha$  pour éviter les imprécisions induites par la stabilisation de l'équipement et les erreurs sur les faibles quantités de chaleur échangées et de le stopper lorsque la cristallisation secondaire, lorsqu'elle existe, devient prépondérante (non-linéarité de la droite d'Avrami).

Aussi, le coefficient d'Avrami peut être obtenu à l'aide du temps de demi-cristallisation ( $\alpha = 0.5$ ) lorsque l'exposant d'Avrami est connu.

$$K_{av} = \frac{\ln(2)}{t_{1/2}^n} \quad \text{Eq. (I.27)}$$

Dans le cas anisotherme à refroidissement constant, une démarche graphique analogue [67][45] est réalisée pour le modèle d'Ozawa. Pour cela, il est nécessaire d'effectuer plusieurs cristallisations à vitesse constante pour pouvoir tracer  $\ln(-\ln(1 - \alpha(t)))$  en fonction de  $\ln(V)$  correspondant à la forme logarithmique de la formule d'Ozawa:

$$\ln(-\ln(1 - \alpha(t))) = \ln(K_{Oz}) - n \ln(V) \quad \text{Eq. (I.28)}$$

De la même manière, il est nécessaire de réaliser l'estimation de ces paramètres avant que la cristallisation secondaire ne devienne prépondérante.

Sans rentrer dans les détails des autres modèles cinétiques globaux, leurs différents paramètres sont soit calculés par méthode graphique ou soit estimés par des algorithmes de minimisation. Il est aussi intéressant d'observer que des auteurs comme De Santis [68] arrivent à estimer la nucléation et la croissance à partir d'essais DSC. Cette méthode consiste à réaliser une cristallisation en deux paliers : un pour la nucléation à une température  $T_i$  et un pour la croissance à une température  $T_{i+1}$  (avec  $T_{i+1} > T_i$ ). Habituellement ces mesures sont réalisées par microscopie optique avec une platine chauffante-refroidissante.

Il est d'ailleurs intéressant d'observer les méthodes développées sur les platines de laboratoire pour atteindre des vitesses de refroidissement plus élevées que leurs homologues commerciales limitées à quelques dizaines de K/min. Une première méthode consiste à contrôler le refroidissement à l'aide d'un fluide dont la température et le débit sont régulés. Un refroidissement à l'azote gazeux est utilisé par Supaphol et Sqruiell [69] qui atteint 2500K/min pour un échantillon de 150 $\mu$ m et. Krumme [70] dont le dispositif refroidissant à 1000K/min est couplé avec de l'analyse d'image. Märtson *et al.* [71] présentent un dispositif associé à un microscope allant jusqu'à 1000K/s avec un liquide de refroidissement impactant directement le substrat de verre. L'autre méthode est d'imposer une trempe et de mesurer la température par un thermocouple positionné au sein du film de polymère. Brucato *et al.* [72] présentent un dispositif où l'échantillon est trempé à l'aide d'un spray air/eau alors que la température est enregistrée en même temps que la variation d'intensité lumineuse. Les

interactions entre le faisceau lumineux et le polymère permettent d'obtenir l'évolution de la cristallinité relative par le modèle de Lamberti *et al.* [73]. Récemment, Boyer *et al.* [74] ont développé une platine contrôlée par un mélange air chaud/air froid permettant de refroidir entre 300 et 2000K/min. Il est alors possible de mesurer la vitesse de croissance, la densité de nucléation et d'estimer les paramètres de l'équation d'Hoffman-Lauritzen sur une grande gamme de température [75]. Il faut aussi souligner la seconde platine de Boyer *et al.* [76] nommée « Cristapress » qui est la seule platine chauffante-refroidissante où une pression de 200 MPa peut être appliquée.

### 3. Propriétés thermo-physiques des polymères semi-cristallins

#### 3.1. Volume spécifique et diagramme PvT

Lors de la mise en forme de pièces thermoplastiques, la connaissance des retraits est primordiale pour obtenir une pièce de qualité aux dimensions attendues. Dans le but de maîtriser ce phénomène, la simulation requiert de connaître précisément les diagrammes PvT du polymère, qui donne l'évolution du volume spécifique en fonction de la pression et de la température.

##### 3.1.1. Modèles semi-empiriques

Devant l'utilité d'avoir une équation d'état pour les polymères, de nombreux auteurs se sont attachés à réaliser des modèles théoriques. Cependant comme le présentent Le Bot[77] et Le Neindre[78], ces études théoriques sont satisfaisantes dans des cas favorables (phase amorphe ou cristal pur) et se trouvent rapidement limitées avec la transition amorphe-semi-cristallins.

Face à la difficulté d'estimer facilement les paramètres des modèles théoriques, les modèles semi-empiriques ont été développés et sont couramment utilisés pour décrire les diagrammes PvT. Ces modèles comportent deux domaines pour tenir compte des états amorphe et semi-cristallin. Néanmoins pour certains modèles, le retrait de cristallisation est directement ajusté sur la mesure et par conséquent de ses conditions de réalisation. C'est pourquoi, d'autres auteurs préfèrent utiliser une loi des mélanges dont l'avancement de la cristallisation est donné par un modèle cinétique.

##### 3.1.1.1. Modèle de Tait

L'équation originelle de Tait[79][80] présente l'évolution du volumique spécifique du liquide en fonction de deux paramètres  $A$  et  $\pi$  à estimer :

$$\frac{v_0 - v}{pv_0} = \frac{A}{\pi + p} \quad \text{Eq. (1.29)}$$

Cette équation fut alors modifiée par Tammann [81] pour obtenir la forme connue suivante :

$$v = v_0(T) \left[ 1 - C \ln \left( 1 + \frac{P}{B(T)} \right) \right] \quad \text{Eq. (1.30)}$$

Où  $v_0(T)$  correspond au volume spécifique à pression atmosphérique en fonction de la température,  $B(T)$  une fonction de la température,  $C$  une constante considérée universelle prise à 0,0894 et  $P$  la pression.

Alors qu'initialement l'équation de Tait décrit l'état liquide, Hieber [82] montre qu'il est possible de représenter le diagramme PvT d'un matériau amorphe à l'aide de 10 paramètres, en considérant une évolution linéaire de la température de transition vitreuse avec la pression.

$$\begin{aligned}
 T^* &= b_5 + b_6 P \\
 v_0(T) &= \begin{cases} b_{1s} + b_{2s}(T - b_5) & \text{si } T < T^* \\ b_{1l} + b_{2l}(T - b_5) & \text{si } T > T^* \end{cases} \\
 B(T) &= \begin{cases} b_{3s} \exp(-b_{4s}(T - b_5)) & \text{si } T < T^* \\ b_{3l} \exp(-b_{4l}(T - b_5)) & \text{si } T > T^* \end{cases}
 \end{aligned} \tag{I.31}$$

Par la suite, ce modèle a été appliqué empiriquement pour décrire le diagramme PvT de polymères semi-cristallins en considérant la température de cristallisation comme température de transition  $T^*$ . Il est d'ailleurs important de voir que cette description ne tient pas compte d'une éventuelle influence de la vitesse de refroidissement sur la température de transition.

### 3.1.1.2. **Modèle IKV (Spencer et Gilmore modifié)**

Le modèle de Spencer et Gilmore[83] est basé sur l'équation de Van der Waals et permet d'obtenir le volume spécifique de la phase amorphe. Il est néanmoins mal adapté pour les semi-cristallins à cause de la discontinuité de la cristallisation. Il est fonction de la pression interne  $\pi$ , du volume spécifique au zéro absolu  $\omega$  et de la constante des gaz parfaits R.

$$(P + \pi)(V - \omega) = RT \tag{I.32}$$

Le modèle IKV, utilisé notamment par Le Bot[77] et Luyé[84], est une adaptation du modèle de Spencer et Gilmore composé de deux domaines. Ceux-ci sont séparés par une température de transition (transition vitreuse ou cristallisation) ayant une évolution linéaire en fonction de la pression.

$$T^* = b_5 + b_6 P \tag{I.33}$$

Si la température est inférieure à la température de transition, alors le volume spécifique comporte un terme exponentiel au voisinage de celle-ci.

$$v = \frac{a_1}{a_4 + P} + \frac{a_2 T}{a_3 + P} + a_5 e^{a_6 T - a_7 P} \quad \text{si } T < T^* \tag{I.34}$$

Si la température est supérieure à la température la transition, le volume spécifique est de la forme suivante :

$$v = \frac{b_1}{b_4 + P} + \frac{b_2 T}{b_3 + P} \quad \text{si } T > T^* \tag{I.35}$$

### 3.1.1.3. **Modèle linéaire**

Un modèle linéaire du volume spécifique avec la température a été proposé par Luyé[85] lorsque la température est supérieure à la température de transition vitreuse. Le volume spécifique de la phase amorphe et de la phase semi-cristalline sont alors de la forme :

$$\begin{aligned}
 v_a &= A_1(P) + A_2(P)T \\
 v_{sc} &= A_3(P) + A_4(P)T
 \end{aligned} \tag{I.36}$$

Lors de la cristallisation, le volume spécifique est alors modélisé par une loi des mélanges, fonction de la cristallinité relative  $\alpha$ .

$$v = \alpha v_{sc} + (1 - \alpha)v_a \quad \text{Eq. (I.37)}$$

### 3.1.2. Appareils de mesures

Actuellement, il existe principalement deux technologies d'appareil capable d'obtenir les diagrammes PvT : Ceux où la pression est appliquée sur le polymère par un piston et ceux où celle-ci est transmise par un fluide.

Cependant il est intéressant de noter que certains auteurs[86] ont cherché à utiliser directement une presse à injecter comme instrument de mesure. La buse obstruée, la pression est appliquée par la vis d'injection dont le déplacement est enregistré. Les capteurs de pression et de température sont déjà placés au niveau de la buse. Bien que la faisabilité de cette méthode a été prouvée, elle est limitée uniquement à la mesure du volume spécifique d'un polymère fondu.

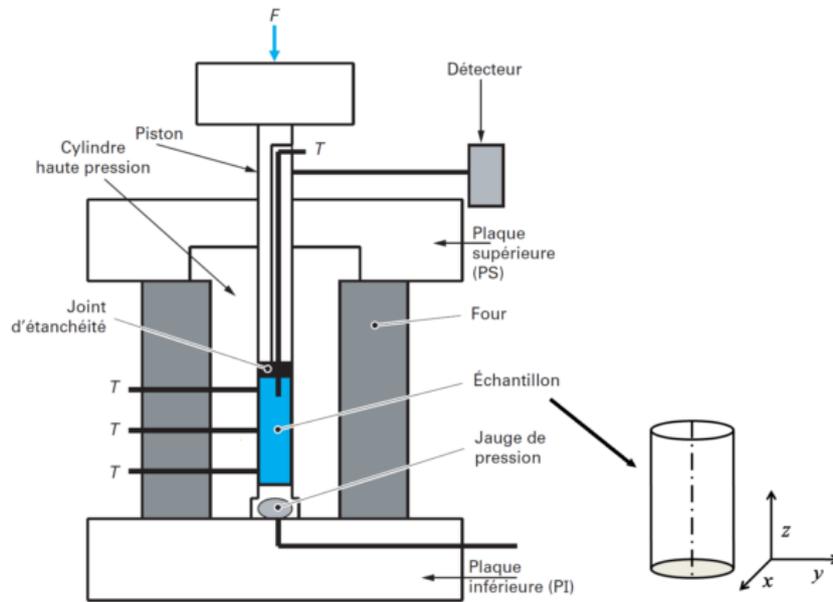
#### 3.1.2.1. Appareil PvT à piston

Dans cette technologie, l'échantillon de polymère est positionné dans une cavité cylindrique et mis sous pression par des pistons (Figure I- 22). Un capteur de déplacement permet de mesurer le déplacement du piston, lorsque l'échantillon subit un cycle thermique.

Le principal défaut de ce type d'appareil est que l'état de contrainte sur l'échantillon n'est pas hydrostatique lorsque l'échantillon est à l'état solide. Il est possible d'exprimer les contraintes dans l'échantillon solide à partir de la loi de Hooke :

$$\begin{aligned} \epsilon_x &= \frac{1}{E} (\sigma_x - \nu(\sigma_y + \sigma_z)) \\ \epsilon_y &= \frac{1}{E} (\sigma_y - \nu(\sigma_x + \sigma_z)) \\ \epsilon_z &= \frac{1}{E} (\sigma_z - \nu(\sigma_x + \sigma_y)) \end{aligned} \quad \text{Eq. (I.38)}$$

En considérant que le déplacement se fait selon s'axe z, les déplacements  $\epsilon_x$  et  $\epsilon_y$  sont nuls et les contraintes  $\sigma_x$  et  $\sigma_y$  sont égales de par la condition de symétrie. La réécriture des équations aboutit à la formule suivante :  $\sigma_x = \sigma_y = \sigma_z \left( \frac{\nu}{1-\nu} \right)$ . Nous pouvons donc bien voir que la contrainte imposée est hydrostatique uniquement lorsque le coefficient de Poisson du polymère est égal à 0,5.

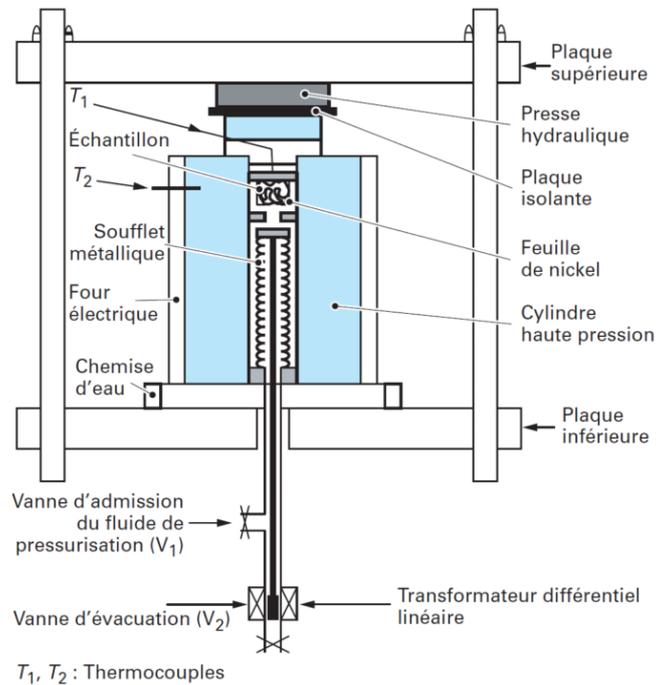


T : thermocouples

Figure I- 22 Schéma de principe d'un dispositif PvT à piston[87]

### 3.1.2.2. Appareil PvT à fluide

Dans cette technologie d'appareil, le polymère est disposé dans une capsule souple de Nickel ouverte et baigné dans un fluide de confinement, en général du mercure (Figure I- 23). La pression est appliquée au fluide par un soufflet métallique et transmise à l'échantillon. Le principal avantage de cette méthode est que l'échantillon est dans un environnement fluide, ce qui permet d'avoir une hydrostaticité des contraintes. Cependant les vitesses de chauffage ou de refroidissement sont limitées en raison de l'inertie thermique de l'enceinte haute pression.



$T_1, T_2$  : Thermocouples

Figure I- 23 Schéma de principe d'un dispositif PvT à chambre de mercure[87]

### 3.1.2.3. Comparaison des appareils standards et non standards

L'appareil standard à fluide, tel que le Gnomix, présente l'avantage de travailler sur une grande gamme de pression, jusqu'à 200 MPa, et de température, jusqu'à 400°C. Son utilisation permet de caractériser des thermoplastiques hautes performances, comme le PEEK présenté par Zoller[88] par isothermes croissantes successives (Figure I- 24). Cependant l'utilisation de ce type d'appareil est interdite en Europe, car le fluide de confinement est le mercure. Le second type d'appareil standard (à piston) souvent utilisé est le PvT 100, notamment par Luyé [85] et Won [46]. Cependant celui-ci a été retiré de la vente par la société SWO Polymertechnik GmbH, le commercialisant par le passé.

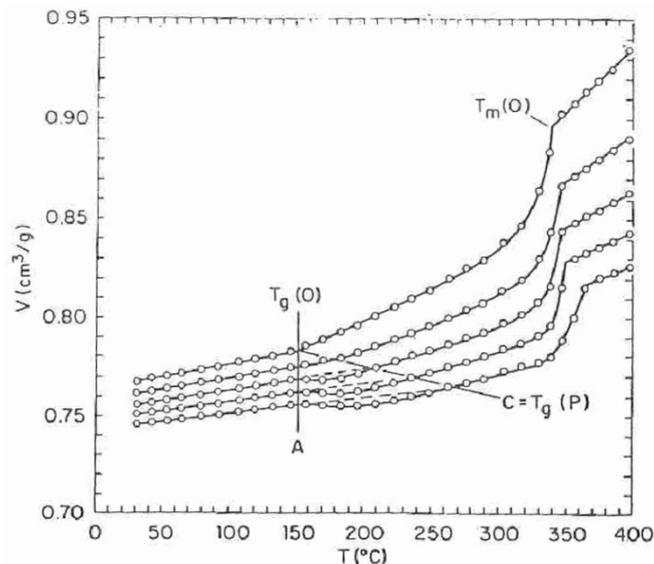


Figure I- 24 Diagramme PvT du PEEK obtenu par Zoller [88] par mesures isothermes successives pour les pressions : 0, 50, 100, 150, 200 MPa

Ainsi, en Europe, de nouveaux dispositifs non-standards ont été développés dans le but d'être le plus représentatif possible des procédés comme l'injection thermoplastique. Pour atteindre des vitesses de refroidissement élevées, Chakravorty[89] présente un dispositif utilisant des échantillons fins et de formes annulaires permettant de refroidir jusqu'à 300 K/min. D'autre part, certains auteurs ont cherché à évaluer l'influence de la pression et du cisaillement simultanément. Par exemple le dispositif "Pirouette", développé par Van der Beek [90][55] puis Forstner [91][56], rassemble la technologie d'un appareil PvT à piston et d'un rhéomètre de couette (Figure I- 25).

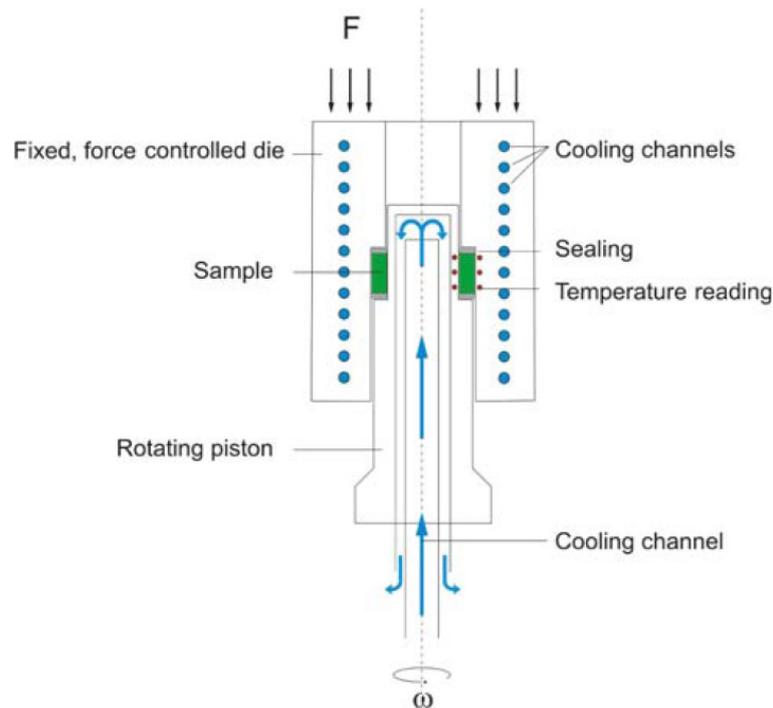


Figure I- 25 Schéma du PvT « Pirouette » de Forstner[56]

Les caractéristiques des appareils standards et non-standards ont été listées, non exhaustivement, dans le Tableau I- 3. Les données entre parenthèses correspondent à la gamme maximum annoncée par les auteurs pour leurs dispositifs et les autres correspondent aux essais présentés dans le même article. Actuellement, bien que certains dispositifs soient présentés comme pouvant caractériser les thermoplastiques hautes performances, aucune mesure à partir de PvT à pistons n'a été publiée pour des polymères comme le PEEK.

Dans ce contexte, le PvT $\alpha$  [92] a été développé au Laboratoire de Thermocinétique dans les années 2000 pour les thermodurcissables. Plus récemment, un nouveau dispositif dédié aux thermoplastiques, y compris ceux à hautes performances, a été conçu par Tardif [44] et dont le développement a été poursuivi au cours de cette thèse.

Auteurs	Nom	Technologie	Echantillon	Pression [MPa]	Température [°C]	Vitesse [K/min]	Cisaillement [s-1]
<b>appareils standards</b>							
Luyé, 2000 [85]	PvT-100	Piston	cylindrique	120	220	30	non
Won, 2001 [46]	PvT-100	Piston	cylindrique	250 (250)	310 (420)	15	non
Zoller, 1989 [88]	Gnomix	Fluide		200	400	2.5	non
<b>appareils non standards</b>							
Millischer, 2001 [92]	PvT $\alpha$	Piston	cylindrique	10	210	10	non
Tardif, 2012 [44]	PvT-xT	Piston	Cylindrique	(200)	(400)	(100)	non
Watanabe, 2003 [42]	SF-PvT	Piston	cylindrique	20	200	4	0.5
Van der Beek, 2005 [90][55]	Pirouette	Piston	annulaire	60 (100)	210 (260)	2088 (6000)	78 (80)
Forstner, 2009 [91][56]	Pirouette	Piston	annulaire	60 (100)	220 (300)	5040 (6000)	67.5 (200)
Chakravorty, 2002 [89]	NPL PvT	Piston	annulaire	160 (250)	220 (420)	200 (300)	non

Tableau I- 3 Récapitulatif non-exhaustif des PvT pour les thermoplastiques : hors parenthèses la gamme utilisée dans l'article, entre parenthèses la gamme annoncée maximum d'utilisation de l'appareil

### 3.1.3. Méthodes de mesure du volume spécifique

Plusieurs procédures de mesure peuvent être envisagées à partir d'un dispositif PvT. Néanmoins comme nous allons le voir, les résultats obtenus par certaines méthodes sont discutables en vue de modéliser les procédés tels que l'injection.

- **1) Compression isotherme dans l'ordre des températures croissantes** : Une fois stabilisé à une température, les mesures sont effectuées pour différentes pressions. Ensuite l'échantillon est chauffé jusqu'au palier de température suivant.
- **2) Compression isotherme dans l'ordre des températures décroissantes** : La procédure est similaire à la précédente sauf que les paliers isothermes se font en refroidissement.
- **3) Chauffe isobare** : La mesure se fait à une pression donnée et les températures sont balayées à partir de la température basse avec une vitesse de chauffage constante. Une fois le cycle terminé, une nouvelle pression est appliquée.
- **4) Refroidissement isobare** : Cette procédure est similaire à la précédente mais, dans ce cas, la vitesse de refroidissement est imposée.

La première remarque que nous pouvons faire est que les méthodes 1 et 3 ne sont pas adaptées pour modéliser les procédés de mises en forme où l'on étudie le refroidissement des pièces. En effet, ces méthodes révèlent la température de fusion du polymère et non celle de cristallisation. Or ces températures peuvent être différentes de quelques dizaines de degré Celsius dues à la notion de degré de surfusion abordée précédemment.

Les méthodes 1 et 2 montrent une seule température de transition (l'une la fusion, l'autre la cristallisation) et cela indépendamment de la pression. Il s'agit d'un artefact de mesure. Nous avons vu dans la partie 2.3 que les températures de fusion et de cristallisation augmentent avec la pression. Pour la compression isotherme avec des températures croissantes, la fusion se réalise en premier pour la pression la plus faible à une température fixée. Quand la pression augmente le polymère n'a pas le temps de recristalliser avant la nouvelle mesure. Dans la méthode 2 de compression isotherme avec des températures décroissantes, la cristallisation se déclenche à une température fixée pour la pression la plus élevée. Or comme la température de fusion est plus élevée, le polymère ne peut pas refondre avant la nouvelle mesure pour une température inférieure. Ainsi, la température de cristallisation mesurée correspond à la température de cristallisation liée à la pression la plus élevée.

La meilleure procédure de mesure est le refroidissement isobare, car elle présente la cristallisation uniquement en fonction de la vitesse de refroidissement et de la pression. Cependant elle entraîne un problème majeur qui est la présence d'un gradient thermique au sein de l'échantillon. Luyé *et al.* [85] ont montré qu'un gradient thermique, même modéré, dans l'échantillon vient biaiser de façon non-négligeable la mesure du volume spécifique (Figure I- 26). Il faut donc soit tenir compte de ces gradients lors de l'exploitation des mesures, soit considérer uniquement les faibles vitesses de refroidissement.

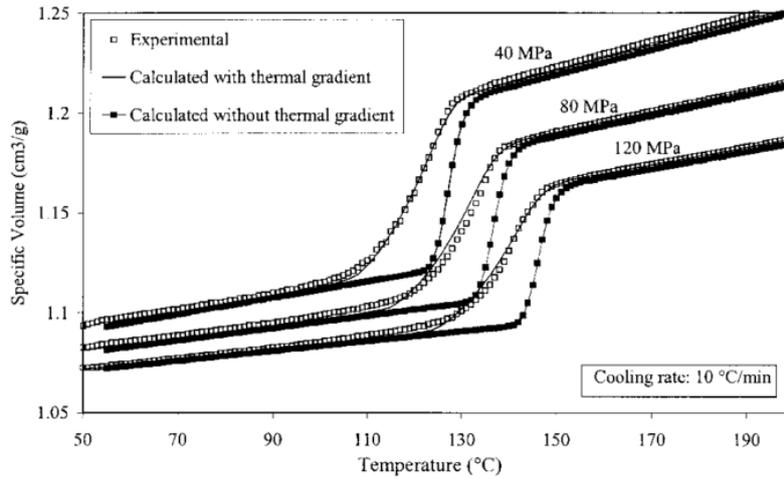


Figure I- 26 Influence du gradient thermique sur la mesure du volume spécifique [85]

### 3.2. Capacité thermique massique

La capacité thermique massique, aussi appelée chaleur spécifique, correspond à la quantité d'énergie à apporter à un kilogramme d'un matériau pour que sa température augmente d'un Kelvin ( $J.kg^{-1}.K^{-1}$ ). Elle est définie en thermodynamique à pression constante par la formule suivante :

$$c_p = \left( \frac{dh}{dT} \right)_p \quad \text{Eq. (I.39)}$$

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC), présentée section 2.5.1, est la méthode la plus courante pour déterminer la capacité thermique massique. En effet, le flux de chaleur est directement proportionnel à la chaleur spécifique.

$$\Phi = \frac{dH}{dt} = mc_p \frac{dT}{dt} \quad \text{Eq. (I.40)}$$

La méthode directe consiste à estimer la chaleur spécifique à partir de deux essais : l'un comportant le polymère à étudier et l'autre avec une capsule vide pour faire la ligne de base.

$$c_p = \frac{\phi_{\text{échantillon}}(T) - \phi_{\text{référence}}(T)}{m_{\text{échantillon}} \frac{dT}{dt}} \quad \text{Eq. (I.41)}$$

La précision de cette méthode peut être améliorée en utilisant un saphir ( $Al_2O_3$  cristallin) dans un troisième essai, comme le présente Menczel et Prime [58] ou Schick [93].

$$c_{p,\text{échantillon}}(T) = K(T) * \frac{\phi_{\text{échantillon}}(T) - \phi_{\text{référence}}(T)}{m_{\text{échantillon}} \frac{dT}{dt}} \quad \text{Eq. (I.42)}$$

$$K(T) = c_{p,\text{saphir}}(T) \frac{m_{\text{saphir}} \frac{dT}{dt}}{\phi_{\text{saphir}}(T) - \phi_{\text{référence}}(T)} \quad \text{Eq. (I.43)}$$

### 3.3. Conductivité thermique

La conductivité thermique représente la capacité d'un matériau à conduire la chaleur. Elle quantifie l'énergie transférée en une seconde au travers d'un mètre de matériau entraînant une différence de température de  $1K$  entre ses deux faces. Ainsi exprimée en  $W.m^{-1}.K^{-1}$ , elle est introduite mathématiquement par Biot (1804) et expérimentalement par Fourier (1822) dans l'équation de conduction :

$$\vec{\phi} = -\lambda \overrightarrow{grad}(T) \quad \text{Eq. (I.44)}$$

#### 3.3.1. Conductivité des polymères semi-cristallins

L'estimation de la conductivité thermique des polymères semi-cristallins est délicate. Cela est souligné par Hieber [82] qui rassemble les valeurs de conductivité issues de la littérature pour du polypropylène à pression atmosphérique (Figure I- 27). En effet à l'état solide entre 40 et 120°C, les conductivités varient entre 0,18 et 0,27  $W.m^{-1}.K^{-1}$ . La dispersion des résultats est encore plus grande à l'état fondu (entre 160 et 300°C) puisqu'ils sont compris entre 0,13 et 0,22  $W.m^{-1}.K^{-1}$ . Rides *et al* [94] font la même constatation dans le cas d'un PMMA. Cela illustre bien la difficulté d'estimer cette propriété et les conséquences que cela peut avoir sur l'analyse des phénomènes thermiques.

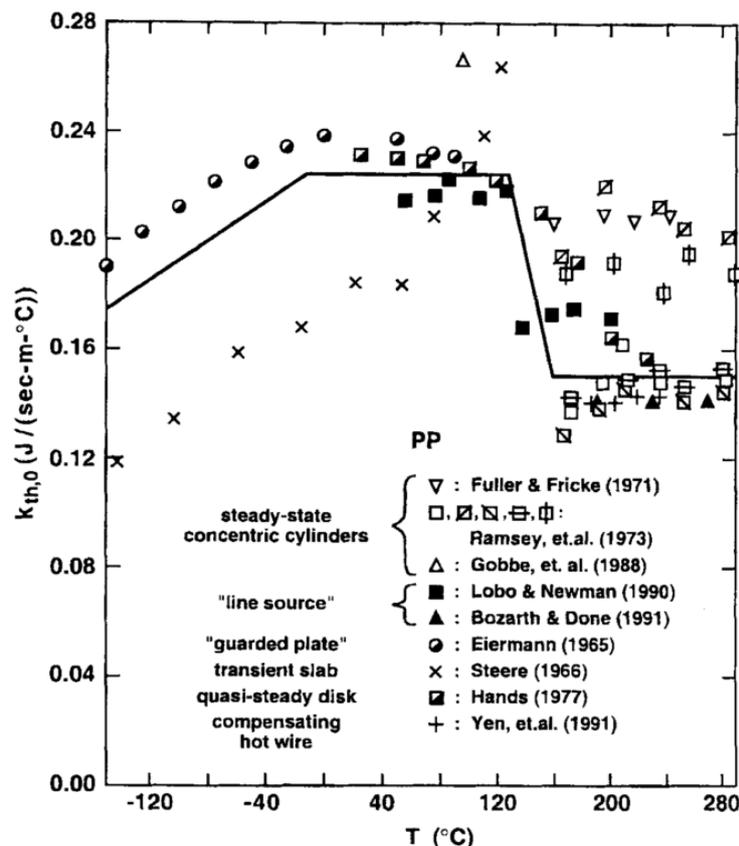


Figure I- 27 Comparaison des conductivités thermiques d'un iPP par Hieber[82]

Cette disparité peut s'expliquer par deux raisons : la première correspond à la méthode de mesure et la seconde est relative aux conditions de l'échantillon (température, pression, contrainte) ou de son historique de par ses conditions de mise en œuvre.

Dawson *et al.*[95] présentent l'influence de la pression sur la conductivité thermique à partir de la sonde à choc du PVT100. Ils montrent, pour plusieurs polymères, que la conductivité augmente avec la pression. A titre d'exemple; une augmentation de 100MPa pour du polypropylène entraine une augmentation de 20% de la conductivité (Figure I- 28). Cela peut s'expliquer par la diminution du volume libre entre les chaines moléculaires due à la pression.

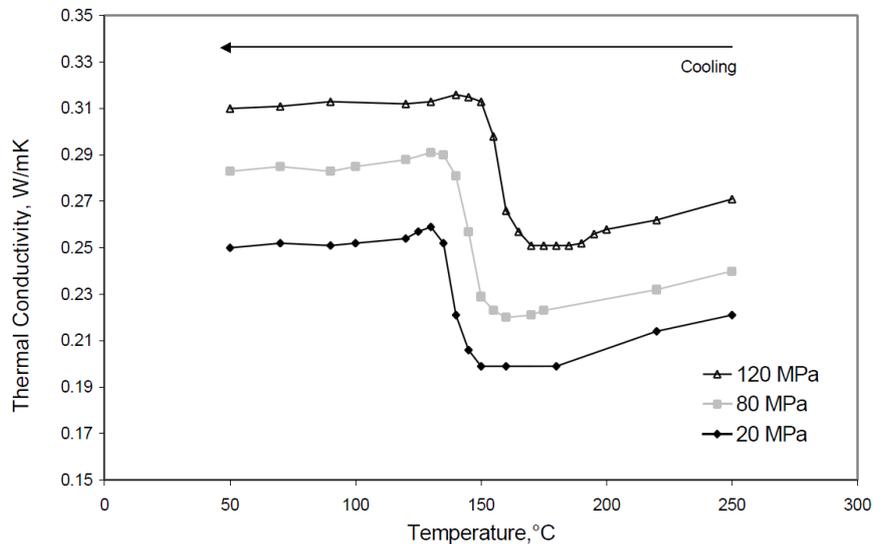


Figure I- 28 Influence de la pression sur la conductivité thermique d'un polypropylène[95]

Le cisaillement entraine quant à lui- une anisotropie de la conductivité thermique. Van den Brule[96] propose pour les polymères amorphes une relation entre la conductivité thermique et le tenseur de contrainte. Dai et Tanner [97] présentent pour un polypropylène le tenseur de conductivité à partir d'échantillons cristallisés sous cisaillement et remarquent une conductivité supérieure dans la direction du cisaillement (Figure I- 29). Venerus et al [98] expliquent que la conduction dans les polymères est gouvernée par l'orientation des chaines macromoléculaire. En effet, le transfert de chaleur est plus efficace le long d'une chaîne que dans le sens transverse. L'importance de cette approche est soulignée par Kurabayashi[99] dans le cas de film de polymère ( $1\mu m$ ) pour des applications microélectroniques où la prise en compte de l'anisotropie est obligatoire.

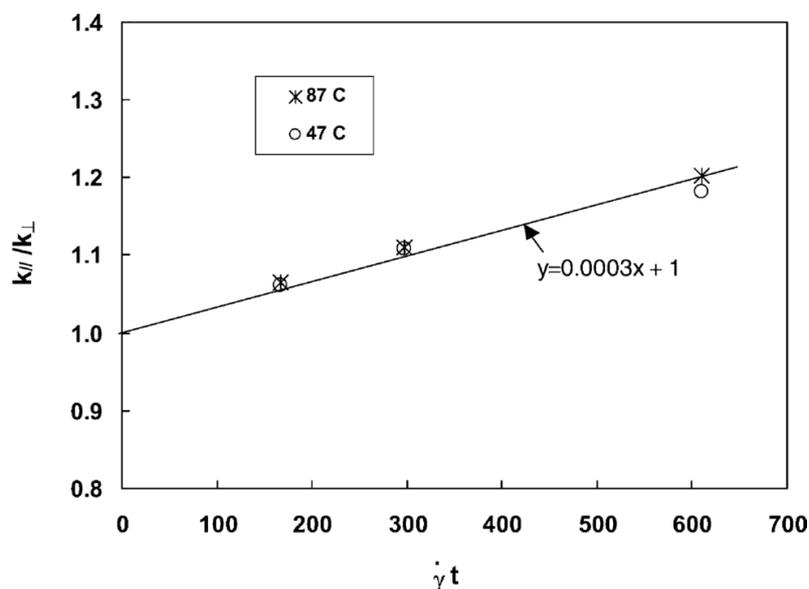


Figure I- 29 Rapport des conductivités thermiques d'un PP parallèle et transverse à la direction de cisaillement[97]

Dans le cas des thermoplastiques, la variation majeure de conductivité a lieu durant le changement d'état. Dans le but de la décrire simplement, certains auteurs utilisent une loi des mélanges entre les conductivités à l'état amorphe et à l'état semi-cristallin. Cette approche est théoriquement inadaptée car la conductivité n'est pas une grandeur extensive. Cependant il est connu dans le domaine de la thermique des polymères que cette relation est applicable lorsque le contraste entre les deux phases est inférieur à 5. Cela est illustré par Le Goff [100] qui compare la loi des mélanges (« Our model » sur la Figure I- 30) avec des modèles bien-connus d'homogénéisation de milieux hétérogènes comme les composites en remplaçant le taux de fibre par la cristallinité relative.

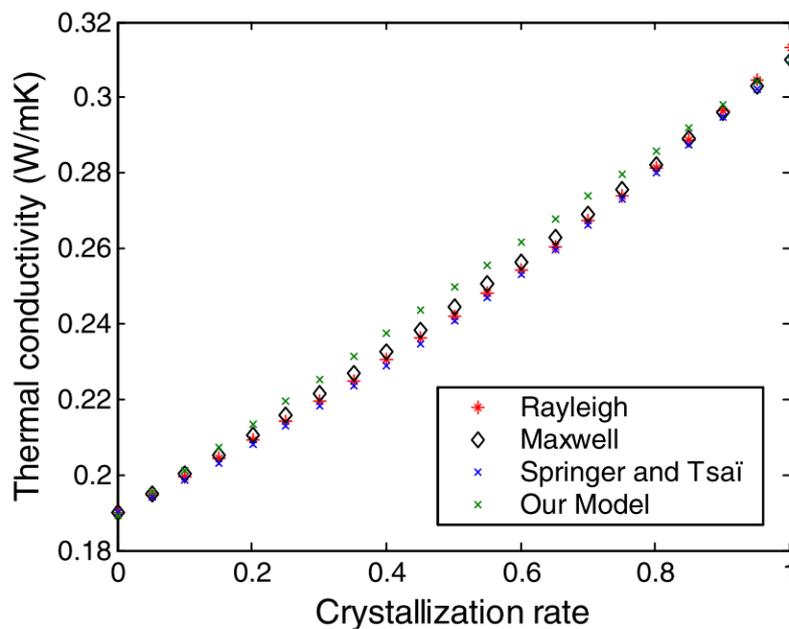


Figure I- 30 Evolution de la conductivité thermique d'un PP en fonction de sa cristallinité relative[100]

### 3.3.2. Méthodes de mesure de la conductivité thermique des polymères

#### 3.3.2.1. Plaque chaude gardée

La plaque chaude gardée est une méthode répandue et normalisée (ISO 8302:1991, ASTM C177 et DIN EN 12667) de mesure de la conductivité en régime permanent. Les transferts thermiques dans l'échantillon doivent être 1D. Pour cela son épaisseur est faible devant ses dimensions dans le plan. De plus une garde, généralement composée du même matériau que l'échantillon, est positionnée à l'extérieure pour limiter les pertes thermiques (Figure I- 31). Un gradient thermique est imposé à l'échantillon à l'aide d'une chaufferette électrique, gardée par un échangeur chaud, et d'un échangeur froid. La conductivité peut alors être obtenue par la relation de Fourier en régime permanent :

$$\lambda = \frac{\phi * e}{\Delta T} \quad \text{Eq. (I.45)}$$

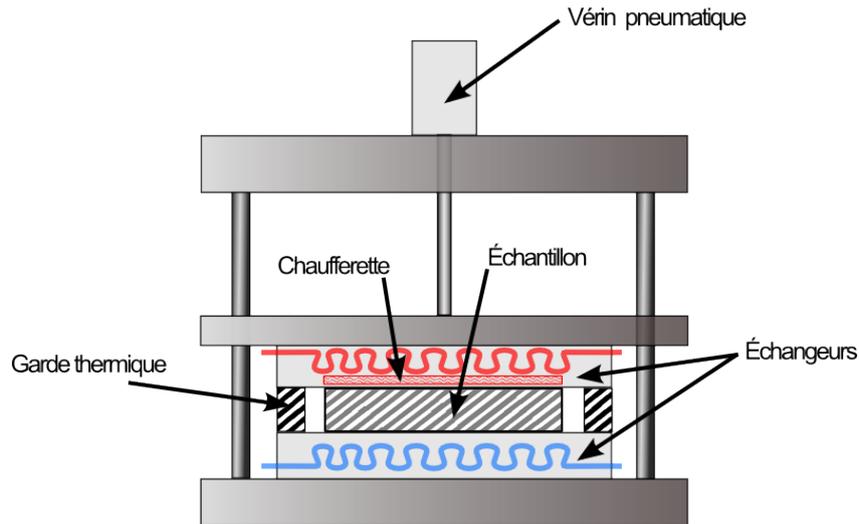


Figure I- 31 Schéma de principe d'une plaque chaude gardée

De manière générale, les principales limites de cette méthode [101] sont relatives au temps de mesure, lié à la stabilisation avant la mesure stationnaire, et à la qualité du transfert thermique aux interfaces. Pour pallier le problème des erreurs dues à la présence de résistances thermiques de contact, une graisse thermique est souvent appliquée.

Néanmoins, dans le cas des polymères, cette méthode n'est pas adaptée lorsque ceux-ci sont fondus.

### 3.3.2.2. Méthode flash

La méthode flash est une méthode transitoire communément utilisée pour mesurer la diffusivité thermique d'un matériau ( $a = \lambda/(\rho C_p)$ ). Pour cela, un bref flux de chaleur est envoyé sur la face avant de l'échantillon, alors que l'on mesure l'évolution de température de la face arrière. La réponse en température est reliée directement à la diffusivité thermique. Dans le cas expérimental idéal où le flux est uniforme de la forme d'un Dirac et les pertes thermiques négligeables, le champ de température est le suivant :

$$T(x, t) = \frac{\phi}{e\rho C_p} \left[ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos\left(\frac{n\pi x}{e}\right) \exp\left(\frac{-n^2\pi^2 at}{e^2}\right) \right] \quad \text{Eq. (I.46)}$$

Historiquement, Parker *et al*[102] ont développé un modèle simple pour déterminer la diffusivité uniquement en fonction de l'épaisseur et du temps de demi-montée en température. Cependant celui-ci ne considère pas les pertes de part et d'autre de l'échantillon.

$$a = \frac{1.38e^2}{\pi^2 t_{1/2}} \quad \text{Eq. (I.47)}$$

Par la suite, des modèles plus évolués ont été mis en place pour tenir compte des pertes par convection et par rayonnement à la surface de l'échantillon[103].

La mesure est réalisée dans un four pour obtenir la diffusivité en fonction de la température. Dans le cas des polymères solides, la méthode flash requiert dans certains cas l'utilisation de spray de

graphite dont l'émissivité est proche du corps noir pour que la totalité du flash soit absorbé. Les polymères fondus peuvent aussi être étudiés à l'aide de portes échantillons dédiés.

### 3.3.2.3. Dispositif "Hot-Disk" ou sonde Gustafsson

Cette méthode permet l'identification de la diffusivité thermique à partir de la méthode des sources planes transitoires. Le dispositif "Hot-Disk" est la méthode commerciale issue des travaux de Gustafsson[104].

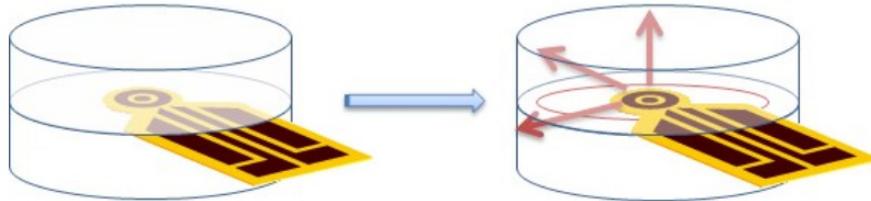


Figure I- 32 Schéma de principe d'utilisation d'une sonde Hot Disk en Kapton™

La sonde est prise en sandwich entre deux échantillons identiques du polymère solide à caractériser. Celle-ci sert à imposer un flux uniforme sur la surface de l'échantillon et à mesurer en même temps la température par la variation de sa résistance électrique. Par la suite, la méthode d'exploitation fondée sur l'hypothèse des milieux semi-infinis est utilisée pour estimer la diffusivité. Cette méthode est régie par la norme ISO 22007-2.

### 3.3.2.4. Méthode du fil chaud

La méthode du fil chaud est régie par la norme ISO 8894-1. Un fil est positionné entre deux échantillons initialement isothermes du polymère à caractériser, dont les dimensions sont choisies pour satisfaire l'hypothèse des milieux semi-infinis pendant un temps suffisamment long. Ce fil est utilisé pour dissiper un flux de chaleur linéique tandis que la mesure de température se fait soit ponctuellement avec un thermocouple positionné au plus près du fil, soit par la mesure de la résistance électrique des fils.

Le fil est considéré infiniment long et son rayon est négligeable, de tel sorte que le transfert soit uniquement radial. La réponse en température est alors relevée et tracée en fonction du logarithme népérien du temps (Figure I- 33). Aux temps courts, la température est majoritairement influencée par l'inertie du fil et par les résistances de contact. Aux temps longs, l'hypothèse des milieux semi-infinis n'est plus valable, car le champ de température est influencé par une seconde condition à la limite. L'identification de la température se fait uniquement dans la partie linéaire de la réponse en température, de telle sorte que:

$$\lambda = \frac{P_0}{4\pi l \tan \alpha} \quad \text{Eq. (I.48)}$$

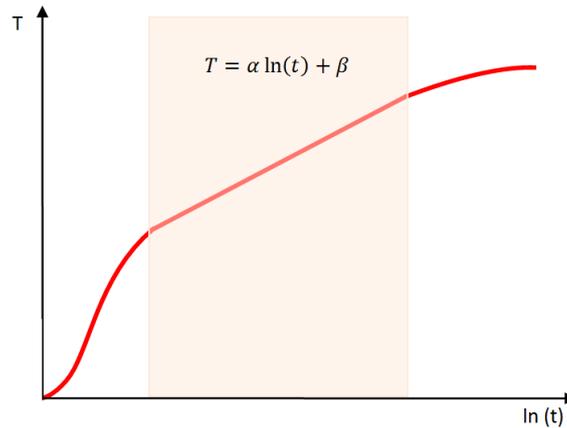


Figure I- 33 Illustration de la zone linéaire de la température du fil chaud

### 3.3.2.5. Sonde à choc

Le principe de la sonde à choc s'approche de la méthode du fil chaud. Un flux de chaleur connu est dissipé par la sonde alors que le thermocouple localisé en son sein enregistre la réponse en température. La conductivité est obtenue à partir du tracé de la température en fonction du temps. Aux premiers instants, l'évolution de température est dominée par la mise en régime de la sonde et aux temps longs la température est influencée par les pertes radiales. La conductivité peut être déterminée dans la partie linéaire à partir de la formule suivante, où  $B$  est un coefficient correcteur pour tenir compte de l'écart entre le modèle et l'appareillage.

$$\Delta T = T(t_2) - T(t_1) = \frac{Q}{4\pi\lambda} \ln\left(\frac{t_2}{t_1}\right) B \quad \text{Eq. (I.49)}$$

La sonde à choc est le plus souvent utilisée pour les polymères liquides (fondus) en raison du contact parfait entre le polymère et la sonde. Lorsque l'échantillon est solide, la mesure est délicate à cause du contact imparfait. Aussi l'avantage de cette méthode est de pouvoir réaliser cette mesure sous différentes pressions, comme le présente Dawson[95] avec le dispositif fourni avec le PVT100 (Figure I- 34).

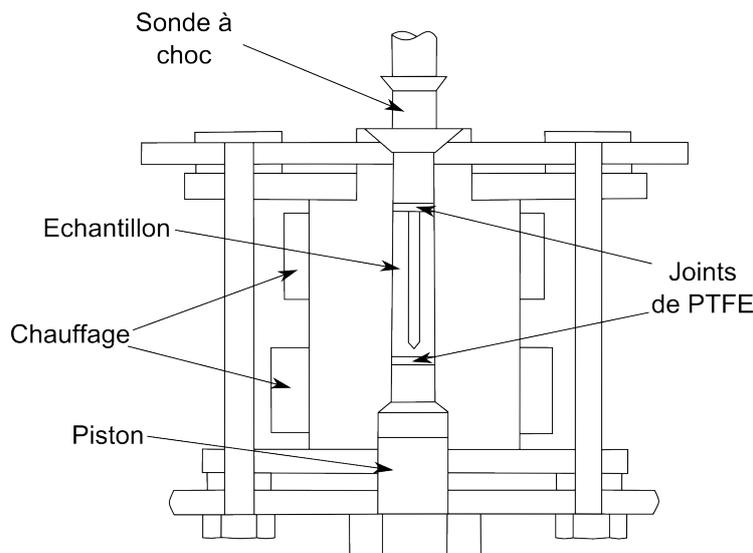


Figure I- 34 Schéma de la sonde à choc du PVT100[95]

### 3.3.2.6. DSC modulée

Le programme classique d'une DSC est composé uniquement de paliers d'isotherme et de variations de température linéaire, alors qu'une DSC modulée (MDSC) [105] impose un signal sinusoïdal superposé à une rampe linéaire de température dans le temps, de la forme :

$$\frac{dT}{dt} = b + a \cos(\omega t) \quad \text{Eq. (1.50)}$$

Où  $b$  est la vitesse de chauffage ou de refroidissement moyenne,  $\omega$  est la période et  $a$  est l'amplitude.

Contrairement à la DSC classique, où toutes les informations sont comprises dans la mesure du flux total, le flux mesuré par une MDSC peut être décomposé en deux parties :

$$\phi = \frac{dQ}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + f(T, t) \quad \text{Eq. (1.51)}$$

La première, dite flux "reversing" est fonction de la capacité thermique et de la vitesse tandis que la seconde, flux "Non-reversing", est fonction de la température et du temps. L'avantage de cette méthode est de pouvoir découpler les phénomènes physiques. Le flux "reversing" permet l'observation de la transition vitreuse et de certaines fusions, alors que le flux "non-reversing" permet de voir les enthalpies de relaxation, d'évaporation, de cristallisation, de décomposition et des autres fusions. Par exemple dans le cas des semi-cristallins, la MDSC est souvent utilisée pour déconvoluer des phénomènes superposés comme par exemple la cristallisation froide et la transition vitreuse.

Blaine et Marcus [106][107] utilisent la DSC modulée pour estimer la conductivité thermique d'un échantillon, lorsque celle-ci est comprise entre 0.1 et 1.5 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>. L'échantillon est cylindrique, de longueur  $L$ , de diamètre  $d$  et de masse  $m$ . La mesure de la capacité thermique apparente de l'échantillon  $C$ , avec une période de modulation  $P$ , permet le calcul de la conductivité thermique observée.

$$\lambda_0 = \frac{8LC^2}{C_p m d^2 P} \quad \text{Eq. (1.52)}$$

Celle-ci doit alors être corrigée à partir du facteur de calibration  $D$  qui est calculé à partir d'un matériau dont la conductivité  $\lambda_r$  est connue.

$$D = \sqrt{\lambda_0 \lambda_r} - \lambda_r \quad \text{Eq. (1.53)}$$

La conductivité thermique du matériau peut alors être obtenue :

$$\lambda = \frac{\lambda_0 - 2D + \sqrt{\lambda_0^2 - 4D\lambda_0}}{2} \quad \text{Eq. (1.54)}$$

Cette méthode est utilisable dans la gamme de conductivité des polymères, cependant elle est souvent délicate à utiliser.

**3.3.2.7. Récapitulatif des méthodes classiques et méthodes non-standards**

Les caractéristiques des méthodes classiques d'estimation de la conductivité thermique des polymères sont rassemblées dans le Tableau I- 4. Toutefois de nombreuses autres méthodes originales ont été développées, fondées sur des méthodes inverses d'identification. Celles-ci peuvent être globalement présentées comme l'association d'un dispositif expérimental et d'un modèle numérique couplé à un algorithme de minimisation pour identifier les paramètres. Cet algorithme permet de minimiser une fonctionnelle basée sur un critère des moindres carrés entre la variable mesurée  $Y$  et la variable calculée par résolution du modèle  $\eta(\lambda)$ . Celles-ci peuvent être une température, un flux ou une épaisseur.

$$J(\lambda) = \|Y - \eta(\lambda)\|^2 \quad \text{Eq. (I.55)}$$

En guise d'exemple, au Laboratoire de Thermocinétique, Jurkowski [108] puis Le Goff [109] présentent un conductivimètre en ligne pour estimer la conductivité thermique dans des conditions proches de l'injection (pression et cisaillement). Le moule est spécifiquement instrumenté pour permettre l'identification par méthode inverse dans les états amorphe et semi-cristallin à partir d'un thermocouple au centre du dispositif. De la même façon, Tardif [110] propose une méthode sous pression dans le PvT $\alpha$  pour permettre l'identification pendant un essai dilatométrique. Le but de cette démarche est de créer un dispositif multifonctionnel permettant de coupler une mesure de volume spécifique et l'identification de la conductivité et de la cinétique de cristallisation à partir d'un seul essai pour réduire les temps de caractérisation.

	Plaque chaude gardée	Méthode flash	Fil chaud	Sonde à chocs	Sonde Gustafsson (Hot Disk)	DSC modulée
<b>Grandeur mesurée</b>	$\lambda$	$a$	$\lambda$	$\lambda$	$a$	$\lambda$
<b>Gamme de conductivité [W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>]</b>	0,05 - 5	0,1 - 2000	0,1 - 10	0.01 - 10	0.03 - 100	0.1 - 1.5
<b>Gamme de température [°C]</b>	20 à 500	-120 à 400	20 à 1500	20 -420	-220 à 1200	-180 à 725
<b>Possibilité sous pression</b>	Non	Non	Non	Oui	Non	Non
<b>Temps de mesure</b>	Plusieurs heures	Quelques secondes	Quelques minutes	Inférieur à 500 s	Quelques minutes	Quelques minutes
<b>Type d'échantillon</b>	Solide	Solide, liquide	Solide, liquide	Solide, liquide	Solide	Solide
<b>Limites</b>	Temps de mesure	Incertitude sur la position des thermocouples. Prise en compte des pertes radiatives	Résistance thermique de contact entre le fil et l'échantillon. Instrumentation délicate et longue	Domaine temporel difficile à fixer. Mauvais contact avec la sonde pour les solides	Contrainte forte sur la géométrie de l'échantillon	Souvent délicate

Tableau I- 4 Récapitulatif des méthodes classiques de mesure de conductivités des polymères

En résumé, les méthodes classiques de mesure de la condition thermique sont souvent réalisées dans des conditions différentes de celles de la mise en œuvre des polymères. Certains auteurs se sont attachés à réaliser des moules permettant cette identification, notamment sous pression. Cependant ces mesures sont le plus souvent intrusives par l'instrumentation de l'échantillon avec un thermocouple.

#### 4. Conclusion partielle

Ce premier chapitre a permis d'introduire les notions nécessaires à la compréhension des problématiques de la caractérisation des polymères thermoplastiques semi-cristallins dans les conditions proches des procédés de mise en forme : pression, vitesse de refroidissement et contrainte mécanique.

La cristallisation peut être abordée selon deux approches : l'approche locale microscopique basée sur la thermodynamique et l'approche globale macroscopique. Cette dernière catégorie peut être séparée entre les modèles dits «de laboratoire » avec des paramètres comme la nucléation et la vitesse de croissance et les modèles dits « ingénieurs » où ces paramètres sont englobés dans des coefficients tels que  $K_{Av}$  ou  $K_{Nak}$ . L'avantage de ces derniers est une estimation des coefficients plus aisée, cependant les cristallisations complexes, comme la cristallisation secondaire ou la transcristallinité, sont mal décrites.

La mesure de la cinétique de cristallisation avec des dispositifs classiques, tel que la DSC, est limitée aux hautes températures de cristallisation et à des vitesses de refroidissement trop faibles pour représenter les procédés. Les auteurs ont alors cherché à diminuer la taille des échantillons, tout d'abord à l'aide de films minces et plus récemment avec des nanocalorimètres permettant de couvrir toute la gamme de température. Dans cette thèse, nous utiliserons aussi une seconde approche basée sur l'étude de la température de surface d'une pièce massive lors d'une brusque mise en contact.

L'arrangement des chaînes moléculaires au cours de la cristallisation entraîne une diminution du volume spécifique pouvant donner lieu à des déformations ou gauchissement des pièces. En Europe Le développement de dispositif PvT à piston devient un enjeu de plus en plus important depuis la réglementation sur le mercure utilisé dans les dispositifs PvT à fluide et la montée en puissance des polymères semi-cristallins à fortes valeurs ajoutées. A ce jour, bien que les dispositifs à pistons annoncent des pressions et températures élevées, aucuns ne présentent les diagrammes PvT de thermoplastiques hautes performances comme le PEEK, ce qui pose problème pour simuler sa mise en forme.

Finalement, nous avons pu voir que la mesure de la conductivité thermique est une tâche complexe à la vue de la forte dispersion des résultats même à pression atmosphérique. Or, il est nécessaire que cette mesure soit réalisée dans des conditions proches des procédés. Actuellement la seule mesure sous pression de la conductivité thermique des polymères liquides est réalisée à l'aide d'une sonde à chocs montée sur dispositif PvT tel que le PvT100.

## Références bibliographiques du chapitre 1

- [1] E. Koscher, "Effets du cisaillement sur la cristallisation du polypropylène : aspects cinétiques et morphologiques," Université "Claude Bernard" Lyon 1, 2002.
- [2] Groupe français d'études et d'applications des Polymères, *Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires : Volume 10 Physicochimie des polymères*. 1996.
- [3] J. D. Hoffman, G. T. Davis, and J. I. Lauritzen, *Treatise on Solid State Chemistry. Volume 3 Crystalline and Noncrystalline solides. Chap. 7 The Rate of Crystallization of Linear polymers with chain folding*. Springer US, 1976.
- [4] M. Zinet, "Modélisation de la cristallisation des polymères dans les procédés de plasturgie : quantification des effets thermiques et rhéologiques," 2010.
- [5] A. Pawlak and E. Piorkowska, "Crystallization of isotactic polypropylene in a temperature gradient," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 279, pp. 939–946, 2001.
- [6] A. Lovinger and C. Gryte, "The morphology of directionally solidified poly (ethylene oxide) spherulites," *Macromolecules*, vol. 9, no. 2, pp. 247–253, 1976.
- [7] R. Mendoza, "Morphologies induites dans les pièces en polyoléfine moulées par injection," Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Centre de Paris, 2005.
- [8] R. Pantani, I. Coccorullo, V. Speranza, and G. Titomanlio, "Modeling of morphology evolution in the injection molding process of thermoplastic polymers," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 30, pp. 1185–1222, 2005.
- [9] R. Pantani, I. Coccorullo, V. Speranza, and G. Titomanlio, "Morphology evolution during injection molding : Effect of packing pressure," *Polymer*, vol. 48, pp. 2778–2790, 2007.
- [10] J. Giboz, "De l'injection traditionnelle à la micro-injection de pièces en polymères thermoplastiques : Divergences et similitudes," 2009.
- [11] N. Bou Malhab, "Moulage par microinjection des polymères semi-cristallins : Microstructures et textures des matériaux," ParisTech, 2013.
- [12] J. D. Hoffman and J. J. Weeks, "Melting Process and the Equilibrium Melting Temperature of Polychlorotrifluoroethylene," *J. Res. Natl. Bur. Stand. A. Phys. Chem.*, vol. 66, no. 1, pp. 13–28, 1961.
- [13] S. Karpp-Pfordt, "Cristallisation induite par cisaillement du MXD6 dans différentes formulations (additifs nucléants, fibre de verre)," Université "Claude Bernard" Lyon 1, 2006.
- [14] K. Yamada, M. Hikosaka, A. Toda, S. Yamazaki, and K. Tagashira, "Equilibrium Melting Temperature of Isotactic Polypropylene with High Tacticity. 2. Determination by Optical Microscopy," *Macromolecules*, vol. 36, pp. 4802–4812, 2003.
- [15] J. I. Lauritzen and J. D. Hoffman, "Extension of theory of growth of chain-cholded polymer crystals to large undercoolings," *J. Appl. Phys.*, 1973.

- [16] D. Hoffman and L. Miller, "Kinetics of crystallization from the melt and chain folding in polyethylene fractions revisited : theory and experiment," *Polymer*, vol. 38, no. 13, pp. 3151–3212, 1997.
- [17] R. Le Goff, "Etude et modélisation des transferts thermiques lors de la solidification de pièces injectées en polymère semi-cristallin chargé de fibres," Université de Nantes, 2006.
- [18] A. N. Kolmogorov, "On the statistical theory of the crystallization in metal," *Isv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Math.*, vol. 3, pp. 355–359, 1937.
- [19] E. Piorkowska, A. Galeski, and J.-M. Haudin, "Critical assessment of overall crystallization kinetics theories and predictions," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 31, no. 6, pp. 549–575, 2006.
- [20] M. Avrami, "Kinetics of Phase Change I, General Theory," *J. Chem. Phys.*, vol. 7, pp. 1103–1112, 1939.
- [21] M. Avrami, "Kinetics of Phase Change II, Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei," *J. Chem. Phys.*, vol. 8, pp. 212–224, 1940.
- [22] M. Avrami, "Kinetics of Phase Change III, Granulation, Phase Change, and Microstructure," *J. Chem. Phys.*, vol. 9, pp. 177–184, 1941.
- [23] U. R. Evans, "The laws of expanding circles and spheres in relation to the lateral growth of surface films and the grain-size of metals," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 41, pp. 365–374, 1945.
- [24] T. Ozawa, "Kinetics of non-isothermal crystallization," *Polymer*, vol. 12, pp. 150–158, 1971.
- [25] 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, pp. 1077–1091, 1972.
- [26] 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, pp. 1031–1041, 1973.
- [27] R. M. Patel and J. E. Spruiell, "Crystallization Kinetics During Polymer Processing -Analysis of Available Approaches for Process Modeling," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 31, no. 10, pp. 730–738, 1991.
- [28] M. C. Tobin, "Theory of phase transition kinetics with growth site impingement. I. Homogeneous nucleation," *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, vol. 12, pp. 399–406, 1974.
- [29] M. C. Tobin, "Theory of phase transition kinetics with growth site impingement. II. Heterogeneous nucleation," *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, vol. 17, pp. 2253–2257, 1976.
- [30] M. C. Tobin, "Theory of Phase Transition Kinetics with Growth Site Impingement. III. Mixed heterogeneous-Homogeneous Nucleation and Nonintegral Exponents of the Time," *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, vol. 15, pp. 2269–2270, 1977.
- [31] I. H. Hillier, "Modified Avrami equation for the bulk crystallization kinetics of spherulitic polymers," *J. Polym. Sci. Part A Gen. Pap.*, vol. 3, pp. 3067–3078, 1965.

- [32] C. Velisaris and J. C. Seferis, "Crystallization kinetics of polyetheretherketone (PEEK) matrices," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 26, pp. 1574–1587, 1986.
- [33] J. J. C. Cruz Pinto, J. A. Martins, and M. J. Oliveira, "The isothermal crystallization of engineering polymers - POM and PEEK," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 272, pp. 1–16, 1994.
- [34] M. L. Di Lorenzo and C. Silvestre, "Non-isothermal crystallization of polymers," *Prog. Polym. Sci. Sci.*, vol. 24, no. 6, pp. 917–950, 1999.
- [35] W. Dietz, "Sphärolithwachstum in Polymeren," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 429, pp. 413–429, 1981.
- [36] R. Phillips and J.-A. E. Manson, "Prediction and Analysis of Nonisothermal Crystallization of Polymers," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 35, pp. 875–888, 1996.
- [37] J. A. Martins and J. J. C. Cruz Pinto, "Non-isothermal crystallisation kinetics with instantaneous nucleation," *Polymer*, vol. 41, no. 18, pp. 6875–6884, Aug. 2000.
- [38] W. Schneider, A. Köppl, and J. Berger, "Non-isothermal Crystallization : Crystallization of Polymers. System of Rate Equations," *Int. Polym. Process. II*, vol. 3, no. 4, pp. 151–154, 1988.
- [39] J.-M. Haudin and J.-L. Chenot, "Numerical and physical modeling of polymer crystallization. Part 1 Theoretical and numerical analysis," *Int. Polym. Process.*, vol. 19, pp. 264–274, 2004.
- [40] J.-M. Haudin, J. Smirnova, L. Silva, B. Monasse, and J.-L. Chenot, "Modeling of structure development during polymer processing," *Polym. Sci. Ser. A*, vol. 50, no. 5, pp. 538–549, Jun. 2008.
- [41] 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.
- [42] K. Watanabe, T. Suzuki, Y. Masubuchi, T. Taniguchi, J. Takimoto, and K. Koyama, "Crystallization kinetics of polypropylene under high pressure and steady shear flow," *Polymer*, vol. 44, no. 19, pp. 5843–5849, 2003.
- [43] 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, 2012.
- [44] X. Tardif, "Cristallisation et transferts thermiques dans un polymère thermoplastique semi-cristallin en refroidissement rapide sous pression," Université de Nantes, 2012.
- [45] J. C. Won, R. Fulchiron, A. Douillard, B. Chabert, J. Varlet, and D. Chomier, "The Crystallization Kinetics of Polyamide 66 in Non-isothermal and Isothermal Condition : effect of Nucleating Agent and Pressure," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 40, no. 9, pp. 2058–2071, 2000.
- [46] J. C. Won, R. Fulchiron, A. Douillard, B. Chabert, J. Varlet, and D. Chomier, "Effect of the Pressure on the Crystallization Behavior of Polyamide 66," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 80, pp. 1021–1029, 2001.

- [47] C. Angeloz, R. Fulchiron, A. Douillard, B. Chabert, R. Fillit, A. Vautrin, and L. David, "Crystallization of Isotactic Polypropylene under High Pressure ( $\gamma$  Phase)," *Macromolecules*, vol. 33, no. 11, pp. 4138–4145, 2000.
- [48] E. Koscher and R. Fulchiron, "Influence of shear on polypropylene crystallization : morphology development and kinetics," *Polymer*, vol. 43, pp. 6931–6942, 2002.
- [49] J. a. Martins, W. Zhang, and A. M. Brito, "Origin of the melt memory effect in polymer crystallization," *Polymer*, vol. 51, no. 18, pp. 4185–4194, Aug. 2010.
- [50] B. Monasse, "Nucleation and anisotropic crystalline growth of polyethylene under shear," *J. Mater. Sci.*, vol. 30, pp. 5002–5012, 1995.
- [51] I. Coccorullo, R. Pantani, and G. Titomanlio, "Spherulitic Nucleation and Growth Rates in an iPP under Continuous Shear Flow," *Macromolecules*, vol. 41, pp. 9214–9223, 2008.
- [52] Y. Masubuchi, K. Watanabe, W. Nagatake, J. Takimoto, and K. Koyama, "Thermal analysis of shear induced crystallization by the shear flow thermal rheometer : isothermal crystallization of polypropylene," *Polymer*, vol. 42, pp. 5023–5027, 2001.
- [53] G. Kumaraswamy, A. M. Issaian, and J. a. Kornfield, "Shear-Enhanced Crystallization in Isotactic Polypropylene. 1. Correspondence between in Situ Rheo-Optics and ex Situ Structure Determination," *Macromolecules*, vol. 32, no. 22, pp. 7537–7547, 1999.
- [54] L. Li and W. H. de Jeu, "Shear-Induced Crystallization of Poly(butylene terephthalate): A Real-Time Small-Angle X-ray Scattering Study," *Macromolecules*, vol. 37, no. 15, pp. 5646–5652, 2004.
- [55] M. H. E. Van der Beek, G. W. M. Peters, and H. E. H. Meijer, "Influence of Shear Flow on the Specific Volume and the Crystalline Morphology of Isotactic Polypropylene," *Macromolecules*, vol. 39, pp. 1805–1814, 2006.
- [56] 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, 2009.
- [57] T. B. van Erp, L. Balzano, A. B. Spoelstra, L. E. Govaert, and G. W. M. Peters, "Quantification of non-isothermal, multi-phase crystallization of isotactic polypropylene: The influence of shear and pressure," *Polymer*, vol. 53, no. 25, pp. 5896–5908, Nov. 2012.
- [58] J. D. Menczel and R. B. Prime, *Thermal analysis of polymers : Fundamentals ans Applications*. 2009.
- [59] G. Lamberti and C. Naddeo, "Some issues on polymer crystallization kinetics studied by DSC non isothermal tests," *Polym. Bull.*, vol. 56, no. 6, pp. 591–598, Feb. 2006.
- [60] G. Vanden Poel and V. B. F. Mathot, "High performance differential scanning calorimetry (HPer DSC): A powerful analytical tool for the study of the metastability of polymers," *Thermochim. Acta*, vol. 461, pp. 107–121, 2007.

- [61] G. Vanden Poel and V. B. F. Mathot, "High-speed/high performance differential scanning calorimetry (HPer DSC): Temperature calibration in the heating and cooling mode and minimization of thermal lag," *Thermochim. Acta*, vol. 446, pp. 41–54, 2006.
- [62] N. E. Hager, "Thin Heater Calorimeter," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 35, no. 5, p. 618, 1964.
- [63] S. . Adamovsky, A. . Minakov, and C. Schick, "Scanning microcalorimetry at high cooling rate," *Thermochim. Acta*, vol. 403, no. 1, pp. 55–63, 2003.
- [64] E. Zhuravlev and C. Schick, "Fast scanning power compensated differential scanning nano-calorimeter : 1 . The device," *Thermochim. Acta*, vol. 505, no. 1–2, pp. 1–13, 2010.
- [65] E. Zhuravlev and C. Schick, "Fast scanning power compensated differential scanning nano-calorimeter : 2 . Heat capacity analysis," *Thermochim. Acta*, vol. 505, no. 1–2, pp. 14–21, 2010.
- [66] A. T. Lorenzo, M. L. Arnal, J. Albuerne, and A. J. Müller, "DSC isothermal polymer crystallization kinetics measurements and the use of the Avrami equation to fit the data: Guidelines to avoid common problems," *Polym. Test.*, vol. 26, no. 2, pp. 222–231, 2007.
- [67] P. Sajkiewicz, L. Carpaneto, and A. Wasiak, "Application of the Ozawa model to non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate)," *Polymer*, vol. 42, no. 12, pp. 5365–5370, 2001.
- [68] F. De Santis and R. Pantani, "Nucleation density and growth rate of polypropylene measured by calorimetric experiments," *J. Therm. Anal. Calorim.*, Oct. 2012.
- [69] P. Supaphol and J. E. Spruiell, "Nonisothermal bulk crystallization of high-density polyethylene via a modified depolarized light microscopy technique: Further analysis," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 86, pp. 1009–1022, 2002.
- [70] A. Krumme, "Measuring crystallization kinetics of high density polyethylene by improved hot-stage polarized light microscopy," *Polym. Test.*, vol. 23, pp. 29–34, 2004.
- [71] T. Märtson, A. Ots, A. Krumme, and A. Löhmus, "Development of a faster hot-stage for microscopy studies of polymer crystallization," *Polym. Test.*, vol. 29, pp. 127–131, 2010.
- [72] V. Brucato, S. Piccarolo, and V. La Carrubba, "An experimental methodology to study polymer crystallization under processing conditions . The influence of high cooling rates," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 57, pp. 4129–4143, 2002.
- [73] G. Lamberti, F. De Santis, V. Brucato, and G. Titomanlio, "Modeling the interactions between light and crystallizing polymer during fast cooling," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 78, pp. 895–901, 2004.
- [74] S. a. E. Boyer and J.-M. Haudin, "Crystallization of polymers at constant and high cooling rates: A new hot-stage microscopy set-up," *Polym. Test.*, vol. 29, no. 4, pp. 445–452, Jun. 2010.
- [75] S. a. E. Boyer, P. Robinson, P. Ganet, J.-P. Melis, and J.-M. Haudin, "Crystallization of Polypropylene at High Cooling Rates: Microscopic and Calorimetric Studies," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 125, pp. 4219–4232, 2012.

- [76] S. a. E. Boyer, F. E. J. Fournier, C.-A. Gandin, and J.-M. Haudin, "CRISTAPRESS: An optical cell for structure development in high-pressure crystallization," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 85, p. 013906, 2014.
- [77] P. Le Bot, "Comportement thermique des semi-cristallins injectés. Application à la prédiction des retraits," Université de Nantes, 1998.
- [78] B. Le Neindre and P. Cancouët, "Équations d'état des polymères," *Tech. l'ingénieur*, 2009.
- [79] P. G. Tait, "Physics and Chemistry of the voyage of H.M.S Challenger," *Londres*, vol. 2, 1888.
- [80] J. H. Dymond and R. Malhotra, "The Tait equation: 100 years on," *Int. J. Thermophys.*, vol. 9, no. 6, pp. 941–951, 1988.
- [81] G. Tammann, "Über die Abhängigkeit der Volumina von Lösungen vom Druck," *Z. Phys. Chemi*, vol. 17, p. 620, 1895.
- [82] C. A. Hieber, "Modeling/Simulating the Injection Molding of Isotactic Polypropylene," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 42, no. 7, 2002.
- [83] R. S. Spencer and G. D. Gilmore, "Equation of State for High Polymers," *J. Appl. Phys.*, vol. 21, pp. 523–526, 1950.
- [84] J.-F. Luyé, "Etude thermophysique du refroidissement du polypropyène injecté," ENSAM-Paris, 1999.
- [85] J.-F. Luyé, G. Régnier, P. Le Bot, D. Delaunay, and R. Fulchiron, "PVT Measurement Methodology for Semicrystalline Polymers to Simulate Injection-Molding Process," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 79, pp. 302–311, 2000.
- [86] C.-P. Chiu, K.-A. Liu, and J.-H. Wei, "A methode for measuring PVT relationships of thermoplastics using an injection molding machine," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 35, no. 19, pp. 1505–1510, 1995.
- [87] B. Le Neindre and P. Cancouët, "Mesure des volumes spécifiques des polymères," *Tech. l'ingénieur*, 2009.
- [88] P. Zoller, T. Kehl, H. W. Starkweather Jr., and G. A. Jones, "The equation of state and heat of fusion of Poly(ether ether ketone)," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 27, no. 5, pp. 997–1007, 1989.
- [89] S. Chakravorty, "PVT testing of polymers under industrial processing conditions," *Polym. Test.*, vol. 21, no. 3, pp. 313–317, 2002.
- [90] M. H. E. Van der Beek, G. W. M. Peters, and H. E. H. Meijer, "The Influence of Cooling Rate on the Specific Volume of Isotactic Poly(propylene) at Elevated Pressures," *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 290, no. 5, pp. 443–455, 2005.
- [91] R. Forstner, G. W. M. Peters, and H. E. H. Meijer, "A novel dilatometer for PVT measurements of polymers at high cooling - and shear rates," *Intern. Polym. Process.*, vol. 24, no. 2, pp. 114–121, 2009.

- [92] A. Millischer, D. Delaunay, and Y. Jarny, "Thermomechanical coupling in BMC injection process : characterization, modelization and experimental validation," in *Proc. of the 3rd Canadian International Conference on composites*, 2001, pp. 191–202.
- [93] C. Schick, "Differential scanning calorimetry ( DSC ) of semicrystalline polymers," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 395, pp. 1589–1611, 2009.
- [94] M. Rides, J. Morikawa, L. Halldahl, B. Hay, H. Lobo, A. Dawson, and C. Allen, "Intercomparison of thermal conductivity and thermal diffusivity methods for plastics," *Polym. Test.*, vol. 28, no. 5, pp. 480–489, 2009.
- [95] A. Dawson, M. Rides, and J. Nottay, "The effect of pressure on the thermal conductivity of polymer melts," *Polym. Test.*, vol. 25, no. 2, pp. 268–275, 2006.
- [96] B. H. A. A. Van den Brule, "A network theory for the thermal conductivity of amorphous polymeric material," *Rheol. Acta*, vol. 28, pp. 257–266, 1989.
- [97] S. C. Dai and R. I. Tanner, "Anisotropic thermal conductivity in sheared polypropylene," *Rheol. Acta*, vol. 45, no. 3, pp. 228–238, 2005.
- [98] D. C. Venerus, J. D. Schieber, V. Balasubramanian, K. Bush, and S. Smoukov, "Anisotropic Thermal Conduction in a Polymer Liquid Subjected to Shear Flow," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, no. 9, p. 098301, 2004.
- [99] K. Kurabayashi, "Anisotropic Thermal Properties of Solid Polymers," *Int. J. Thermophys.*, vol. 22, no. 1, pp. 277–288, 2001.
- [100] 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.
- [101] F. de Ponte and S. Klarsfeld, "Conductivité thermique des isolants," *Tech. l'ingénieur*, 2012.
- [102] W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler, and G. L. Abbott, "Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity," *J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 9, p. 1679, 1961.
- [103] B. Hay, J.-R. Filtz, and J.-C. Bastsale, "méthode flash Mesure de la diffusivité thermique par la méthode flash," *Tech. l'ingénieur*, vol. R 2 955, pp. 1–12, 2004.
- [104] M. Gustavsson, E. Karawacki, and S. E. Gustafsson, "Thermal conductivity, thermal diffusivity, and specific heat of thin samples from transient measurements with hot disk sensors," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 62, no. 12, pp. 3856–3859, 1994.
- [105] E. Verdonck, K. Schaap, and L. C. Thomas, "A discussion of the principles and applications of Modulated Temperature DSC (MTDSC).," *Int. J. Pharm.*, vol. 192, no. 1, pp. 3–20, 1999.
- [106] S. M. Marcus and R. L. Blaine, "Thermal conductivity of polymers , glasses and ceramics by modulated DSC," vol. 243, pp. 231–239, 1994.

- [107] R. L. Blaine and S. M. Marcus, "Derivation of temperature-modulated DSC thermal conductivity equations," *J. Therm. Anal.*, vol. 54, pp. 467–476, 1998.
- [108] T. Jurkowski, Y. Jarny, and D. Delaunay, "Estimation of thermal conductivity of thermoplastics under moulding conditions an apparatus and an inverse algorithm," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 40, no. 17, pp. 4169–4181, 1997.
- [109] 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.
- [110] 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," *Polym. Test.*, vol. 31, no. 6, pp. 819–827, Sep. 2012.



## **Chapitre 2**

# Etude calorimétrique du PEEK sur une large gamme de température

<b>1. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE : LE PEEK, UN POLYMERE HAUTE PERFORMANCE</b>	<b>56</b>
1.1. CARACTERISTIQUES GENERALES	56
1.2. SECTEURS D'ACTIVITES	57
1.3. CRISTALLISATION DU PEEK	58
1.4. FUSION	61
1.5. DÉGRADATION	62
<b>2. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA CRISTALLISATION PAR DIFFERENTES METHODES CALORIMETRIQUES</b>	<b>64</b>
2.1. CALORIMETRIE CLASSIQUE	64
2.1.1. DISPOSITIF ET PROTOCOLE	64
2.1.2. CRISTALLISATION ISOTHERME	64
2.1.3. CRISTALLISATION ANISOTHERME	69
2.2. NANO-CALORIMETRIE	72
2.2.1. DISPOSITIF	72
2.2.2. PREPARATION DE L'ÉCHANTILLON ET ESTIMATION DE SA MASSE	73
2.2.3. CRISTALLISATION ISOTHERME	74
2.2.4. ETUDE DE LA FUSION	79
<b>3. CONCLUSION PARTIELLE</b>	<b>81</b>
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 2</b>	<b>83</b>

*Ce chapitre est dédié à la caractérisation de la cristallisation du PEEK (poly éther éther cétone), un polymère semi-cristallin haute performance possédant des températures de transition vitreuse et de fusion élevées.*

*La première partie de ce chapitre est une revue bibliographique qui a pour but de positionner notre étude par rapport à la littérature. Nous allons ainsi aborder les problématiques de la cristallisation, de la fusion et de la dégradation du PEEK.*

*La seconde partie présente les résultats de l'étude expérimentale du PEEK par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) classique. Pour élargir le domaine de températures, le PEEK a été étudié par nano-calorimétrie pour la première fois. Cette partie a été réalisée en collaboration avec Xavier Tardif [1], lors de son post-doctorat à l'Université de Rostock (Prof. C. Schick).*

## 1. Revue Bibliographique : Le PEEK, un polymère haute performance

### 1.1. Caractéristiques générales

Le PEEK, Poly(éther éther cétone), fait partie de la famille des PAEK, Poly(aryl ether cétone). Celui-ci est composé d'une structure quasi linéaire et aromatique de deux groupements éther et d'une fonction cétone. De part sa structure, le PEEK est un thermoplastique caractérisé par des températures de transition vitreuse et de fusion élevées, de 143°C et 343°C respectivement à pression atmosphérique. De plus, il possède une température de service en continu de 240°C, juste en dessous de celles des polyamide-imides et polyimides [2]. La cristallisation du PEEK conduit à une structure cristalline orthorhombique dont les paramètres de maille sont :  $a = 7,75-7,78 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,86-5,92 \text{ \AA}$  et  $c = 10-10,06 \text{ \AA}$  avec  $c$  est dans la direction des chaînes [3][4].

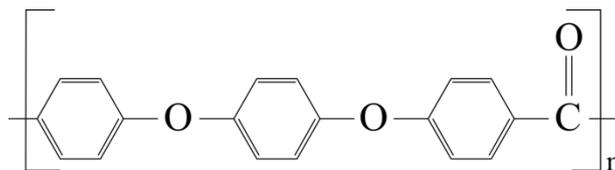


Figure II- 1 Unité répétitive du PEEK

Le PEEK a été initialement commercialisé par l'entreprise ICI dans les années 80, avant que celle-ci soit rachetée par Victrex en 1992. Les brevets ayant expiré à la fin des années 90, de nouveaux fabricants proposent du PEEK, même si Victrex reste actuellement majoritaire [5]. A titre d'exemple, nous pouvons citer d'autres acteurs du marché: Solvay avec sa gamme KetaSpire, Evonik avec le Vestakeep ou Panjin Zhongrun High Performance Polymers.

La société Victrex commercialise plusieurs grades de PEEK correspondant à différentes masses molaires, le 90g étant le grade le plus fluide. La comparaison des propriétés mécaniques pour les différents grades est présentée dans le Tableau II- 1. Les différences se trouvent essentiellement au niveau de l'allongement en traction avant rupture et de la résistance aux chocs.

Tableau II- 1 Propriétés mécaniques de différents grades de PEEK à température ambiante[6]

	PEEK 90g	PEEK 150g	PEEK 450g
<b>Résistance à la traction [MPa]</b>	110	110	110
<b>Allongement à la rupture [%]</b>	15	25	45
<b>Module de flexion [GPa]</b>	4.3	4.3	4.1
<b>Résistance au choc Izod [kJ/m<sup>2</sup>]</b>	4.5	5	7.5

Le PEEK est fourni par Victrex sous forme de granulé (« g ») pour l'injection ou l'extrusion ou en poudre (« p ») pour le moulage par compression par exemple. Aussi ce polymère haute performance est bien souvent utilisé comme matrice dans les composites. Pour illustration, les propriétés mécaniques des composites Verre/PEEK et Carbone/PEEK sont présentées pour un même taux de fibres dans le Tableau II- 2. Comme pour tous les polymères, ses caractéristiques mécaniques dépendent fortement de la température. Celles-ci diminuent avec la température et chutent brutalement lors de la transition vitreuse.

Tableau II- 2 Propriétés mécaniques de composite avec une matrice PEEK[2]

	Température	450g renforcé de 30% de fibres de verre	450g renforcé de 30% de fibres de carbone
<b>Résistance à la traction [MPa]</b>	23°C	156	233
	250°C	34	43
<b>Allongement à la rupture [%]</b>	23°C	2	1.5
<b>Module de flexion [GPa]</b>	23°C	10	20.2
	250°C	3	5.1

## 1.2. Secteurs d'activités

Le marché des polymères hautes performances PAEK, dont fait partie le PEEK, est en pleine expansion avec une production de 4000-4200t en 2012. Les caractéristiques recherchées seront décrites brièvement dépendamment ses secteurs d'activité [2], [5], [6]:

L'aérospatial et l'aéronautique étaient les premiers secteurs d'activité pour les polymères hautes performances, notamment parce qu'ils sont relativement moins sensibles au prix si ceux-ci permettent une réduction de la masse des appareils. Les caractéristiques recherchées sont : la résistance mécanique, la faible masse volumique, la résistance aux carburants et le faible dégagement de fumées lors d'un feu. Les PAEK sont utilisés par exemple pour la fabrication de pièces de turbines, des valves de robinets à kérosène et des ventilateurs.

Le secteur du transport automobile semblait limité *a priori* pour les polymères hautes performances à cause de la sensibilité au prix, entraînant notamment la recherche de solutions à partir d'autres polymères techniques comme les polyamides. Cependant de plus en plus de pièces, tels que les paliers, les roulements ou engrenages de direction, sont fabriqués en PEEK. La bonne résistance au

frottement et à l'usure des pièces ont fait du domaine du transport le premier secteur d'activité du PEEK.

Dans l'industrie, notamment la pétrochimie ou de l'extraction du pétrole, les pièces de PAEK sont recherchées pour leurs résistances chimiques, notamment pour les pompes, les vannes et les joints.

Les PAEK sont aussi utilisés par les secteurs de l'électricité et de l'électronique pour réaliser des connecteurs et des câbles hautes performances. Les propriétés recherchées sont alors la constante diélectrique et une tension de claquage élevées même en température. De plus, la très bonne résistance aux rayons gamma ouvre au PEEK le secteur de l'énergie pour le gainage des câbles.

Le PEEK est également utilisé dans le secteur médical, car celui-ci est biocompatible, comme par exemple au niveau des prothèses ou de l'instrumentation qui doivent subir de nombreux cycles de stérilisation.

Finalement, les thermoplastiques hautes performances PAEK sont utilisés dans de nombreux secteurs d'activités, dont la répartition est présentée Figure II- 2. Cela souligne l'importance et la nécessité de caractériser ces matériaux, en vue d'optimiser au mieux leurs conditions de mise en forme et donc la qualité des pièces finales.

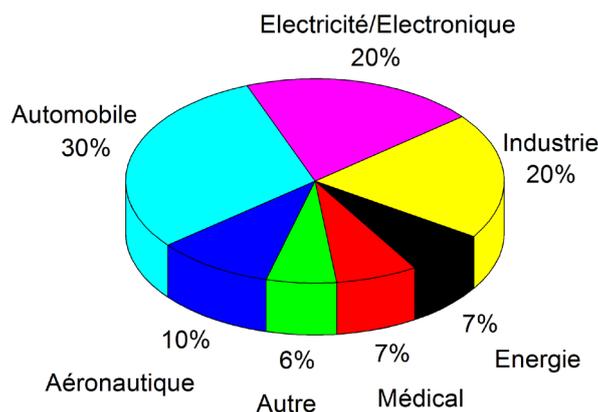


Figure II- 2 Secteurs d'activités des PAEK[5]

### 1.3. Cristallisation du PEEK

La température de fusion thermodynamique  $T_f^0$  d'un polymère haute performance comme le PEEK est élevée. Elle est mesurée par plusieurs auteurs [7]–[10] à environ  $390 \pm 5^\circ\text{C}$  associée à une enthalpie de fusion d'environ 130J/g. Celle-ci correspond à la température de fusion d'un cristal parfait de taille infinie, c'est à dire sans effet de surfaces. Elle influence directement la germination et la croissance par le degré de surfusion  $\Delta T$  correspondant à l'écart entre  $T_f^0$  et la température actuelle du polymère  $T$ .

Le PEEK cristallise sous forme sphérolitique et la vitesse de croissance a été étudiée à partir de la théorie d'Hoffman Lauritzen [11], présentée dans le chapitre précédent. Cette équation (Eq. II.1) comporte un terme relatif à la croissance des lamelles par rapport au degré de surfusion et du coefficient  $K_g$  (Eq. II.2) qui est fonction des tensions de surfaces et du régime de croissance ( $Y =$

4 pour les régimes I et III et  $Y = 2$  pour le régime II). La température de transition entre les régimes II et III est donnée à 280°C par Chen et Porter [12] et 296°C par Wei *et al.* [13]. Le second terme de l'équation 1 décrit l'aptitude des chaînes à se mouvoir dans le fondu. Celui-ci est obtenu à partir de l'énergie d'activation du mouvement  $U^*$  et de la température  $T_\infty$  à partir de laquelle tout mouvement est rendu impossible. Quelques valeurs des coefficients d'Hoffman-Lauritzen estimés par les auteurs [12][14][15] sont rassemblées dans le Tableau II- 3. L'influence de la masse molaire est donnée par Day *et al.* [16].

$$G = G_0 \exp\left(-\frac{K_g}{T(T_f^0 - T)}\right) \exp\left(-\frac{U^*}{R(T - T_\infty)}\right) \quad \text{Eq. (II.1)}$$

$$K_g = \frac{Y b_0 \sigma \sigma_e T_f^0}{k_b \Delta h_f} \quad \text{Eq. (II.2)}$$

Tableau II- 3 Paramètres d'Hoffman-Lauritzen du PEEK

	$G_0$ [m/s]	$K_g$ [K <sup>2</sup> ]	$U^*$ [J/mol]	$T_f^0$ [°C]	$T_{inf}$ [°C]
<b>Chen et Porter 1999</b> [12]	/	$K_{g-III}=12,11.10^5$ et $K_{g-II}= 6,67.10^5$	6270	384	115
<b>Jenkins et al. 2003</b> [14]	/	$K_{g-III}= 6,8.10^5$	6300	/	$T_g-30$
<b>Nicodeau 2005</b> [15]	100	$7.10^5$	6500	390	110

Il est à noter que certains auteurs utilisent une écriture différente du terme de croissance des lamelles cristallines, où  $K$  correspond à  $K_g/T_f^0$ . Dans ce cas, les paramètres d'Hoffman-Lauritzen sont rassemblés dans le Tableau II- 4.

Tableau II- 4 Paramètres d'Hoffman-Lauritzen modifié du PEEK

	$G_0$ [m/s]	$K$ [K]	$U^*$ [J/mol]	$T_f^0$ [°C]	$T_{inf}$ [°C]
<b>Blundell et Osborn 1983</b> [10]	/	590	8360	395	92.4
<b>Cebe et Hongt 1986</b> [17]	/	660	8360	395	85.4
<b>Choe et Lee 1989</b> [9]	750	802	63536	385	0

La cristallisation isotherme du PEEK est classiquement étudiée à l'aide de la théorie d'Avrami (Eq. I.9). L'identification des paramètres est obtenue en traçant  $\ln(-\ln(1 - \alpha))$  en fonction de  $\ln(t)$ . La droite ainsi formée donne  $n$  sa pente et  $K_{av}$  son ordonnée à l'origine. De nombreux auteurs [17]–[21] montrent que le graphique d'Avrami présente deux sections de droite successives, comme le présente la Figure II- 3. La première portion de droite, dont l'exposant  $n$  est souvent trouvé entre 2,5 et 3, correspond à une cristallisation primaire majoritaire, c'est-à-dire, à la croissance 3D de sphérolites à partir d'une germination instantanée ou contrôlée par la diffusion. La seconde portion correspond au moment où la cristallisation secondaire devient prépondérante, avec un exposant  $n$  de l'ordre de 1 ou 1,5 associé à une croissance 1D.

Une observation similaire a été faite en anisotherme, où les courbes du graphique d'Ozawa (Eq. I.13) à vitesses constantes,  $\ln(-\ln(1 - \alpha))$  en fonction de  $\ln V$ , où  $V$  est la vitesse de refroidissement, ne forment pas des droites [15][17][22]. La fin du changement de phase est aussi fortement ralentie par la cristallisation secondaire [23].

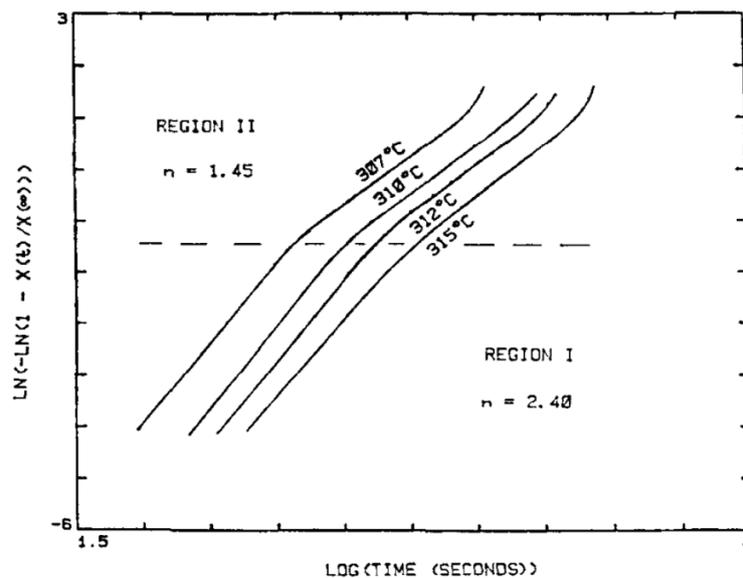


Figure II- 3 Graphique d'Avrami à deux sections linéaires de la cristallisation du PEEK en isotherme [18]

Devant ce constat, certains auteurs comme Velisaris et Seferis [18], Cebe [24] ou Bessard *et al.* [20] (Figure II- 4), ont cherché à représenter la cristallisation du PEEK comme la somme pondérée de deux mécanismes modélisés chacun par une forme d'Avrami. Cette approche peut être critiquée, car la cristallisation secondaire interlamellaire s'approche plus d'un milieu confiné que d'un milieu infini tel que considéré dans le formalisme d'Avrami.

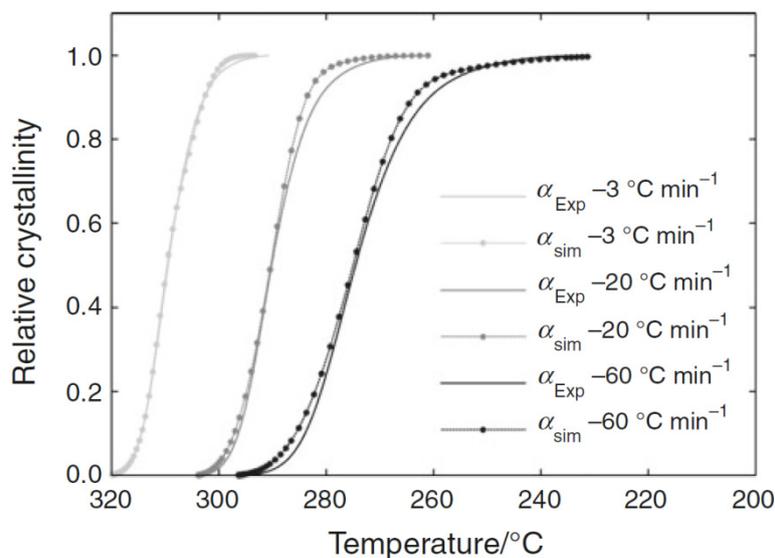


Figure II- 4 Comparaison avec l'expérience du modèle de Bessard *et al.*[20]

Une approche plus rigoureuse est mise en place par Hillier [25] où la cristallisation primaire est aussi obtenue à l'aide du modèle d'Avrami. Cependant la cristallisation secondaire est calculée à partir d'une convolution de la fonction d'Avrami par une exponentielle décroissante avec  $n_2$  fixé à 1. Cette approche a été reprise par Cruz Pinto *et al.* [21] mais avec en utilisant le formalisme de Tobin [26]–[28]. Néanmoins il est nécessaire de rappeler que les hypothèses du modèle de Tobin sont critiquables [29]. L'un des principaux problèmes est que la croissance dans la partie non transformée est basée sur l'instant initial et non sur la zone transformée à l'instant  $t$ .

Une démarche différente est proposée par Choe et Lee [9] (Figure II- 5) puis Phillips et Manson [30] qui présentent la cristallisation du PEEK comme la compétition entre deux processus de nucléation-croissance. Pour cela, ils utilisent la forme étendue de Tobin aux cas anisothermes en prenant en compte la nucléation homogène (depuis la phase fondue) et la nucléation hétérogène (depuis un substrat).

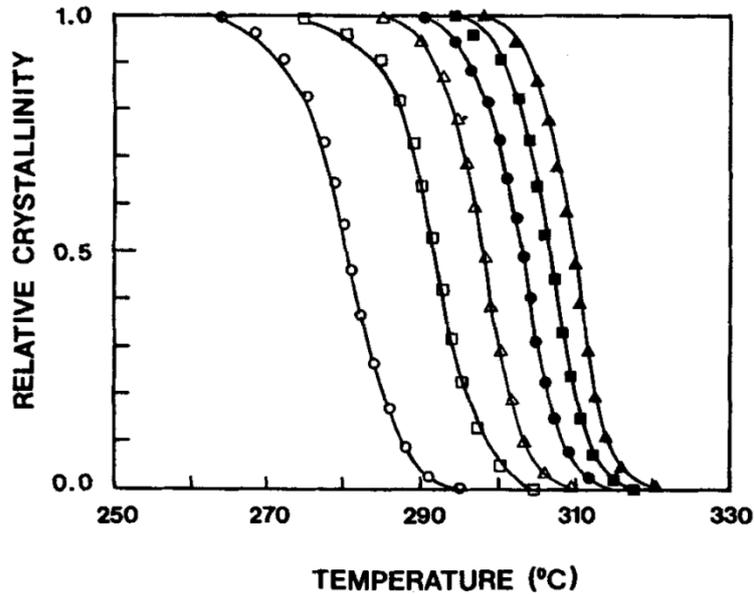


Figure II- 5 Comparaison avec l'expérience du modèle de Choe et Lee [9] à : 2, 3, 5, 10, 20 et 50K/min.

### 1.4.Fusion

Pour la cristallisation à haute température, de nombreux essais calorimétriques ont montré un double pic lors de la fusion (Figure II- 6). Deux raisons sont avancées pour expliquer ce phénomène :

- La fusion de deux populations de taille de cristaux différente formées pendant la cristallisation.
- La réorganisation des cristaux lors de la rampe de chauffage.

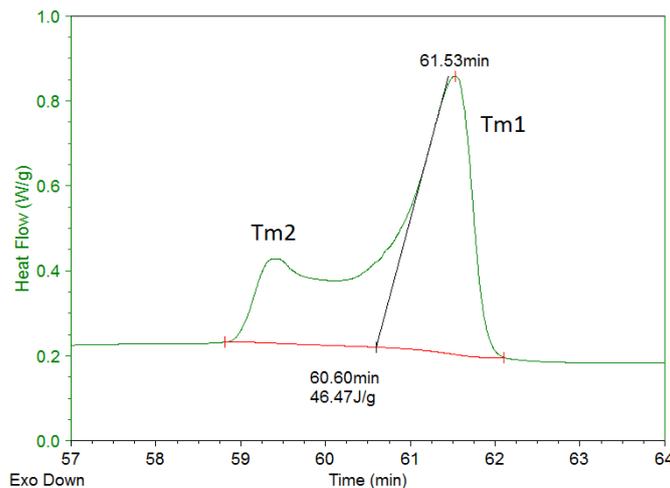


Figure II- 6 Double pic de fusion du PEEK pendant un chauffage à 10K/min après une cristallisation isotherme à 318°C

L'hypothèse de la formation de deux populations différentes a été étayée par Basset *et al* [31] par des études calorimétriques et des observations par microscopie électronique. Pour arriver à cette

conclusion, ils ont comparé les fusions issues de cristallisations isothermes à 310°C pour des temps compris entre 1 minute et 22 heures. Ko et Woo [32] confirment cette hypothèse en montrant que le pic mineur dépend de la température de cristallisation et du temps de maintien. L'étude à l'aide d'un microscope électronique en transmission (TEM) avant et après fusion partielle de Tan *et al.* [33] expliquent que le pic minoritaire est dû à la fusion de lamelles formées par cristallisation secondaire, c'est à dire des lamelles formées par nucléation hétérogène sur les lamelles primaires préexistantes.

Cheng *et al.* [34] observent que le pic principal de fusion ( $Tm1$ ) ne dépend pas de la température de cristallisation isotherme, contrairement au second pic ( $Tm2$ ) qui augmente avec celle-ci. Néanmoins à la différence des études présentées ci-dessus, Cheng *et al.* ont étudié l'influence de la vitesse de chauffage. Plus celle-ci est grande, plus la proportion du pic  $Tm1$  devient importante par rapport à l'enthalpie totale de fusion. Ils concluent qu'il s'agit d'une réorganisation des cristaux. Cela veut dire que les lamelles cristallines les plus imparfaites vont fondre en premier et recristalliser ensuite pour former des cristaux plus parfaits. Le pic principal ( $Tm1$ ) correspond à la fusion des cristaux les plus parfaits et des lamelles les plus épaisses. L'exothermie de la recristallisation n'est pas détectée par une DSC conventionnelle (non-modulée) car celle-ci est inférieure à l'endothermie de fusion. Lee et Porter [8] arrivent à la même conclusion pour des échantillons cristallisés classiquement et en cristallisation froide. Cette explication est aussi étayée par Blundell [35] à partir de mesures de densité, de diffusion aux petits et grands angles. Plus récemment, à l'aide d'une DSC modulée, Wei *et al.* [13] mettent en évidence la fusion-recristallisation-refusion lors du chauffage de cristaux formés entre 280 et 310°C. La composante de recristallisation est visible sur le flux "non-reversing". Ainsi le pic minoritaire endothermique doit être appréhendé comme la superposition de la fusion des cristaux les moins bien formés et de leurs recristallisations.

## 1.5.Dégradation

Le PEEK se dégrade lorsqu'il est maintenu à une température supérieure à sa température de fusion. Les auteurs s'accordent à dire que le processus dominant la dégradation comprise entre 340 et 450°C est la réticulation des chaînes macromoléculaires. Celle-ci est d'ailleurs plus rapide en présence d'oxygène. En effet, l'énergie d'activation apparente sous air est de 80-120 kJ/mol alors que sous azote, elle est de 200-280 kJ/mol [36]. La ramification des chaînes entraîne une augmentation importante de la viscosité (voir Figure II- 7) et de la masse molaire, qui engendre une diminution de la vitesse de cristallisation. De plus, la dégradation introduit des défauts de chaînes réduisant le taux de cristallinité et par conséquent l'enthalpie de cristallisation [37].

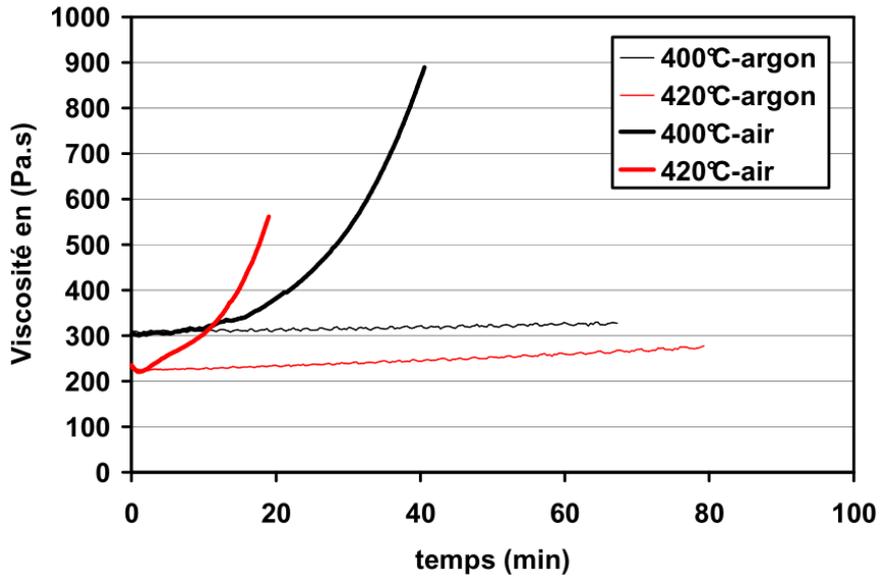


Figure II- 7 Influence de la dégradation et de l'environnement sur la viscosité du PEEK [38]

Pour des températures supérieures à 450°C, le PEEK va commencer à se décomposer en dégageant des produits volatiles. Comme le montrent Nandan *et al.* [39] à l'aide d'une analyse thermogravimétrique (ATG), la scission des chaînes devient prédominante et les pertes en masse deviennent très importantes à partir de 537°C (température de perte de 5% en masse) comme le montre la Figure II- 8. Pour plus d'informations sur la décomposition et les dégagements de produits, le lecteur pourra se référer à la revue de Patel *et al.* [40].

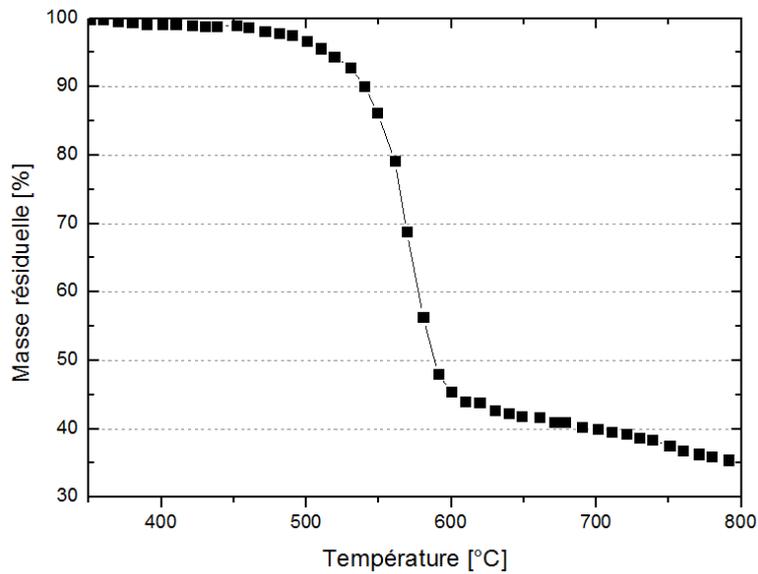


Figure II- 8 Pourcentage de masse résiduelle de PEEK en fonction de la température[39]

## 2. Etude expérimentale de la cristallisation par différentes méthodes calorimétriques

Le PEEK utilisé lors de notre étude est fourni par Victrex sous le nom commercial PEEK 150g avec une masse molaire de 85000 kg/mol. La cristallisation d'un PEEK ayant une masse molaire similaire a été étudiée pour les hautes températures par Wang [7] et Kuo [19]. De plus Wang a obtenu des points de la cinétique à basses températures (<170°C) par cristallisation froide, c'est-à-dire une cristallisation isotherme depuis un échantillon 100% amorphe, préalablement trempé sous la température de transition vitreuse.

### 2.1. Calorimétrie classique

#### 2.1.1. Dispositif et protocole

La DSC classique (Calorimétrie différentielle à balayage) utilisée pour l'étude de la cristallisation isotherme et anisotherme pour les hautes températures est un appareil *TA Q200*. Celui-ci a préalablement été calibré en flux et en température à partir d'indium pur. Des échantillons de 3 mg de PEEK, un pour chaque essai, sont préparés et scellés dans des capsules d'aluminium. Pour toutes les mesures présentées, une ligne de base à partir d'une capsule vide pour un même cycle thermique a été soustraite.

Suite à des essais préalables sur le nanocalorimètre, la température du palier de fusion a été choisie à 380°C pour effacer l'histoire thermique. Cette température se situe juste sous la température de fusion thermodynamique  $T_f^0$ , d'environ  $390 \pm 5^\circ\text{C}$  [7]–[10], pour limiter le vieillissement prématuré de l'échantillon par réticulation [37] accéléré notamment par le rapport surface/masse très élevé. Par cohérence, la même température de fusion a été choisie en DSC Classique.

#### 2.1.2. Cristallisation isotherme

Pour les essais de cristallisation isotherme, le PEEK est tout d'abord fondu à 380°C pendant 2 minutes. Puis, celui-ci est refroidi le plus rapidement possible (de l'ordre de 200K/min pour notre DSC classique) jusqu'à une température de cristallisation et est maintenue pendant 30 minutes. Le polymère est alors refroidi jusqu'à la température ambiante avant de subir une rampe de chauffage à 10K/min pour observer la fusion.

Au cours du cycle de température, la DSC enregistre le flux thermique du polymère par différence avec la référence. La Figure II- 9 présente l'exemple d'une cristallisation isotherme à 320°C et sa fusion. Nous pouvons voir le signal exothermique associé à la cristallisation pendant le palier isotherme et le signal endothermique dû à la fusion. L'étude et l'explication de la formation de ces deux pics de fusion seront abordées dans le paragraphe 2.2.4.

La gamme de température pour la cristallisation isotherme est limitée pour deux raisons. La première est la vitesse de refroidissement. En effet, la mesure n'est pas exploitable lorsque la cristallisation a commencé avant le palier isotherme. La seconde est que le flux doit être suffisamment important et être supérieur au bruit de mesure. Pour les plus hautes températures, la cristallisation est très lente et le flux dégagé est étalé sur un temps trop long pour permettre son intégration. C'est pourquoi nous avons pu exploiter uniquement quatre températures de cristallisation : 318, 320, 323 et 325°C.

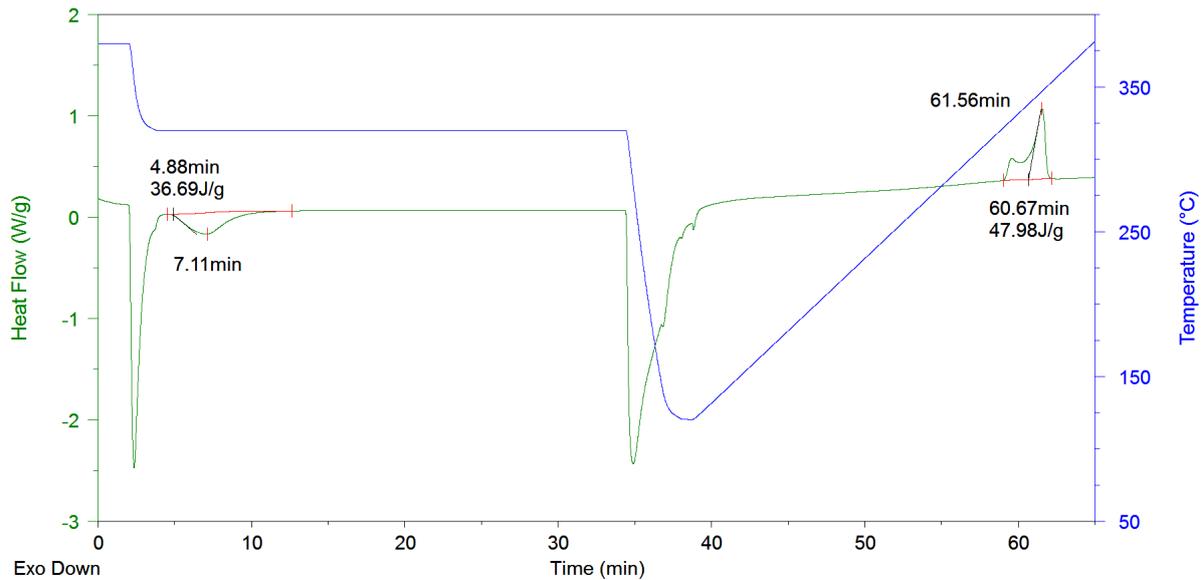


Figure II- 9 Flux de chaleur issu d'une cristallisation isotherme à 320°C et de sa fusion.

L'intégration partielle du flux de cristallisation donne l'évolution de la cristallinité relative pendant le palier isotherme (traits pleins sur Figure II- 10). Il est d'ailleurs observable, comme attendu, que la vitesse de la transformation augmente avec le degré de surfusion.

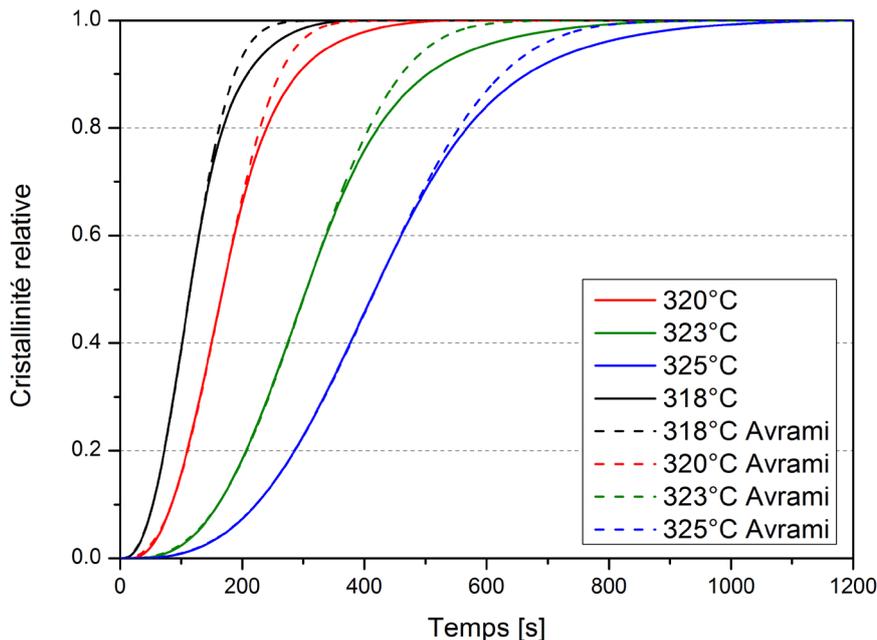


Figure II- 10 Cristallinités relatives obtenues à partir d'essais DSC isothermes et modèle d'Avrami

Les paramètres du modèle d'Avami [41]–[43] sont obtenus en traçant  $\ln(-\ln(1 - \alpha(t)))$  en fonction de  $\ln(t)$  (Figure II- 11). Comme présenté dans la section bibliographique II-1.3 ; la droite d'Avrami pour le PEEK comporte deux portions linéaires relatives aux instants où la cristallisation primaire puis la secondaire sont majoritaires. S'inspirant des modèles à deux fonctions[18][20][24],  $K_{av}$  et  $n$  ont été identifiés pour deux zones :  $\alpha$  compris entre 0,05 et 0,7 ainsi qu'entre 0,8 et 0,99. Les résultats présentés dans le Tableau II- 5 suggèrent que la cristallisation primaire du PEEK ( $n$  proche de 3) est sphérolitique avec une germination instantanée conformément à la littérature. Pour

la seconde portion de droite, l'exposant  $n$  est environ égal à 1,5 correspondant à des bâtonnets dont la germination est contrôlée par la diffusion.

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-K_{Av}t^n) \quad \text{Eq. (II.3)}$$

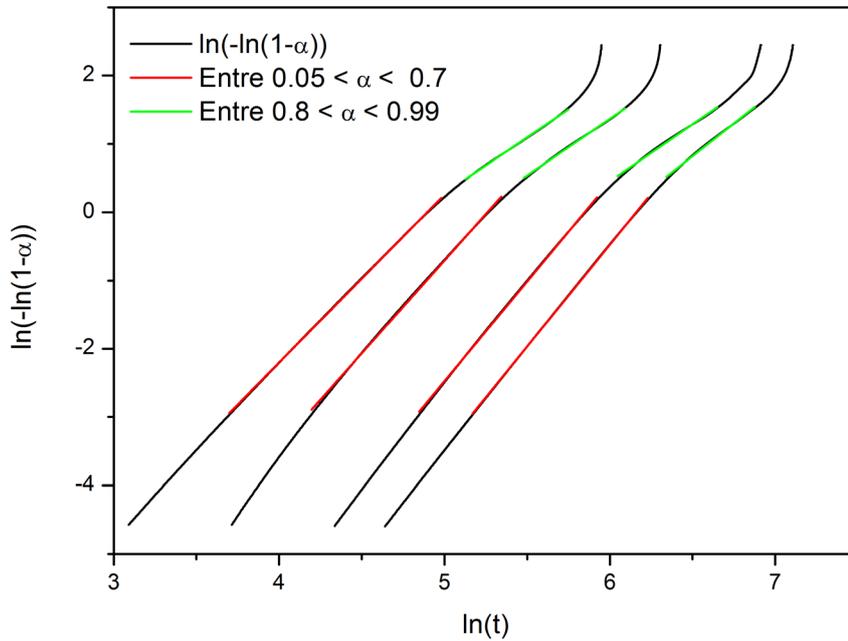


Figure II- 11 Droites d'Avrami pour la cristallisation isotherme du PEEK entre 318 et 325°C

Tableau II- 5 Paramètres d'Avrami du PEEK

0,05 ≤ α ≤ 0,7			0,8 ≤ α ≤ 0,99		
Tc [°C]	n	K <sub>Avrami</sub> [s <sup>-n</sup> ]	Tc [°C]	n	K <sub>Avrami</sub> [s <sup>-n</sup> ]
318	2.46	5.88E-06	318	1.63	3.71E-04
320	2.72	6.10E-07	320	1.65	1.92E-04
323	2.92	3.78E-08	323	1.66	7.22E-05
325	2.98	1.03E-08	325	1.91	9.28E-06

Les cristallinités relatives expérimentales et celles calculées à partir du modèle d'Avrami pour  $\alpha$  compris entre 0,05 et 0,7 sont présentées en pointillés sur la Figure II- 10. Les deux courbes sont parfaitement superposées pour des degrés d'avancement inférieurs à 0,7, s'accordant au fait que le modèle d'Avrami prend en compte uniquement la cristallisation primaire. La fin de la cristallisation est donc mal décrite à cause de la cristallisation secondaire.

Pour tenir compte de la cristallisation secondaire, nous avons tout d'abord cherché à utiliser le modèle de Velisaris et Seferis [18] développé et souvent cité pour le PEEK. Ce modèle est composé de la somme de la cristallisation primaire et de la cristallisation secondaire pondérée par le coefficient  $\alpha_m$ . Les deux mécanismes sont représentés par la formulation d'Avrami. Cela soulève une remarque sur la non-pertinence de l'utilisation de la forme exponentielle d'Avrami pour la cristallisation secondaire interlamellaire au lieu d'un milieu infini. De plus certains auteurs [44][45] considèrent que la cristallisation secondaire évolue, comme l'épaisseur des lamelles, en fonction du logarithme du temps.

$$\alpha(t) = \alpha_m(1 - \exp(-K_1(T).t^{n_1})) + (1 - \alpha_m) * (1 - \exp(-K_2(T).t^{n_2})) \quad \text{Eq. (II.4)}$$

Dans un premier temps, nous avons cherché à identifier les 5 paramètres du modèle par minimisation à l'aide de l'algorithme de Levenberg-Marquardt implémenté dans Matlab<sup>®</sup>. Cependant l'identification suivante est risquée à cause de minimums locaux, donnant une dépendance non souhaitée de la solution aux paramètres initiaux.

Pour diminuer les degrés de liberté de l'estimation, il a été choisi d'imposer le coefficient  $\alpha_m$  à 0,7 et de contraindre les coefficients  $n_1$  entre 2,5 et 4 et  $n_2$  entre 1 et 2.5. Comme présenté sur la Figure II-12, les cristallinités relatives expérimentales et identifiées par le modèle de Velisaris et Seferis sont superposées. Bien que les valeurs de  $n_1$  soient cohérentes, le Tableau II- 6 montre que les valeurs de  $n_2$  sont proches de la borne supérieure imposée, sans signification physique pour de la cristallisation secondaire.

Le modèle de Velisaris et Seferis permet de bien décrire l'avancement de la cristallisation, cependant ces paramètres peuvent ne pas représenter la physique associée au phénomène. Il est d'ailleurs à noter que dans la publication d'origine, le coefficient  $\alpha_m$  obtenu dans le cas isotherme est de 0,085. Cela laisse suggérer que la cristallisation primaire est presque nulle, ce qui est physiquement peu probable. En effet, il est bien entendu nécessaire de créer des lamelles cristallines avant de prévoir un épaissement de celles-ci. Face à ce constat, nous choisissons de ne pas présenter ce modèle pour les mesures anisothermes (section 2.1.3).

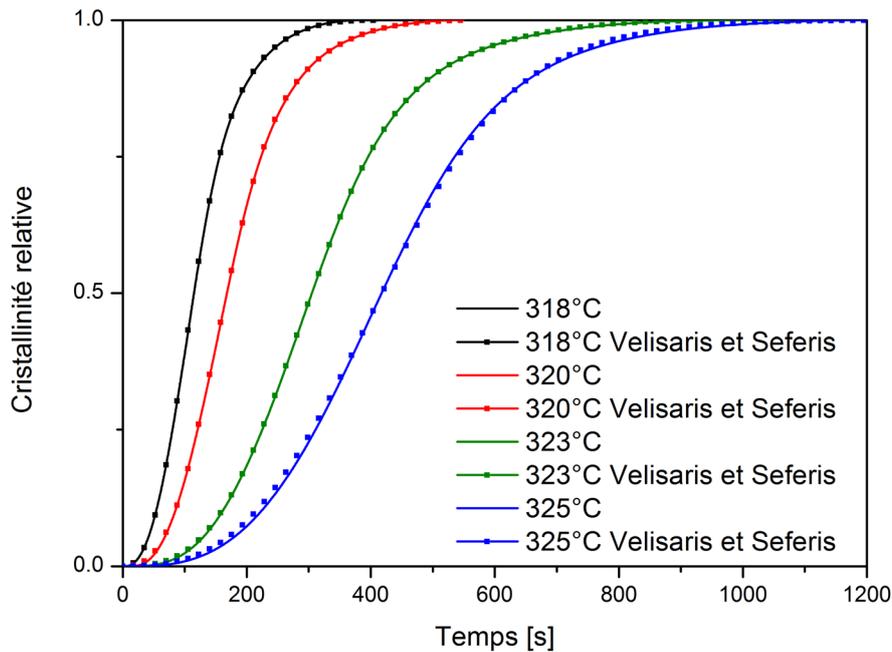


Figure II- 12 Comparaison des cristallinités relatives expérimentales et identifiées à l'aide du modèle de Velisaris et Seferis avec des coefficients contraints

Tableau II- 6 Paramètres du modèles de Velisaris et Seferis identifiés

T <sub>c</sub> [°C]	K <sub>1</sub> [s <sup>-n<sub>1</sub></sup> ]	n <sub>1</sub>	K <sub>2</sub> [s <sup>-n<sub>2</sub></sup> ]	n <sub>2</sub>	α <sub>m</sub>
318	4.06E-06	2.61	2.11E-06	2.48	0.7
320	4.05E-07	2.86	8.23E-07	2.50	0.7
323	1.99E-08	3.08	2.76E-07	2.46	0.7
325	1.48E-08	2.95	1.26E-07	2.50	0.7

Contrairement au modèle précédent, le modèle d'Hillier [25] présente la cristallisation totale comme deux mécanismes de cristallisation. Le premier phénomène est obtenu à partir de la formulation classique d'Avrami, alors que le second, pour la cristallisation secondaire, est composé d'une convolution de la fonction d'Avrami par une exponentielle décroissante. L'intégrale sera calculée à l'aide des quadratures de Gauss-Legendre.

$$\alpha_{tot} = \alpha_1(t) + (1 - \alpha_m)K_2 \int_0^t (1 - \exp(-K_1\theta^n))(\exp(-K_2(t - \theta))) d\theta$$

Eq. (II.5)

Où  $\alpha_1(t) = \alpha_m(1 - \exp(-K_1t^n))$

Pour la minimisation, il a été choisi de fixer le coefficient  $\alpha_m$  à 0,7 conformément à la Figure II- 10 et de laisser libre les autres paramètres. Les cristallinités relatives après identification sont superposées aux mesures expérimentales comme le montre la Figure II- 13. L'exposant  $n_1$  identifié avec modèle d'Hillier (Tableau II- 7) est en bon accord avec l'exposant d'Avrami (cristallisation primaire) estimé précédemment, justifiant ainsi la pertinence de ce modèle.

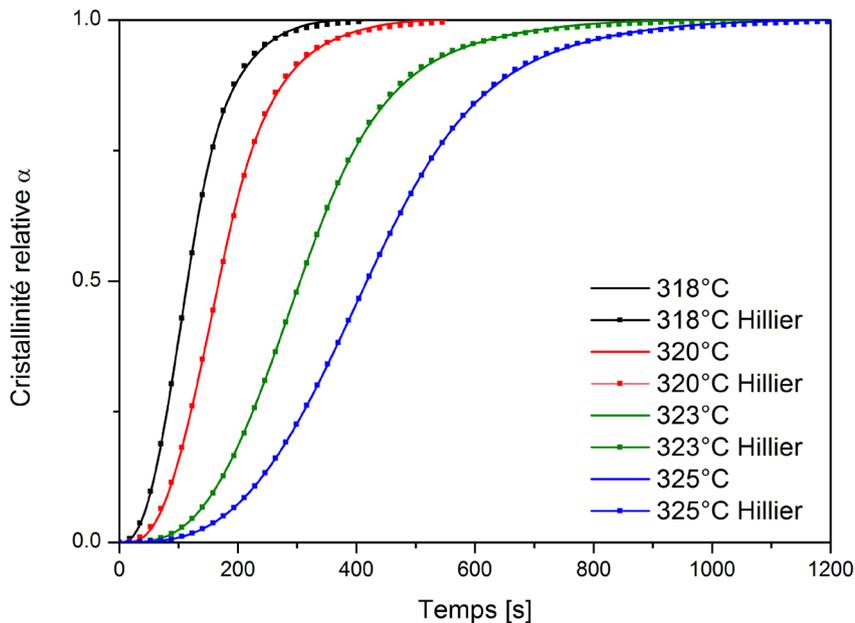


Figure II- 13 Comparaison des cristallinités relatives expérimentales et identifiées à l'aide du modèle d'Hillier

Tableau II- 7 Paramètres du modèle d'Hillier identifiés

$T_c$ [°C]	$K_1$ [s <sup>-n<sub>1</sub></sup> ]	$n_1$	$K_2$ [s <sup>-1</sup> ]	$\alpha_m$
318	8.41E-06	2.45	1.52E-02	0.7
320	9.55E-07	2.69	1.11E-02	0.7
323	3.70E-08	2.98	6.73E-03	0.7
325	1.25E-08	3	5.91E-03	0.7

Pour une température de cristallisation isotherme de 325°C, les évolutions des cristallinités relatives issues des cristallisations primaire et secondaire sont présentées sur la Figure II- 14. On observe que la cristallisation primaire, correspondant à la croissance des sphérolites, est le mécanisme majoritaire en début de transformation avant la contribution retardée de la cristallisation secondaire. Les sphérolites sont en contact passé 700s (phénomène d'empiétement), la cristallisation primaire s'arrête, laissant place à l'épaississement des lamelles. Ainsi la cristallisation isotherme du PEEK peut être bien décrite.

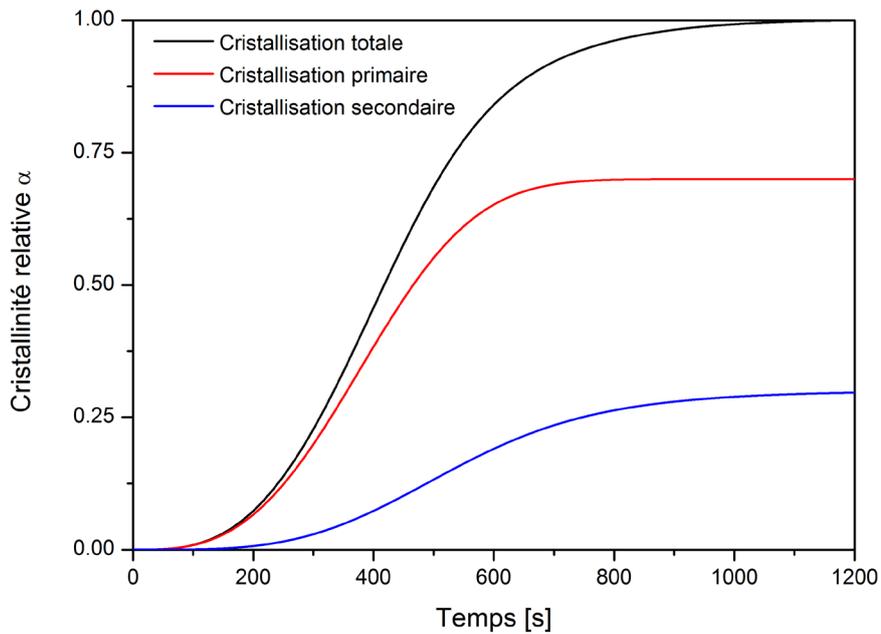


Figure II- 14 Evolution des cristallinités relatives issues de la cristallisation primaire et secondaire à partir du modèle d'Hillier pour du PEEK à  $T_c=325^\circ\text{C}$

### 2.1.3. Cristallisation anisotherme

Pour les essais anisothermes, le polymère est fondu à  $380^\circ\text{C}$  pendant deux minutes pour effacer son histoire thermique avant d'être refroidi à vitesse constante jusqu'à la température ambiante. Pour des essais DSC classiques, il est généralement conseillé de rester dans des gammes de vitesses faibles à cause la faible conductivité des polymères et des résistances thermiques de contact four/capsule et capsule/échantillon. Auquel cas, la température mesurée est différente de la température réelle de l'échantillon. C'est pourquoi, nous nous sommes limités à des vitesses comprises entre 1 et 20K/min.

Les flux de chaleur dus à la cristallisation sont tracés sur la Figure II- 15. Comme attendu, nous observons que la température de début de cristallisation se décale vers des températures plus basses avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement.

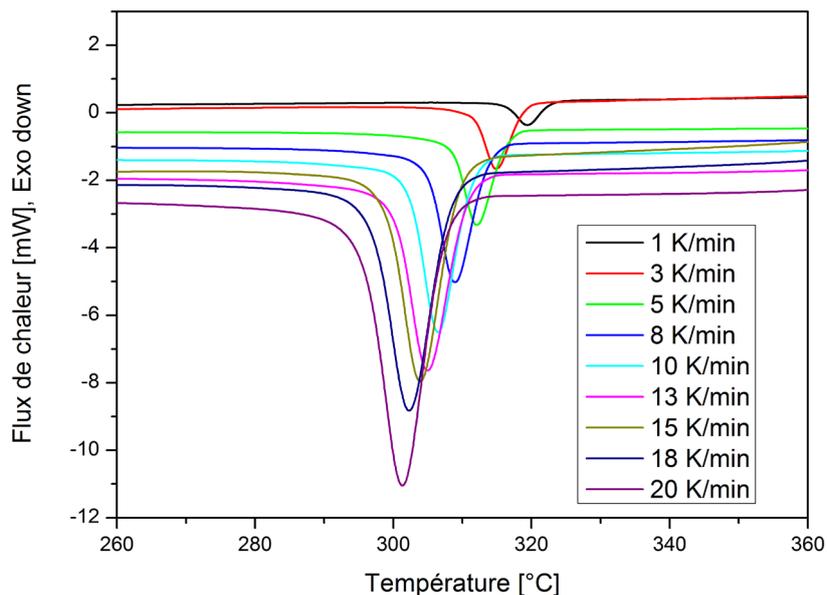


Figure II- 15 Flux de chaleur correspondant à des essais DSC anisothermes

Les flux de cristallisation ont alors été intégrés pour obtenir l'enthalpie de cristallisation et l'évolution de l'avancement de la cristallisation (Figure II- 16). La cristallinité relative suit toujours l'allure d'une courbe en « S » caractéristique de la germination-croissance avec une fin plus lente correspondant à la cristallisation secondaire majoritaire. Lorsque la cristallisation commence avec la vitesse de refroidissement pour de plus basses températures, celle-ci est plus rapide à cause de l'augmentation du degré de surfusion.

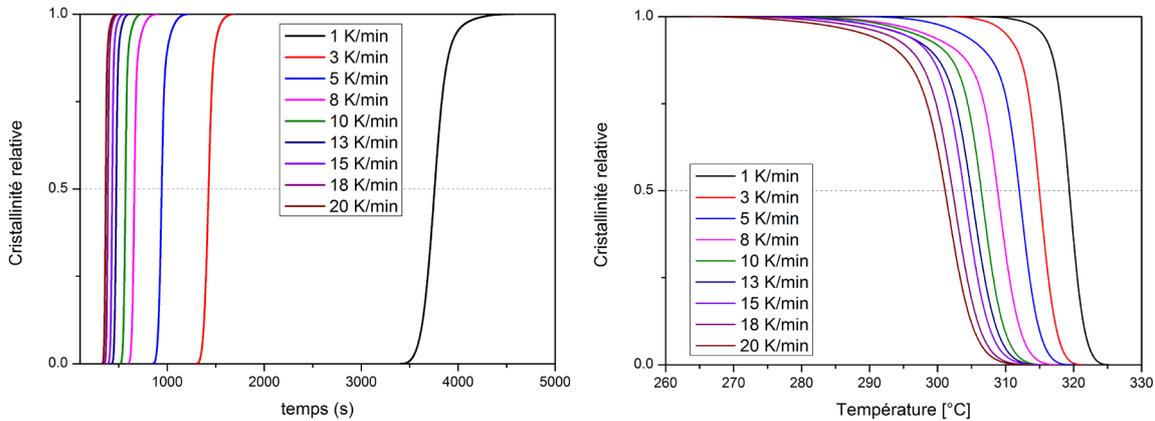


Figure II- 16 Cristallinités relatives obtenues à partir d'essais DSC anisothermes

Le modèle cinétique adapté aux vitesses de refroidissement constantes est le modèle d'Ozawa[46]. La méthode classique consiste à tracer  $\ln(-\ln(1-\alpha))$  en fonction de  $\ln(V)$  avec  $V$  la vitesse de refroidissement. Les portions de droite à une température donnée ont pour coefficient directeur  $-n$  et comme ordonnée à l'origine  $\ln(K_{Oz})$ . Cependant cette méthode nécessite un grand nombre d'expériences pour que ces droites comportent un nombre suffisant de points, ce qui rend cette estimation compliquée.

$$\alpha(t) = 1 - \exp\left(-\frac{K_{Oz}(T)}{V^n}\right) \quad \text{Eq. (II.6)}$$

Pour palier ce problème, Karpp-Pfordt[47] a utilisé une forme empirique de la fonction d'Ozawa (Eq. II.7) en fixant l'exposant d'Avrami. Suite aux mesures isothermes, nous avons fixé l'exposant  $n$  à 3, correspondant à une germination instantanée et une croissance 3D. Les différents paramètres du modèle ont été estimés à l'aide d'un algorithme génétique pour des cristallinités relatives comprises entre 0.1 et 0.6 (Tableau II- 8).

$$\ln(K_{Oz}(T)) = A + \frac{B}{1 + \exp(C + DT)} \quad \text{Eq. (II.7)}$$

Tableau II- 8 Coefficients estimés de la forme de Karpp-Pfordt du coefficient d'Ozawa

Coefficients	
A	9.4458
B	-363.47
C	12.287
D	-2.9858e-2

Bien que les paramètres du modèle de Karpp-Pfordt n'aient pas d'interprétation physique, cette formulation illustre les problèmes que peut avoir le modèle d'Ozawa pour décrire la cristallisation du

PEEK. En effet, sur la Figure II- 17, on observe que le modèle prédit correctement uniquement la partie centrale de la cristallisation. L'écart devient important à la fin de la cristallisation quand la cristallisation secondaire, non prise en compte dans le modèle d'Ozawa, devient le mécanisme majoritaire.

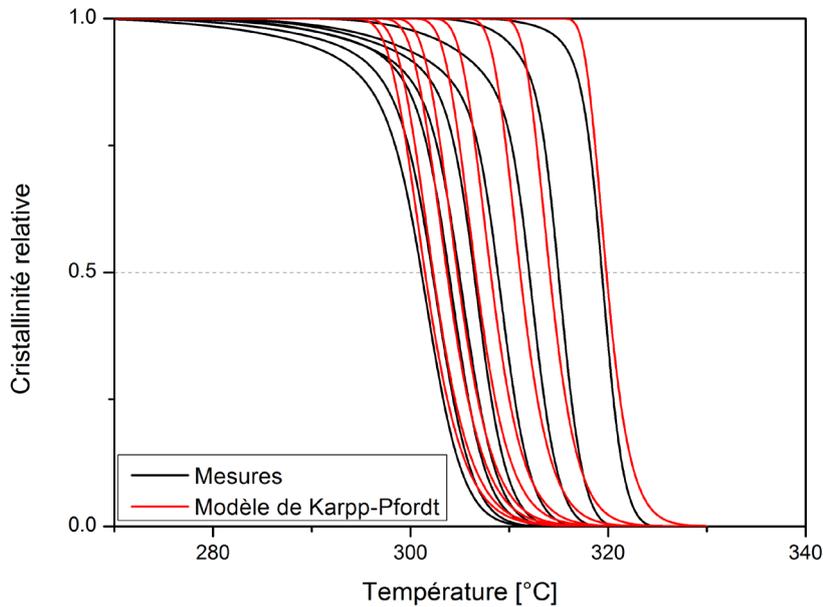


Figure II- 17 Temps de demi-cristallisation identifié à partir du modèle de Karpp-Pfordt

Il est aussi possible d'identifier le modèle très utilisé de Nakamura [48][49] en traçant sa forme différentielle [50] en fixant l'exposant d'Avrami à 3. Les coefficients identifiés doivent uniquement être sélectionnés dans la zone où ceux-ci sont superposés pour les différentes vitesses de refroidissement. En effet pour des températures plus basses, le terme en  $(1 - \alpha)$  devient majoritaire et la cristallisation secondaire n'est pas prise en compte dans ce modèle. Il est d'ailleurs à noter qu'une identification d'un vecteur paramètre associé à un vecteur température peut être mise place en prenant en compte uniquement la cristallisation primaire.

$$\frac{d\alpha}{dt} = nK_{Nak}(T)(1 - \alpha) \left[ \ln\left(\frac{1}{1 - \alpha}\right) \right]^{\frac{n-1}{n}} \quad \text{Eq. (II.8)}$$

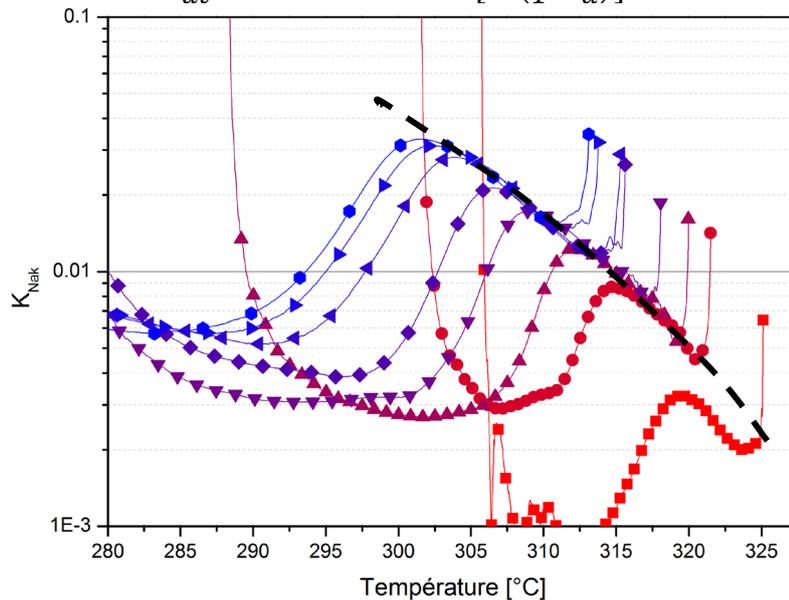


Figure II- 18 Fonction  $K_{Nak}$  calculée à partir d'essai anisotherme

A ce stade nous avons étudié la cristallisation du PEEK uniquement à hautes températures à l'aide d'une DSC classique. Les coefficients cinétiques des modèles issus de la théorie d'Avrami ont été identifiés dans les cas isotherme et anisotherme. Ces résultats sont cohérents entre eux, comme le montre la Figure II- 19 considérant l'exposant d'Avrami égal à 3. Cependant ces modèles ne prennent pas en compte la cristallisation secondaire. Pour cela d'autres modèles ont été utilisés, cependant pour certains les paramètres identifiés peuvent s'éloigner de la physique.

De plus, en vue de modéliser les procédés de mise en œuvre, la cristallisation pour de plus basses températures est nécessaire. L'extrapolation de ces modèles est assurément hasardeuse. Par conséquent, nous devons nous tourner vers la nano-calorimétrie. Pour rappel, il existe d'autres techniques, telles que les platines chauffantes/refroidissantes, pouvant d'atteindre des vitesses de refroidissement élevées, présentées dans la section 2.5.2. du chapitre bibliographique.

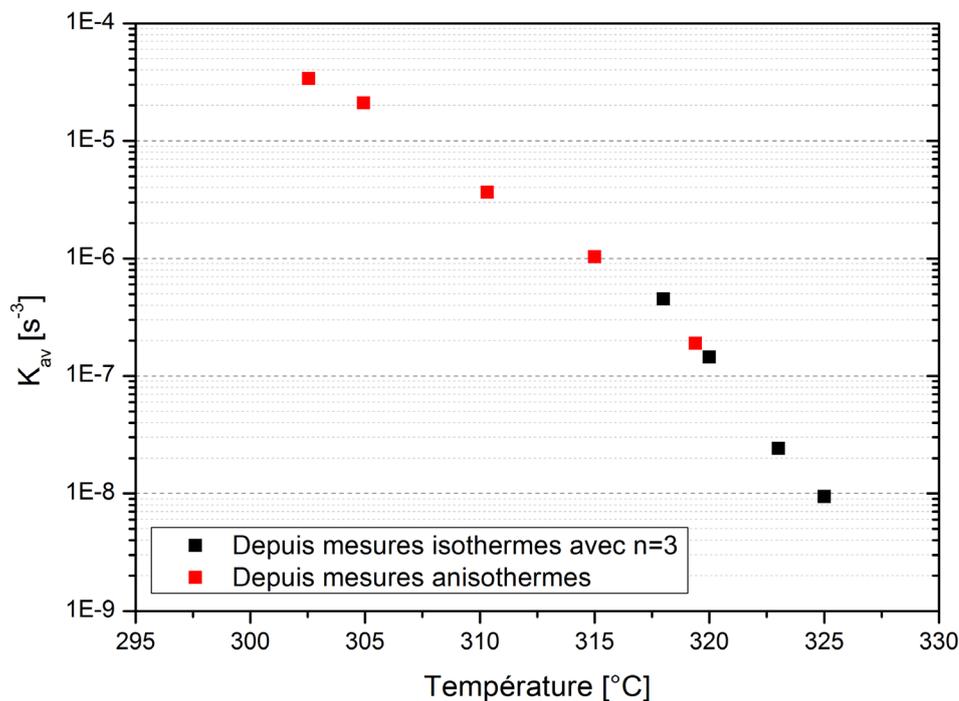


Figure II- 19 Fonction d'Avrami  $K_{av}$  obtenues par DSC classique avec  $n=3$

## 2.2.Nano-calorimétrie

### 2.2.1.Dispositif

Le nanocalorimètre *DSC Mettler Flash 1* [51][52] (Figure II- 20) repose sur la technologie des DSC à compensation de puissance. La puce calorimétrique comporte de deux cellules identiques, l'une pour l'échantillon et l'autre pour la référence, basées sur la technologie MEMS (Micro-Electro-Mechanical Systems). Chaque cellule est composée d'une membrane d'environ  $1,6 \times 1,6 \text{ mm}^2$  et de  $2 \mu\text{m}$  d'épaisseur. La zone circulaire de  $0,5 \text{ mm}$  de diamètre est recouverte d'aluminium pour l'homogénéiser la température. Le chauffage est réalisé par deux résistances chauffantes : la principale impose le cycle de température et la seconde sert à compenser la différence de température entre la cellule de l'échantillon et celle de référence. Finalement, la zone de mesure se limite à un carré de  $0,15 \text{ mm}$  de côté, où doit être positionné l'échantillon, encadrée par huit

thermocouples formant une thermopile pour la mesure de température. Pour permettre la manipulation, cet ensemble est positionné sur un support céramique comportant 14 plots de connexion.

Ce dispositif permet de balayer des températures entre -95 et 420°C avec des vitesses maximum 10000K/s en refroidissement et 20000K/s en chauffage. Le temps de réponse du dispositif est très court, n'excédant pas 5ms.

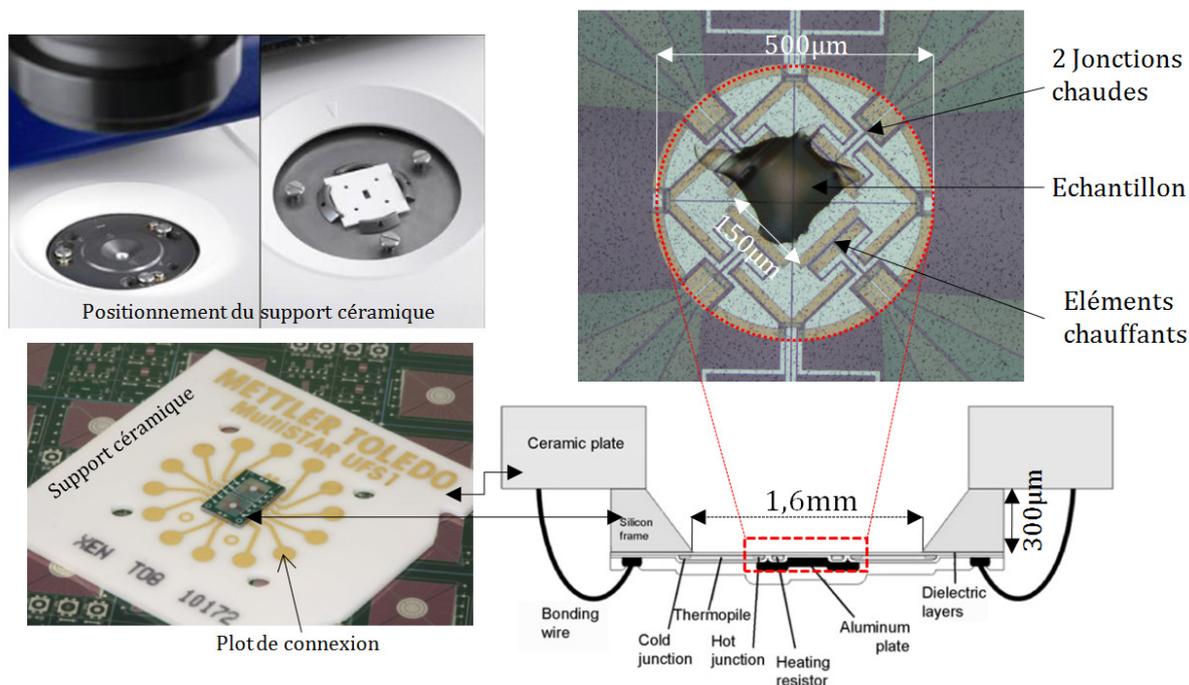


Figure II- 20 Descriptif de la DSC Flash 1

### 2.2.2. Préparation de l'échantillon et estimation de sa masse

L'échantillon est préparé sous un microscope à partir d'un granulé de PEEK. Le fragment reposant sur l'extrémité d'un poil de pinceau est déposé au centre de la zone de travail carrée de 0,15mm de côté. Celui-ci est ensuite fondu à 10K/s pour établir un bon contact thermique entre l'échantillon et la membrane. Cette vitesse est « relativement » lente pour éviter que l'échantillon de très faible masse ne s'envole sous l'effet de la convection.

Face à la taille des échantillons, la masse de ceux-ci peut uniquement être calculée par les méthodes indirectes suivantes :

- Par le rapport entre variation de capacité thermique massique  $\Delta c_p$  théorique et capacité calorifique  $\Delta C_p$  expérimentale du flux à la transition vitreuse pour un polymère entièrement amorphe.
- A partir de la mesure du flux à l'état amorphe et de la capacité thermique massique  $c_p$  obtenue par une méthode classique.
- Par le rapport entre l'enthalpie massique de cristallisation  $\Delta h$  obtenue en DSC classique et l'enthalpie  $\Delta H$  mesurée par nanocalorimétrie pour un même cycle de température.

Ces méthodes sont équivalentes et donnent des résultats avec des incertitudes inférieures à 10%. Dans notre cas, le PEEK a été fondu et trempé à 2000K/s pour que celui-ci soit entièrement amorphe. L'étude de la masse a été réalisée à partir du flux  $\phi$  en chauffage (Eq. II.9) et la capacité thermique massique  $c_p$  prise dans la base de données ATHAS (Eq. II.10 et II.11).

$$\phi = m \cdot c_p \frac{dT}{dt} \quad \text{Eq. (II.9)}$$

$$\Delta c_p(T_g) = 0.254 \text{ J/(g.K)} \quad \text{Eq. (II.10)}$$

$$c_p(T > T_g) = 1720 + 1.54 * T \quad \text{Eq. (II.11)}$$

La masse de notre échantillon est estimée à 355ng. Cette masse est considérée comme « relativement » élevée pour des essais nanocalorimétriques (généralement autour de 50ng). Cela nous permet d'avoir une meilleure sensibilité de l'exothermie lorsque la cristallisation est lente. Il est à noter que cette donnée n'est pas indispensable pour analyser les résultats de cristallisation.

### 2.2.3. Cristallisation isotherme

L'étude de la cristallisation isotherme a été réalisée sur une large gamme de température à partir de deux méthodes. Lorsque le flux dégagé est suffisant pour permettre son intégration sans ambiguïté, la méthode est dite directe, correspondant à la méthode de DSC classique. Cependant lorsque le flux est dégagé sur un temps trop long, cette méthode devient inutilisable. La méthode discrète, détaillée dans le paragraphe 2.2.3.2, permet d'outrepasser ce problème par l'étude de la fusion de cristallisations successives à durées croissantes.

Dans les deux cas, l'échantillon est tout d'abord fondu à 380°C pendant 0,1s pour effacer son histoire thermique tout en évitant le vieillissement prématuré de l'échantillon, sous forme de réticulation[37], compte tenu de son faible rapport masse/surface. Une vitesse de refroidissement de 2000K/s a été choisie car elle permet d'obtenir du PEEK amorphe sous la transition vitreuse. Ainsi il est possible d'éviter toute cristallisation avant le palier de cristallisation isotherme.

#### 2.2.3.1. Méthode directe : mesures isothermes

Pour des températures de cristallisation comprises entre 200 et 280°C, le flux exothermique lors du palier isotherme est suffisant pour utiliser la méthode directe. Comme pour une mesure en DSC classique, le flux de chaleur est intégré pour obtenir l'enthalpie dégagée et la cristallinité relative, comme illustré Figure II- 21.

$$\alpha(t) = \frac{\int_{t_1}^{t_2} dh}{\Delta H} \quad \text{Eq. (II.12)}$$

Les coefficients d'Avrami peuvent alors être obtenus à partir du graphique  $\ln(-\ln(1 - \alpha)) = \ln(K_{av}) + n \ln(t)$ .

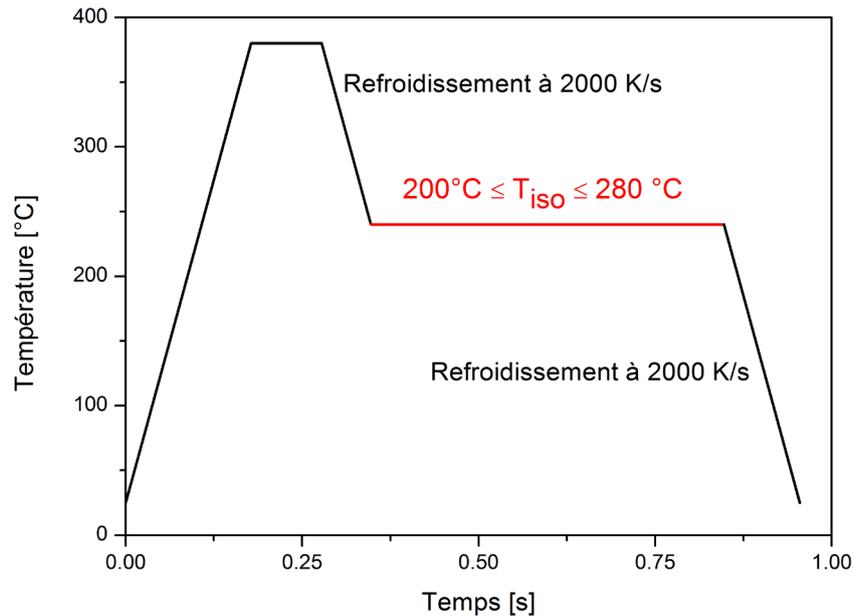


Figure II- 21 Cycle de température de la méthode directe

**2.2.3.2. Méthode discrète : mesures par l'intermédiaire de la fusion**

En dehors de cette gamme de température, la cristallisation est lente et le flux dégagé devient trop faible pour une intégration précise par la méthode classique. La méthode discrète a été développée pour obtenir la cristallisation isotherme pour des températures entre 170 et 310°C. Cette méthode résumée Figure II- 22, consiste à répéter le cycle thermique en faisant varier le temps de cristallisation à la température souhaitée. L'étude des enthalpies de fusion au cours chauffage suivant permet alors de reconstruire l'avancement de la cristallisation.

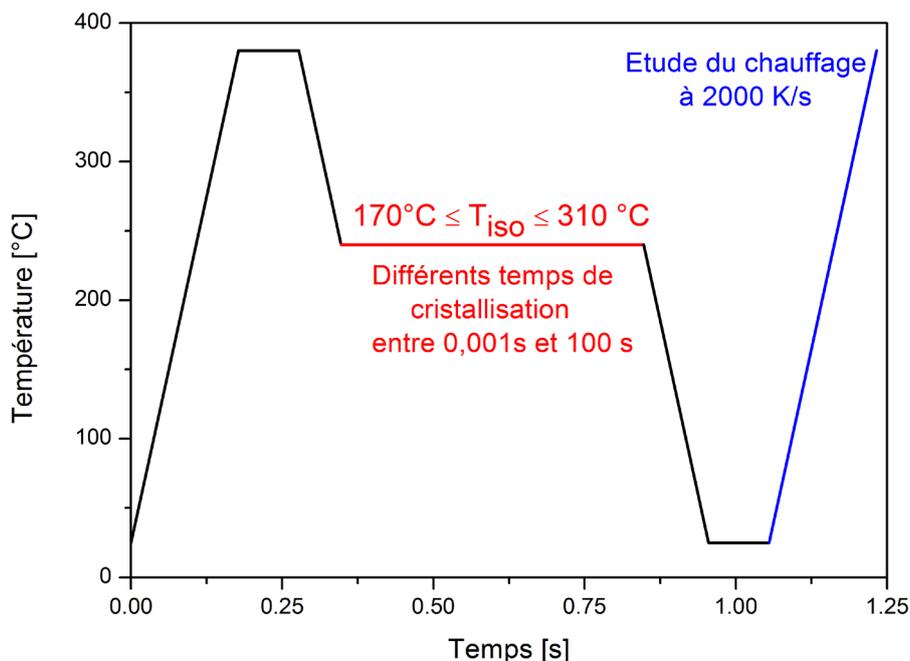


Figure II- 22 Cycle de température de la méthode discrète

La Figure II- 23 représente les courbes de chauffage à 2000K/s pour des temps de cristallisation compris entre 0.001 et 100s à 240°C. Comme attendu, plus le temps de cristallisation est élevé, plus l'enthalpie de fusion est importante. L'augmentation du degré de cristallinité est aussi observable au

niveau de la transition vitreuse, en effet l'amplitude de celle-ci diminue avec l'augmentation de la cristallinité.

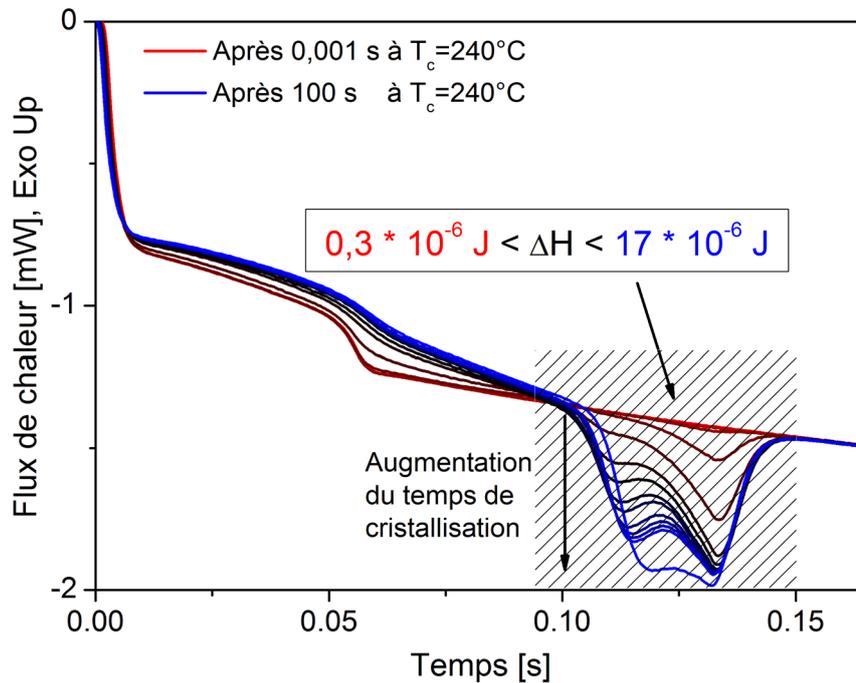


Figure II- 23 Rampe de chauffage à 2000K/s pour différents temps de cristallisation à 240°C

A partir des enthalpies de fusion, il est possible de reconstruire l'avancement de la cristallisation par la méthode discrète. Celui-ci est comparé, toujours dans le cas d'une cristallisation isotherme à 240°C, avec la méthode directe classique dans la Figure II- 24.

Pour des temps de cristallisation inférieurs à 1s, les enthalpies de fusion sont cohérentes entre ces deux méthodes. Cependant pour des temps plus longs, la méthode directe temps rapidement vers une valeur constante tandis que la méthode discrète continue d'évoluer linéairement avec le logarithme du temps. Cette différence peut s'expliquer par la sensibilité du capteur. En effet le flux associé à la cristallisation secondaire est très faible et dégagé sur un temps trop long pour être mesuré par méthode directe.

Pour la méthode discrète, il est nécessaire de connaître le temps à partir duquel la cristallisation primaire est terminée, le formalisme d'Avrami étant utilisé par la suite. Il est admis que celui correspond au point d'inflexion avant que le degré d'avancement évolue linéairement avec le logarithme du temps [44]. Le temps de demi-cristallisation estimé par méthode discrète est donc calculé entre l'instant initial et ce point d'inflexion. Finalement, nous pouvons constater que les temps de demi-cristallisation obtenus par les deux méthodes sont très proches.

Dans ce cas, la fonction d'Avrami est calculée à partir du temps de demi-cristallisation. L'exposant d'Avrami est imposé à 3, correspondant à une nucléation instantanée et une croissance sphérolitique, conformément aux résultats obtenus par méthode directe.

$$K_{av} = \frac{\ln 2}{t_{1/2}^n} \quad \text{Eq. (II.13)}$$

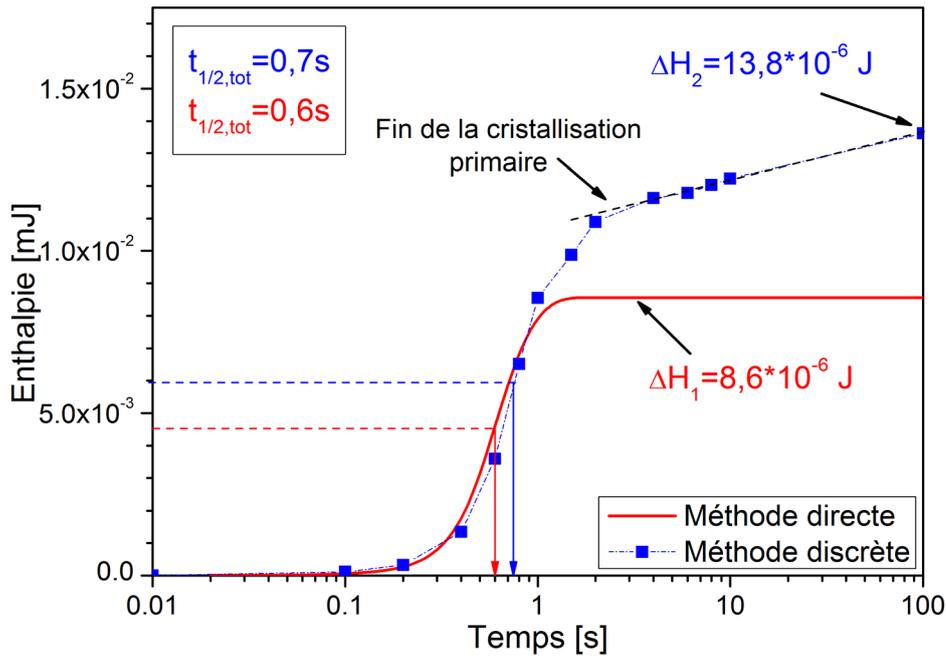


Figure II- 24 Comparaison entre la méthode directe et la méthode discrète pour une cristallisation isotherme à 240°C

### 2.2.3.3. Temps de demi-cristallisation et paramètres d'Avrami

Le temps de demi-cristallisation a été mesuré sur toute la gamme de température accessible par nanocalorimétrie et DSC Classique (Figure II- 25). Celui-ci forme une cloche inversée dont le temps de demi-cristallisation minimum, correspondant à la vitesse de cristallisation maximale, se situe vers 230°C. Au dessus de 280°C et en dessous de 200°C, la cristallisation devient de plus en plus lente. D'après la théorie d'Hoffman-Lauritzen, la cristallisation est entravée pour les basses températures (proche de  $T_g$ ) par la diffusion des chaînes et pour les hautes températures par la nucléation défavorisée thermodynamiquement.

Les résultats obtenus par nanocalorimétrie sont en bon accord avec nos mesures réalisées en DSC classique avec la TA Q200 et avec celles de Wang [7] pour les hautes et basses températures. Néanmoins les valeurs ne correspondent pas avec les données de Kuo[19], ce qui pourrait s'expliquer par un vieillissement de ses échantillons par réticulation des chaînes dans le fondu [37].

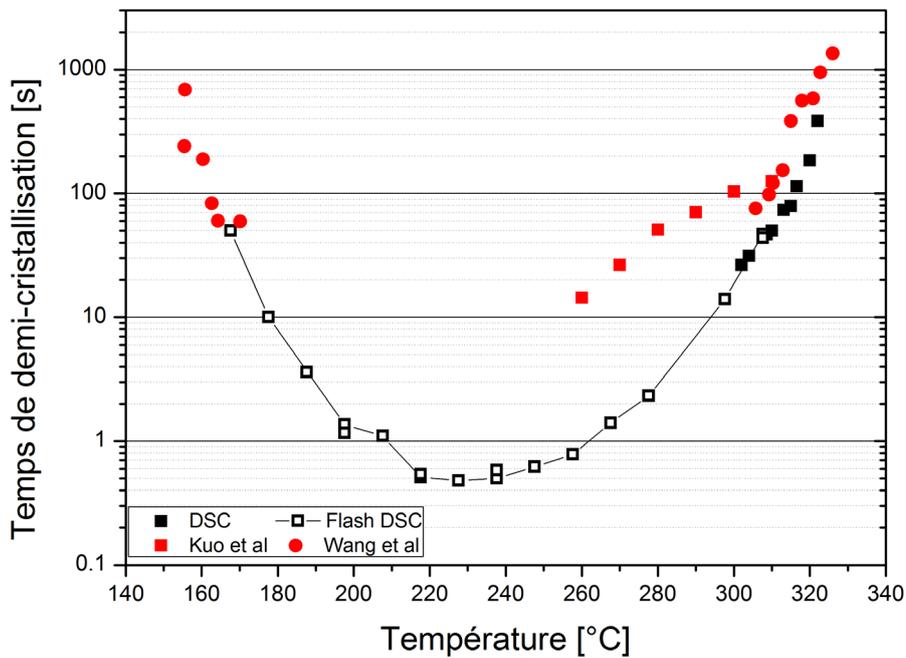


Figure II- 25 Evolution du temps de demi-cristallisation

Les coefficients d'Avrami calculés à partir du graphique d'Avrami pour les mesures en méthode directe et par le temps de demi-cristallisation par méthode discrète sont présentés dans la Figure II- 26. Pour les mesures réalisées par méthode directe (température comprise entre 200 et 280°C), nous pouvons voir que l'exposant d'Avrami est proche de 3. Cela suggère que la cristallisation du PEEK est sphérolitique, issue d'une germination instantanée.

Compte tenu de la forme de la courbe du temps de demi-cristallisation en fonction de la température, la fonction cinétique a également une forme en cloche avec un maximum à 230°C. Il est à noter qu'à notre connaissance c'est la première fois que la fonction cinétique d'Avrami a été obtenue sur une gamme de température aussi importante.

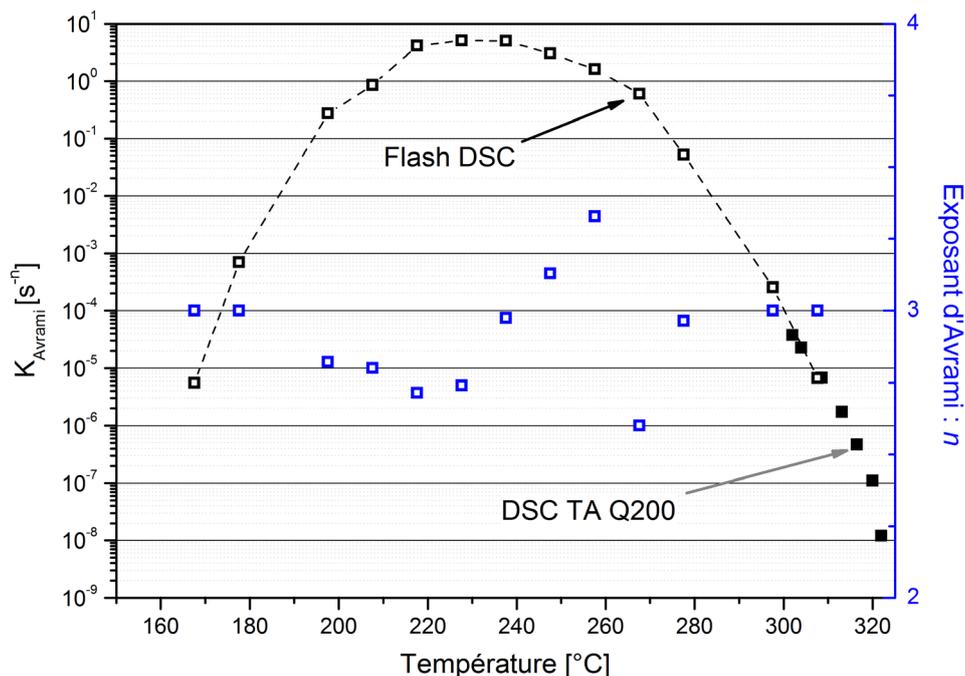


Figure II- 26 Paramètres d'Avrami en fonction de la température

L'application de ce résultat est immédiate dans les simulations pour permettre le couplage entre les transferts de chaleur et le changement de phase. Il suffit d'utiliser le formalisme général d'Avrami ou sa relation avec Nakamura, obtenu en DSC Flash. Bien entendu, cela est valable uniquement dans le cas où la cristallisation est pilotée uniquement par la température sans effets de pression ou de cisaillement. Cette application a notamment été illustrée dans le cadre de travaux réalisés en collaboration avec Jalal Faraj [53] pour un polyamide basse viscosité.

### 2.2.4. Etude de la fusion

La fusion a tout d'abord été étudiée, suivant le cycle présenté Figure II- 27, pour toutes les températures de cristallisation isotherme précédentes avec une vitesse de chauffage de 2000 K/s. La Figure II- 28 montre que, pour des températures de cristallisation inférieures à 250°C, les fusions présentent deux pics. Le pic minoritaire de fusion augmente avec la température de cristallisation alors que le pic plus important semble indépendant. Pour des températures de cristallisation supérieures à 250°C, les fusions présentent un seul pic. A ce stade, il n'est pas possible de définir l'origine de ce phénomène : deux morphologies présentes durant la cristallisation isotherme ou une réorganisation pendant le chauffage (voir la section bibliographique II-1.4). Les enthalpies de fusion en fonction des températures de cristallisation sont disponibles dans le Tableau II- 9.

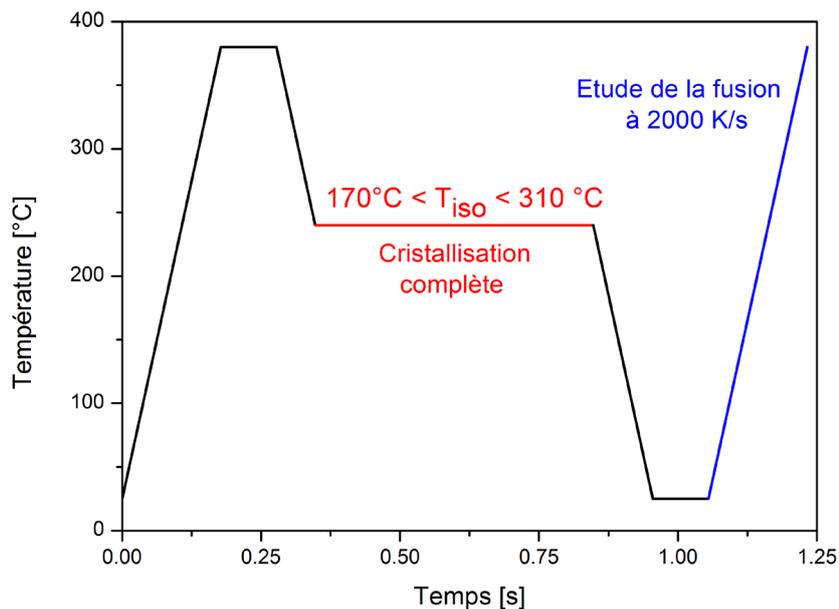


Figure II- 27 Cycle de température pour l'étude de la fusion

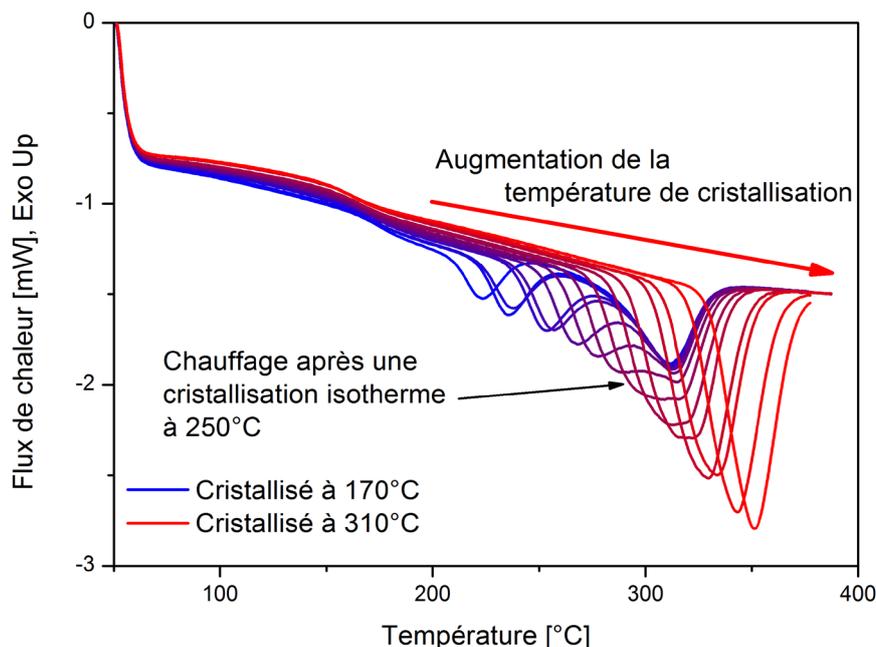


Figure II- 28 Fusion à 2000K/s pour des températures de cristallisation comprise entre 170°C et 310°C

Tableau II- 9 Enthalpie de fusion en fonction de la température de cristallisation isotherme en nanocalorimétrie

$T_c$ [°C]	170	180	200	210	220	230	240	250	260	270	280	300	310
$\Delta H_f$ ( $\mu$ )	11.38	10.25	11.34	11.11	11.27	13.5	13.8	14.5	14.9	14.8	15.6	15.7	15.3

Pour investiguer l'origine du double pic de fusion, nous avons choisi un protocole faisant varier la vitesse d'analyse en chauffage dans le cas de deux températures de cristallisation isotherme : 170 et 200°C. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau II- 10 et le Tableau II- 11. On constate que l'augmentation de la vitesse de chauffage entraîne une diminution l'onset de fusion du pic haute température (n°2) et une augmentation du rapport des enthalpies  $\Delta H_1/\Delta H_2$ , tandis que l'onset du pic n°1 reste presque constant. De plus, pour la cristallisation à 200°C, la fusion ne présente qu'un seul pic pour des vitesses supérieures à 5000 K/s, ce qui est la conséquence d'une seule population de cristaux. Cela met en évidence que le double pic de fusion est dû au phénomène de fusion-recristallisation-fusion. Pour une vitesse de chauffage suffisamment lente, les cristaux vont fondre pour recristalliser en lamelles plus épaisses et plus stables avant de fondre une nouvelle fois. Ce processus est continu jusqu'à ce que la cristallisation devienne entravée par le ralentissement de la cinétique avec l'augmentation de la température ; dictée par la vitesse de chauffage.

Cela confirme l'observation de la Figure II- 28 où pour les températures de cristallisation supérieures à 250°C, un seul pic de fusion est observable associé à la population de cristaux formés lors du palier isotherme. Avec l'augmentation de la température de cristallisation, la perfection des cristaux pendant la recristallisation devient alors trop lente en chauffage pour permettre la formation du second pic de fusion. De plus, il est à noter que pour les températures supérieures à 280°C, l'onset du pic de fusion augmente avec la température, ce qui indique que les cristaux sont mieux formés et donc plus stables.

Tableau II- 10 Influence de la vitesse de chauffage sur la fusion après une cristallisation isotherme à 170°C

Vitesse de chauffage	500 K/s	1000 K/s	2000 K/s	5000 K/s	10 000 K/s
Onset de fusion 1er pic	197 °C	199 °C	202 °C	203 °C	200 °C
Onset de fusion 2nd pic	290 °C	284 °C	279 °C	271 °C	258 °C
$\Delta H_1/\Delta H_2$	29.3%	32.3%	38.9%	47.9%	65.7%

Tableau II- 11 Influence de la vitesse de chauffage sur la fusion après une cristallisation isotherme à 200°C

Vitesse de chauffage	500 K/s	1000 K/s	2000 K/s	5000 K/s	10 000 K/s
Onset de fusion 1er pic	221 °C	225 °C	227 °C	227 °C	222 °C
Onset de fusion 2nd pic	291 °C	288 °C	284 °C	X	X
$\Delta H_1/\Delta H_2$	35.6%	55.8%	61.1%	X	X

### 3. Conclusion partielle

Au cours de ce chapitre, nous avons abordé la caractérisation du PEEK, un polymère haute performance, utilisé dans de nombreux secteurs d'activité, avec des températures de transition vitreuse et de fusion élevées.

La cristallisation du PEEK a tout d'abord été étudiée pour les hautes températures à l'aide d'une DSC classique. Le PEEK est un polymère avec une cristallisation secondaire importante montrant les limites des modèles issus de la théorie d'Avrami en fin de cristallisation. Cela reflète le besoin d'étendre les modèles macroscopiques pour prendre en compte des phénomènes avec des microstructures spécifiques comme la cristallisation secondaire ou la transcristallinité [54][55]. En isotherme, il a été montré que le modèle d'Hillier est adapté pour cristallisation du PEEK. En anisotherme, deux dérives sont illustrées : la première est l'identification d'un nombre trop important de paramètres pour une utilisation aisée par les ingénieurs et la seconde est de perdre le sens physique derrière des paramètres trop généraux, comme le modèle de Velisaris et Seferis. Devant ce constat, il a été choisi dans le cadre de cette thèse de nous limiter aux modèles d'Avrami et de Nakamura, notant bien qu'ils ne tiennent compte que de la cristallisation primaire.

Cependant les DSC classiques sont limitées à l'étude de la cristallisation à de trop hautes températures, à cause de la capacité thermique des échantillons et des résistances de contacts. Les résultats obtenus ne sont donc pas représentatifs des conditions de refroidissement rencontrées dans les procédés de mise en forme. Aussi, l'extrapolation des modèles identifiés depuis des mesures DSC vers de plus basses températures est hasardeuse. Cette limite est repoussée par le récent développement de nano-calorimètres, comme la DSC Flash 1, permettant de refroidir un échantillon jusqu'à 10 000K/s. Ainsi pour la première fois, la cristallisation isotherme du PEEK a été caractérisée sur une très large gamme de températures entre 170 et 310°C. Nous avons pu voir que la fonction cinétique possède un maximum à 230°C et que l'exposant d'Avrami est proche de 3, correspondant à germination instantanée associée à une croissance sphérolitique. Ces résultats permettent donc de réaliser des simulations de transferts thermiques couplés à la cristallisation, lorsque celle-ci est contrôlée par la température. Le problème reste encore ouvert pour les études sur l'impact de la pression et du cisaillement sur toute la gamme de température.

Finalement l'origine du double pic de fusion du PEEK obtenu en DSC et FDSC a été démontrée par des expériences complémentaires en faisant varier la vitesse d'analyse en chauffage pour deux cristallisations isothermes. Ce phénomène s'explique par une fusion-recristallisation-fusion. Cela signifie que les cristaux les plus imparfaits vont fondre une première fois avant de cristalliser de nouveau en lamelles plus stables avant de fondre une seconde fois.

## Références bibliographiques du chapitre 2

- [1] X. Tardif, B. Pignon, N. Boyard, J. W. P. Schmelzer, V. Sobotka, D. Delaunay, and C. Schick, "Experimental study of crystallization of PolyEtherEtherKetone (PEEK) over a large temperature range using a nano-calorimeter," *Polym. Test.*, vol. 36, pp. 10–19, 2014.
- [2] J. Villoutreix and J. D. Acetarin, "Polyétheréthercétone ( PEEK )," *Tech. l'ingénieur*, 1998.
- [3] P. C. Dawson and D. J. Blundell, "X-ray data for poly(aryl ether ketones)," *Polymer*, vol. 21, no. 5, pp. 577–578, 1980.
- [4] J. N. Hay, D. Kemmish, J. I. Langford, and A. I. M. RAE, "The structure of crystalline PEEK," *Polym. Commun.*, vol. 25, no. 6, pp. 175–178, 1984.
- [5] F. Pardos, "Polyaryléthercétone PAEK - Aspects économiques," *Tech. l'ingénieur*, 2012.
- [6] D. Kemmish, *Update on the Technology and Applications of Polyaryletherketones*. 2010.
- [7] W. Wang, J. M. Schultz, and B. S. Hsiao, "Dynamic Study of Crystallization- and Melting-Induced Phase Separation in PEEK/PEKK Blends," *Macromolecules*, vol. 9297, no. 97, pp. 4544–4550, 1997.
- [8] Y. Lee and R. S. Porter, "Double-Melting Behavior," *Macromolecules*, vol. 20, pp. 1336–1341, 1987.
- [9] C. R. I. M. Choe and K. H. E. E. Lee, "Nonisothermal Crystallization Kinetics of Poly(etheretherketOne) (PEEK)," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 29, no. 12, pp. 801–805, 1989.
- [10] D. J. Blundell and B. N. Osborn, "The morphology of poly (aryl-ether-ether- ketone)," *Polymer*, vol. 24, pp. 953–958, 1983.
- [11] J. I. Lauritzen and J. D. Hoffman, "Extension of theory of growth of chain-cholded polymer crystals to large undercoolings," *J. Appl. Phys.*, 1973.
- [12] H.-L. Chen and R. S. Porter, "Spherulitic Growth Kinetics in Miscible Bends of Poly(ether ether ketone) and Poly(ether imide)," *J. Polym. Res.*, vol. 6, pp. 21–26, 1999.
- [13] C.-L. Wei, M. Chen, and F.-E. Yu, "Temperature modulated DSC and DSC studies on the origin of double melting peaks in poly(ether ether ketone)," *Polymer*, vol. 44, no. 26, pp. 8185–8193, 2003.
- [14] M. J. Jenkins, J. N. Hay, and N. J. Terrill, "Structure evolution in melt crystallised PEEK," vol. 44, pp. 6781–6787, 2003.
- [15] C. Nicodeau, "Modélisation du soudage en continu de composites à matrice thermoplastique," Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Centre de Paris, 2005.
- [16] M. Day, Y. Deslandes, J. Rooverst, and T. Suprunchuk, "Effect of molecular weight on the crystallization behaviour of poly ( aryl ether ether ketone ): a differential scanning calorimetry study \*," vol. 32, pp. 1258–1266, 1991.

- [17] P. Cebe and S. Hong, "Crystallization behaviour of poly(ether- ether-ketone)," *Polymer*, vol. 27, pp. 1183–1192, 1986.
- [18] C. Velisaris and J. C. Seferis, "Crystallization kinetics of polyetheretherketone (PEEK) matrices," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 26, pp. 1574–1587, 1986.
- [19] M. C. Kuo, J. S. Kuo, M. H. Yang, and J. C. Huang, "On the crystallization behavior of the nano-silica filled PEEK composites," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 123, pp. 471–480, 2010.
- [20] E. Bessard, O. Almeida, and G. Bernhart, "Unified isothermal and non-isothermal modelling of neat PEEK crystallization," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 115, no. 2, pp. 1669–1678, 2013.
- [21] J. J. C. Cruz Pinto, J. A. Martins, and M. J. Oliveira, "The isothermal crystallization of engineering polymers - POM and PEEK," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 272, pp. 1–16, 1994.
- [22] M. C. Kuo, J. C. Huang, and M. Chen, "Non-isothermal crystallization kinetic behavior of alumina nanoparticle filled poly ( ether ether ketone )," vol. 99, pp. 258–268, 2006.
- [23] Y. Seo and S. Kim, "Nonisothermal Crystallization Behavior of Poly(ary1 ether ether ketone)," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 41, no. 6, pp. 940–945, 2001.
- [24] P. Cebe, "Application of the Parallel Avrami Model to Crystallization of Poly(Etheretherketone)," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 28, no. 18, pp. 1192–1197, 1988.
- [25] I. H. Hillier, "Modified Avrami equation for the bulk crystallization kinetics of spherulitic polymers," *J. Polym. Sci. Part A Gen. Pap.*, vol. 3, pp. 3067–3078, 1965.
- [26] M. C. Tobin, "Theory of phase transition kinetics with growth site impingement. I. Homogeneous nucleation," *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, vol. 12, pp. 399–406, 1974.
- [27] M. C. Tobin, "Theory of phase transition kinetics with growth site impingement. II. Heterogeneous nucleation," *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, vol. 17, pp. 2253–2257, 1976.
- [28] M. C. Tobin, "Theory of Phase Transition Kinetics with Growth Site Impingement. III. Mixed heterogeneous-Homogeneous Nucleation and Nonintegral Exponents of the Time," *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, vol. 15, pp. 2269–2270, 1977.
- [29] E. Piorkowska, A. Galeski, and J.-M. Haudin, "Critical assessment of overall crystallization kinetics theories and predictions," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 31, no. 6, pp. 549–575, 2006.
- [30] R. Phillips and J.-A. E. Manson, "Prediction and Analysis of Nonisothermal Crystallization of Polymers," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 35, pp. 875–888, 1996.
- [31] D. C. Bassett, R. H. Olley, and I. A. M. A. I. Raheil, "On crystallization phenomena in PEEK," *Polymer*, vol. 29, pp. 1745–1754, 1988.
- [32] T. Y. Ko and E. M. Woo, "Changes and distribution of lamellae in the spherulites of poly(ether ether ketone) upon stepwise crystallization," *Polymer*, vol. 37, no. 7, pp. 1167–1175, 1996.
- [33] S. Tan, A. Su, J. Luo, and E. Zhou, "Crystallization kinetics of poly ( ether ether ketone ) ( PEEK ) from its metastable melt," vol. 40, pp. 1223–1231, 1999.

- [34] S. Z. D. Cheng, M.-Y. Cao, and B. Wunderlich, "Glass transition and melting behavior of Poly(oxy-1,4-phenyleneoxy-1,4-phenylenecarbonyl-1,4-phenylene)," *Macromolecules*, vol. 19, pp. 1868–1876, 1986.
- [35] D. J. Blundell, "On the interpretation of multiple melting peaks in poly(ether ether ketone)," *Polymer*, vol. 28, pp. 2248–2251, 1987.
- [36] M. Day, D. Sally, D. M. Wiles, and D. Chemistry, "Thermal degradation of Poly(aryl-Ether-Ether-Ketone): Experimental evaluation of crosslinking reactions," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 40, pp. 1615–1625, 1990.
- [37] A. Jonas and R. Legras, "Thermal stability and crystallization of poly(aryl ether ether ketone)," *Polymer*, vol. 32, no. 15, pp. 2691–2706, 1991.
- [38] E. Bessard, "Matériaux composites structuraux à base PEEK élaborés par thermo-compression dynamique : relation procédé-propriétés," Université de Toulouse, 2012.
- [39] B. Nandan, L. . Kandpal, and G. . Mathur, "Poly(ether ether ketone)/poly(aryl ether sulphone) blends: thermal degradation behaviour," *Eur. Polym. J.*, vol. 39, no. 1, pp. 193–198, 2003.
- [40] P. Patel, T. R. Hull, R. W. McCabe, D. Flath, J. Grasmeyer, and M. Percy, "Mechanism of thermal decomposition of poly(ether ether ketone) (PEEK) from a review of decomposition studies," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 95, no. 5, pp. 709–718, 2010.
- [41] M. Avrami, "Kinetics of Phase Change I, General Theory," *J. Chem. Phys.*, vol. 7, pp. 1103–1112, 1939.
- [42] M. Avrami, "Kinetics of Phase Change II, Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei," *J. Chem. Phys.*, vol. 8, pp. 212–224, 1940.
- [43] M. Avrami, "Kinetics of Phase Change III, Granulation, Phase Change, and Microstructure," *J. Chem. Phys.*, vol. 9, pp. 177–184, 1941.
- [44] J. Giboz, "De l'injection traditionnelle à la micro-injection de pièces en polymères thermoplastiques : Divergences et similitudes," 2009.
- [45] H. Marand and Z. Huang, "Isothermal lamellar thickening in linear polyethylene: Correlation between the evolution of the degree of crystallinity and the melting temperature," *Macromolecules*, vol. 37, pp. 6492–6497, 2004.
- [46] T. Ozawa, "Kinetics of non-isothermal crystallization," *Polymer*, vol. 12, pp. 150–158, 1971.
- [47] S. Karpp-Pfordt, "Cristallisation induite par cisaillement du MXD6 dans différentes formulations (additifs nucléants, fibre de verre)," Université "Claude Bernard" Lyon 1, 2006.
- [48] 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, pp. 1077–1091, 1972.

- [49] 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, pp. 1031–1041, 1973.
- [50] R. M. Patel and J. E. Spruiell, "Crystallization Kinetics During Polymer Processing -Analysis of Available Approaches for Process Modeling," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 31, no. 10, pp. 730–738, 1991.
- [51] V. Mathot, M. Pyda, T. Pijpers, G. Vanden Poel, E. van de Kerkhof, S. van Herwaarden, F. van Herwaarden, and A. Leenaers, "The Flash DSC 1, a power compensation twin-type, chip-based fast scanning calorimeter (FSC): First findings on polymers," *Thermochim. Acta*, vol. 522, no. 1–2, pp. 36–45, 2011.
- [52] S. van Herwaarden, E. Iervolino, F. van Herwaarden, T. Wijffels, A. Leenaers, and V. Mathot, "Design, performance and analysis of thermal lag of the UFS1 twin-calorimeter chip for fast scanning calorimetry using the Mettler-Toledo Flash DSC 1," *Thermochim. Acta*, vol. 522, no. 1–2, pp. 46–52, 2011.
- [53] J. Faraj, B. Pignon, J.-L. Bailleul, N. Boyard, D. Delaunay, and G. Orange, "Heat transfer and crystallization modeling during compression molding of thermoplastic composite parts," *Key Eng. Mater.*, vol. 651–653, pp. 1507–1512, 2015.
- [54] N. Billon, C. Magnet, J. M. Haudin, and D. Lefebvre, "Transcrystallinity effects in thin polymer films. Experimental and theoretical approach," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 273, pp. 633–654, 1994.
- [55] N. Billon, V. Henaff, E. Pelous, and J. M. Haudin, "Transcrystallinity effects in high-density polyethylene. I. Experimental observations in differential scanning calorimetry analysis," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 86, no. 3, pp. 725–733, 2002.

## **Chapitre 3**

# Cristallisation à haute vitesse de refroidissement à la surface d'une pièce thermoplastique : Dispositif Lagardère

<b>1. MATERIAUX UTILISES ET REALISATION DES ECHANTILLONS</b>	<b>88</b>
<b>2. ETUDE NANOCALORIMETRIQUE DU PP ISPLEN</b>	<b>89</b>
2.1. PREPARATION DE L'ECHANTILLON ET MESURES PRELIMINAIRES	89
2.2. RESULTATS : COMPARAISON ENTRE L'ISPLEN PUR ET L'ISPLEN CHARGE	91
<b>3. ETUDE DE LA CRISTALLISATION EN SURFACE A L'AIDE DU DISPOSITIF LAGARDERE</b>	<b>94</b>
3.1. PRESENTATION DU DISPOSITIF	94
3.1.1. PRINCIPE DE MESURE	94
3.1.2. MESURE DE LA TEMPERATURE DE SURFACE	95
3.1.3. FLUXMETRE	99
3.2. ETALONNAGE DES CAPTEURS	101
3.2.1. VALIDATION DU FLUXMETRE	101
3.2.2. ETALONNAGE DU CONTACT FLUXMETRE/ZNSE	104
3.2.3. ETALONNAGE DE LA FIBRE OPTIQUE	107
3.3. ETUDE DE LA CRISTALLISATION EN SURFACE D'UNE PIECE MASSIVE	108
3.3.1. VALIDATION NUMERIQUE DE L'IDENTIFICATION DE LA CINETIQUE DE CRISTALLISATION A PARTIR DE LA TEMPERATURE DE SURFACE	108
3.3.2. ETUDE EXPERIMENTALE	114
<b>4. CONCLUSION PARTIELLE</b>	<b>121</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 3</b>	<b>123</b>

*Dans le chapitre précédent, nous avons pu voir qu'il est possible de mesurer la cinétique de cristallisation sur toute la gamme de température entre la transition vitreuse et sa température de fusion à l'aide d'un nanocalorimètre. Néanmoins une question peut se poser sur la représentativité d'un échantillon de quelques centaines de nanogrammes en comparaison d'une pièce massive.*

*Pour cela, nous proposons dans ce chapitre une approche alternative à la diminution de la taille des échantillons pour atteindre des vitesses de refroidissement élevées. Le dispositif Lagardère, initialement développé par Géraldine Poutot [1], Ronan Le Goff [2] et Xavier Tardif [3], permet de reproduire les conditions de refroidissement subi par un polymère dans un moule d'injection en s'affranchissant de l'effet du cisaillement et de la pression. Dans ce dispositif, le polymère n'est pas directement injecté dans le moule, mais chauffé dans une cavité. Après la fusion, il est brusquement mis en contact avec un piston froid. Grâce à cette technique, la vitesse de refroidissement à la surface du polymère peut atteindre 64 K/s durant les deux premières secondes. L'étude de la cristallisation en surface est réalisée à l'aide d'un fluxmètre et d'une fibre optique associés à une méthode inverse.*

## **1. Matériaux utilisés et réalisation des échantillons**

Le polymère utilisé dans ce chapitre est un polypropylène connu sous le nom commercial ISPLEN « 070 G2M » de la société Repsol YPF. Il s'agit d'un homopolymère présentant une haute fluidité, le plus souvent mis en forme par injection thermoplastique. Celui-ci est utilisé principalement pour réaliser du conditionnement et emballage alimentaire ou cosmétique, des jouets et petits appareils ménagers.

Le dispositif Lagardère prévoit la mesure de la température de surface d'une pièce de polypropylène à l'aide d'une fibre optique positionnée dans le piston et reliée à un photodétecteur. Cette méthode a initialement été proposée par Bendada *et al.* [4]–[6] pour estimer la résistance thermique de contact lors du procédé d'injection. Cependant, comme le montre la Figure III- 1, le polypropylène est plus ou moins transparent en fonction de la longueur d'onde, rendant la mesure de la température de surface impossible. Une première idée serait de réaliser la mesure à 3,4 $\mu$ m, correspondant à la bande d'absorption de la liaison C – H. Néanmoins, dans notre cas, pour être le plus sensible possible, nous avons choisi d'utiliser un colorant pour que notre polymère se comporte comme un corps gris d'une émissivité de 0,98 et élimine donc tout problème de semi-transparence, illustré sur la Figure III- 2.

Ainsi des pièces d'ISPLEN chargées de 4% en masse de noir de carbone ont été réalisées à l'ICAM de Nantes sur une presse à injecter. Celles-ci ont alors été usinées pour former des plaques de 4mm d'épaisseur et de 50mm de diamètre qui seront utilisées dans le dispositif Lagardère. Par ailleurs des échantillons seront découpés pour les essais calorimétriques présentés ci-après.

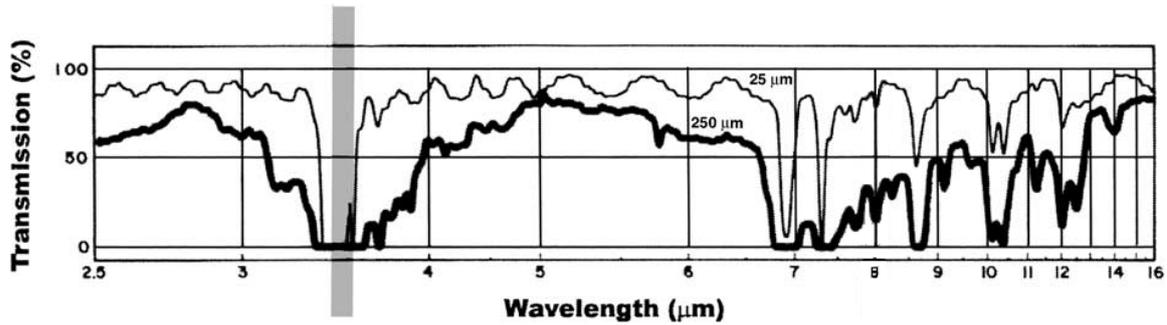


Figure III- 1 Spectre de transmission d'échantillons de polypropylène de 25 et 250µm d'épaisseur [5]

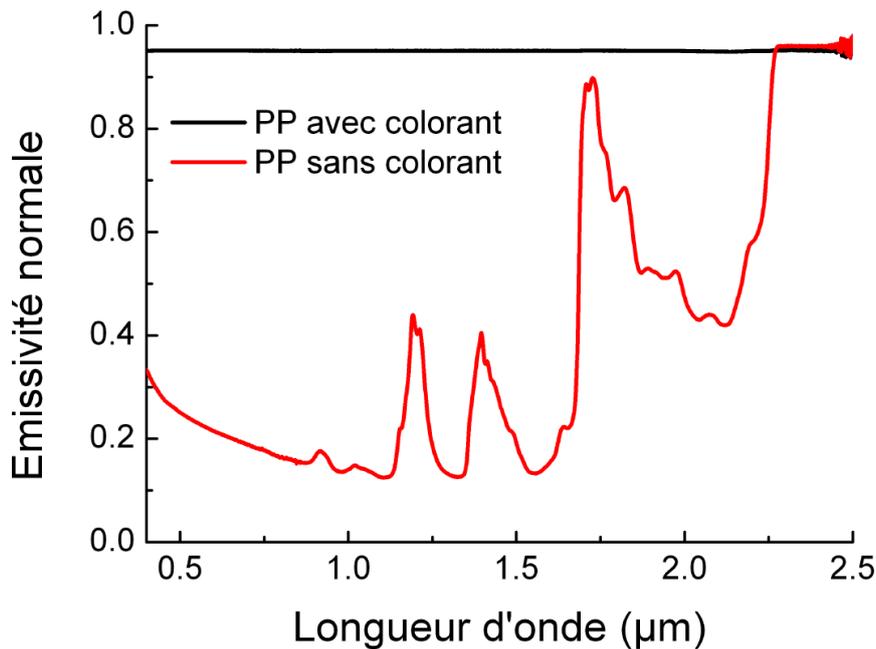


Figure III- 2 Spectre d'émissivité de l'ISPLEN pur ou chargé aux longueurs d'onde courtes[3]

## 2. Etude nanocalorimétrique du PP ISPLEN

### 2.1.Préparation de l'échantillon et mesures préliminaires

Les cinétiques de cristallisation de l'ISPLEN pur et de l'ISPLEN chargé de noir de carbone vont être investiguées sous toute la gamme de température, entre la transition vitreuse et la fusion. Pour cela, nous utiliserons le nanocalorimètre *DSC Mettler Flash 1* déjà présenté dans le chapitre II.

Pour les deux polymères, un échantillon a été positionné dans la zone de travail de 0,15mm de côté de la cellule calorimétrique, comme illustré Figure III- 3. Le polymère est alors fondu à 10K/s pour établir un bon contact thermique entre l'échantillon et la membrane.

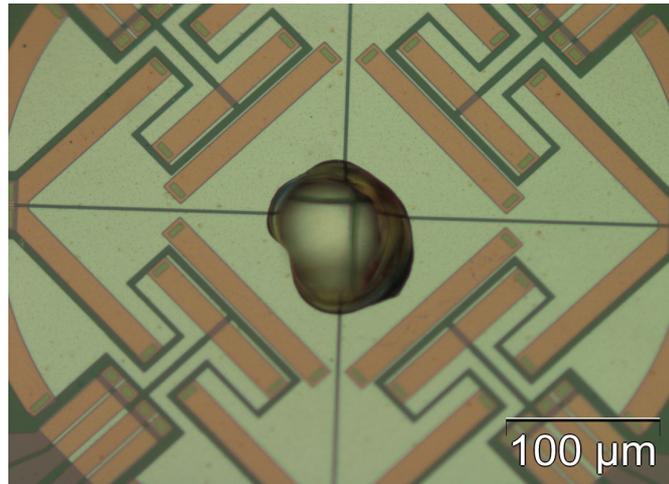


Figure III- 3 Photographie du nano-échantillon d'ISPLEN pur

Les masses des échantillons ont été estimées à partir des mesures des enthalpies de fusion suite à des cristallisations anisothermes à 30K/min, vitesse commune au nanocalorimètre et à la DSC classique. L'enthalpie de fusion en FDSC mesurée pendant une rampe de chauffage à 100K/s est comparée à l'enthalpie massique mesurée en DSC classique. Dans le cas de l'ISPLEN pur, l'enthalpie de fusion de la FDSC est de  $13 \mu J$  tandis qu'en DSC classique l'enthalpie massique est de  $87.4 J/g$ , ce qui donne une masse d'environ  $149 ng$ . De la même façon, l'échantillon d'ISPLEN chargé, la masse est estimée à  $168 ng$ .

Avant de réaliser des essais de cristallisation isotherme, il est nécessaire de connaître la vitesse de refroidissement qui permet de tremper l'échantillon pour empêcher toute cristallisation avant d'atteindre le palier isotherme. Dans ce but, l'échantillon de PP est fondu pendant 0,1s à  $220^{\circ}C$  avant d'être refroidi pour des vitesses comprises entre 100 et 8000 K/s jusqu'à  $-50^{\circ}C$ . L'influence de la vitesse de refroidissement est alors étudiée en chauffage à 2000 K/s comme le montre la Figure III- 4. Cette vitesse d'analyse en chauffage a été choisie pour permettre de voir distinctement la cristallisation froide et la fusion du polymère. L'observation de la cristallisation froide, notamment l'enthalpie présentée Figure III- 5, permet d'avoir une information sur la trempe de l'échantillon. Pour une vitesse de refroidissement de 100 K/s, il n'y a pas de pic relatif à la cristallisation froide, cela indique que l'échantillon a cristallisé totalement pendant le refroidissement, ce que nous cherchons à éviter. Plus la vitesse de refroidissement est importante, plus l'échantillon tend à devenir totalement amorphe et par conséquent le flux dégagé lors de la cristallisation froide est important. L'évolution de l'enthalpie dégagée pendant la cristallisation froide, donnée sur la Figure III- 5, montre que celle-ci atteint un plateau pour les vitesses de refroidissement supérieures à 2000 K/s. Ainsi une vitesse de refroidissement de 2000K/s est suffisante pour tremper l'échantillon d'ISPLEN pur. Celle-ci sera donc utilisée avant et après le palier de température dans le cycle de cristallisation isotherme. Une démarche analogue a été réalisée pour l'ISPLEN chargé aboutissant à la même conclusion.

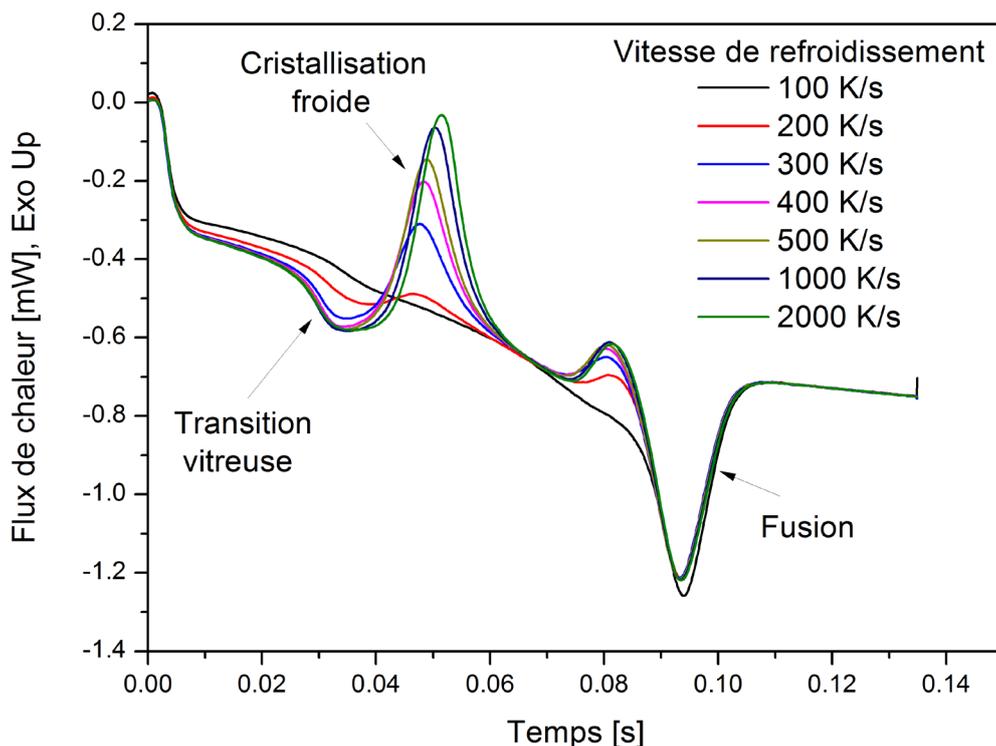


Figure III- 4 Flux de chaleur en chauffage à 2 000 K/s de l'ISPLEN pur après différentes vitesses de refroidissement

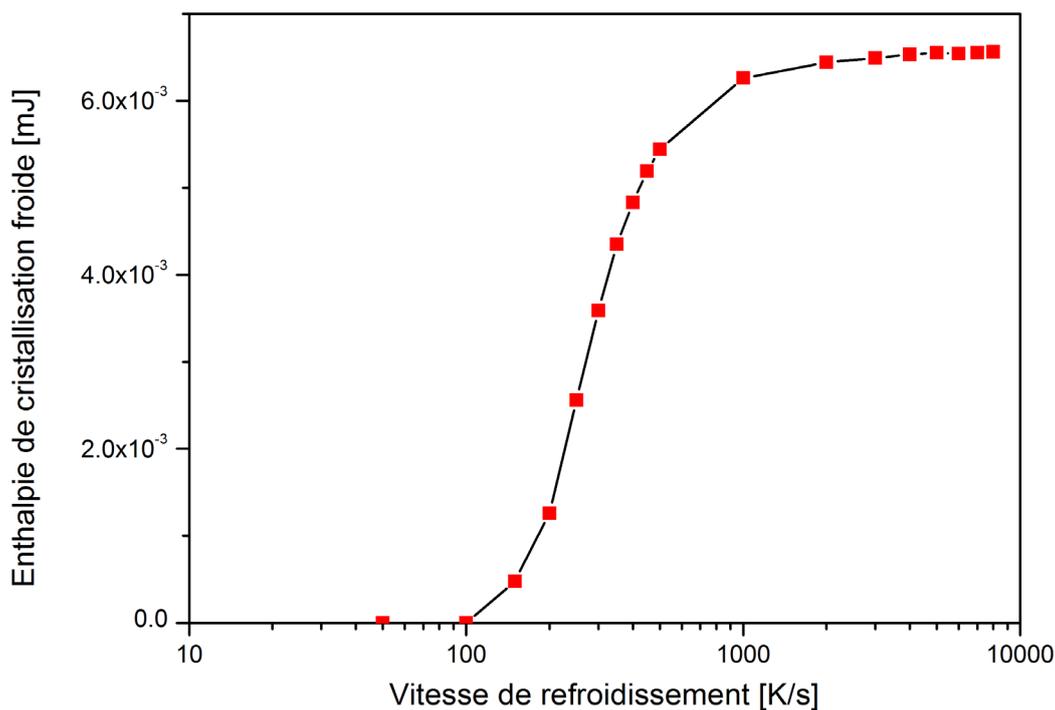


Figure III- 5 Evolution de l'enthalpie de cristallisation froide en fonction de la vitesse de refroidissement pour l'ISPLEN pur

## 2.2. Résultats : comparaison entre l'ISPLEN pur et l'ISPLEN chargé

Pour les deux polymères, le temps de demi-cristallisation a été mesuré sur toute la gamme de température accessible par nanocalorimétrie (FDSC) et DSC Classique, entre 10 et 135°C. La Figure III-6 montre le temps de demi-cristallisation (temps au bout duquel  $\alpha = 0,5$ ) en fonction de la température de cristallisation. On observe une très grande dépendance à la température, la gamme de temps couvrant quatre ordres de grandeurs entre 0,03s et 3000s.

Les symboles carrés représentent les mesures réalisées en méthode directe à l’aide de la FDSC. Celle-ci, présentée chapitre II (section 2.2.3.1), est la méthode usuelle correspondant à une trempe de l’échantillon jusqu’à la température de cristallisation souhaitée où le flux dégagé sera enregistré puis intégré. Contrairement au PEEK qui ne comporte qu’un minimum, la courbe décrivant le temps de demi-cristallisation de l’ISPLEN est bimodale. Ce phénomène est déjà été observé pour d’autres iPP [7][8][9], pour du PA-66 [10] et du PBT [11]. Le changement de cinétique de cristallisation apparait vers 57°C pour l’ISPLEN pur et vers 47°C pour l’ISPLEN chargé. Son origine est attribuée à un changement de la morphologie du cristal formé. Pour des températures supérieures, la maille cristalline est de phase- $\alpha$  formée par nucléation hétérogène, c’est-à-dire que les germes se forment sur un substrat tel qu’une charge ou un germe existant. Cela est démontré par une cinétique plus rapide pour l’ISPLEN chargé et l’ISPLEN pur. Cependant, pour des températures inférieures, une mésophase est formée à partir d’une nucléation homogène, indiquée par la superposition des courbes de l’ISPLEN pur et de l’ISPLEN chargé.

Il est également possible de comparer, pour l’ISPLEN chargé à 125°C, la différence de cristallisation entre un échantillon de 4,36mg en DSC classique et un 168ng en FDSC. Pour la mesure nanocalorimétrique, la méthode discrète a été utilisée, car le flux dégagé était trop faible pour une intégration précise par méthode directe. Cette méthode, présentée dans le chapitre II (section 2.2.3.2), consiste à reconstruire l’avancement de la cristallisation à partir de l’enthalpie de fusion d’un polymère cristallisé pendant différents paliers isothermes de durées variables. Dans notre cas, le temps de demi-cristallisation du nano-échantillon est dix fois plus rapide que l’échantillon DSC, contrairement à d’autres iPP [7][8] ou au PEEK (Figure II-25) où la cristallisation est indépendante de l’appareil de caractérisation utilisé. Cette différence est aussi observée par Schick [7] dans le cas du PBT où la cristallisation est deux ordres de grandeur plus rapide entre FDSC et la DSC classique. Cela s’expliquerait par des effets de surface importants associés à un grand rapport surface/volume pour les nano-échantillons. La question de la représentativité est donc soulevée pour ces polymères.

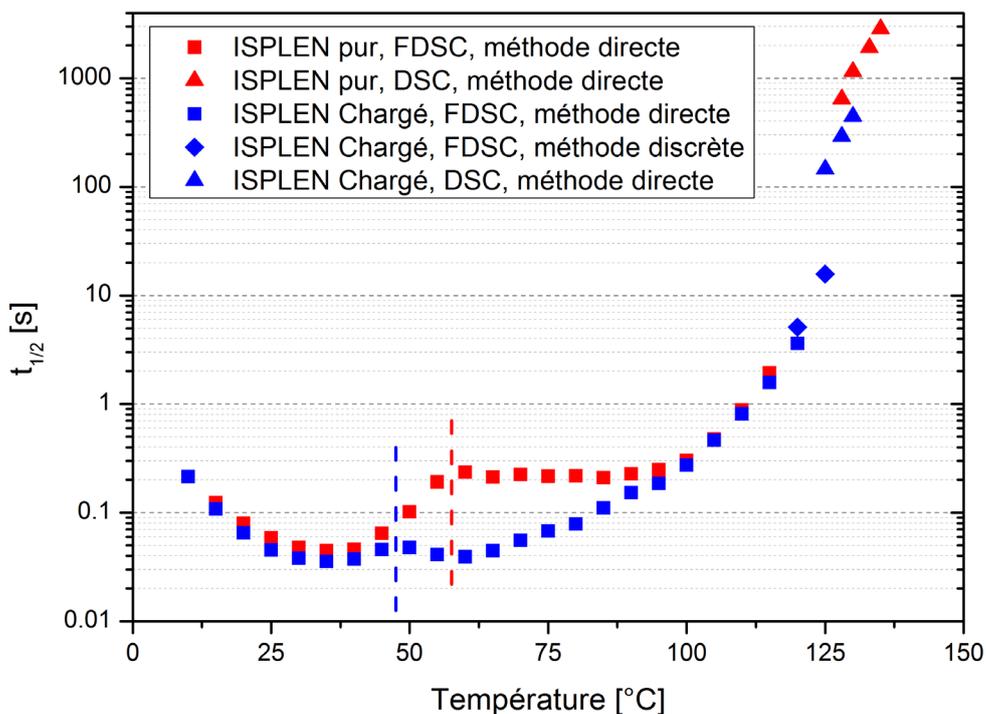


Figure III- 6 Temps de demi-cristallisation de l’ISPLEN pur et de l’ISPLEN chargé

Les paramètres d’Avrami calculés à partir de la méthode graphique sont présentés sur la Figure III- 7. Compte tenu des formes des temps de demi-cristallisation de l’ISPLEN pur et chargé, les fonctions d’Avrami  $K_{av}$  forment deux cloches et se superposent par endroits. Pour des températures inférieures à 30°C, la cinétique est ralentie fortement à cause de la diminution de la mobilité moléculaire. Pour la cloche à basse température, où la germination est supposée homogène, l’exposant d’Avrami proche de 3 indiquerait soit une géométrie 2D issue d’une nucléation sporadique, soit 3D issue d’une nucléation instantanée. Cependant, pour la cloche à plus haute température, où la germination est supposée hétérogène, l’exposant d’Avrami est proche de 2, suggérant une formation 2D instantanée.

Les mesures supérieures à 125°C ont été réalisées par DSC classique, où la masse est plus importante. La germination est supposée hétérogène, à la vue des temps de demi-cristallisation plus rapides pour l’ISPLEN chargé que pour l’ISPLEN pur. Si l’on se reporte à la théorie d’Avrami, l’exposant  $n$  de l’ISPLEN chargé se rapproche de 3, suggérant une géométrie 3D issue d’une nucléation instantanée, tandis que l’exposant de l’ISPLEN pur reste proche de 2. Cela révélerait possiblement la présence d’effet de surface tel que de la transcrystallinité dans l’échantillon, comme l’observe Billon *et al.* pour du HDPE [12] et PA6-6 [13].

Tableau III- 1 Valeurs de l'exposant d'Avrami pour différentes géométries et types de germination

Forme des entités	Germination sporadique	Germination instantanée
Sphères	4	3
Disques	3	2
Bâtonnets	2	1

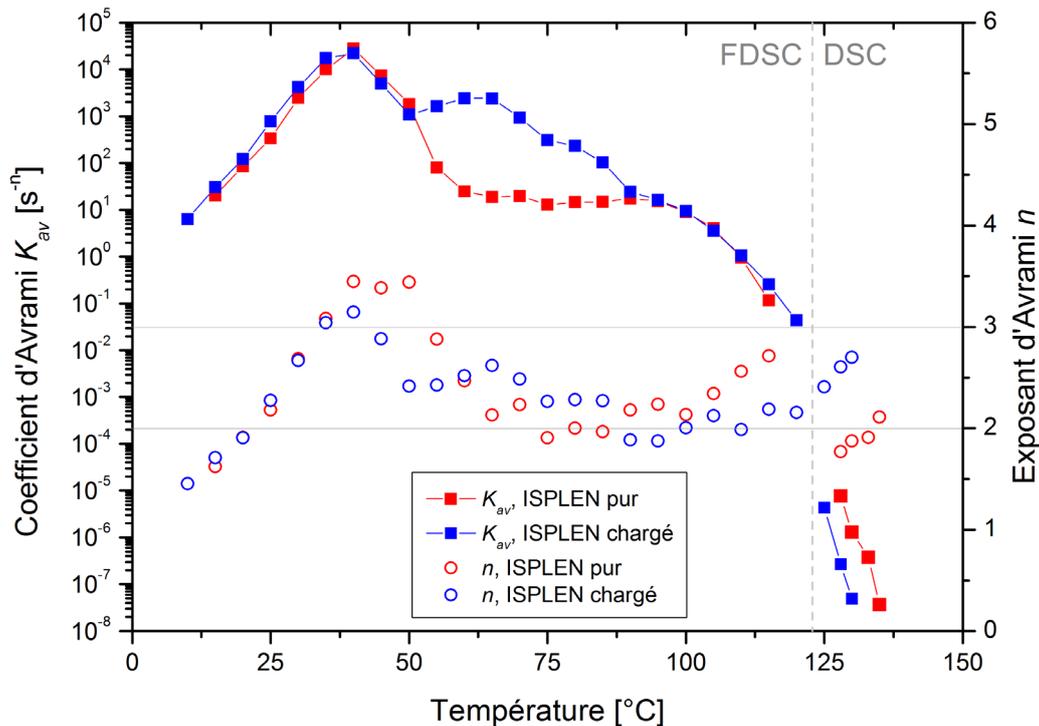


Figure III- 7 Paramètres d'Avrami de l'ISPLEN pur et chargé obtenus en FDSC et DSC

### 3. Etude de la cristallisation en surface à l'aide du dispositif Lagardère

#### 3.1. Présentation du dispositif

##### 3.1.1. Principe de mesure

Le dispositif « Lagardère » permet d'étudier la cristallisation d'une pièce massive suite à l'impact d'un piston froid sur du polymère fondu. Cette approche permet de s'approcher des conditions d'un moule d'injection sans prendre en compte les effets de la pression et du cisaillement.

Un échantillon d'ISPLEN chargé de noir de carbone, de 8mm d'épaisseur et 50mm de diamètre, est placé dans une garde en élastomère. Celle-ci assure une isolation latérale et permet le maintien du polymère lorsque celui-ci est fondu. Entre les deux plaques de polymère est inséré un thermocouple de type K de 80 µm soudé « bout à bout » à la brasure d'argent qui servira de condition à la limite du modèle de transfert de chaleur. Le plateau inférieur est équipé d'une chaufferette associée à une régulation PID pour chauffer le polymère. Celui-ci est aussi doté d'un système de refroidissement par air comprimé, non-présenté sur Figure III- 8, permettant de refroidir le polymère une fois l'essai terminé.

Le plateau supérieur permet le chauffage de la partie haute du polymère à l'aide d'une chaufferette associée à un régulateur PID. La surface du plateau est peinte avec de la peinture noire et régulée à partir d'un bain thermostaté à 25°C pour servir de référence pour la mesure par fibre optique. Le plateau supérieur est couplé à un vérin pneumatique pour permettre son déplacement latéral pour laisser place à l'impact du piston froid sur le polymère.

Le piston, refroidi et isolé latéralement, est équipé d'un capteur de flux et d'une fibre optique reliée à un photo-détecteur pour mesurer la température de surface du polymère lors de la mise en contact. L'utilisation d'une fenêtre en Séléniure de Zinc (ZnSe) pour limiter l'intrusivité de la fibre optique sera l'objet des sections suivantes.

A l'aide du vérin pneumatique, le piston froid peut venir impacter le polymère fondu après retrait du plateau supérieur. L'instant du contact est alors détecté par un capteur de déplacement LVDT. Les tensions relatives aux réponses des thermocouples du fluxmètre et de la fibre optique sont enregistrées sur une chaîne d'acquisition multivoies Yokogawa DL 750.

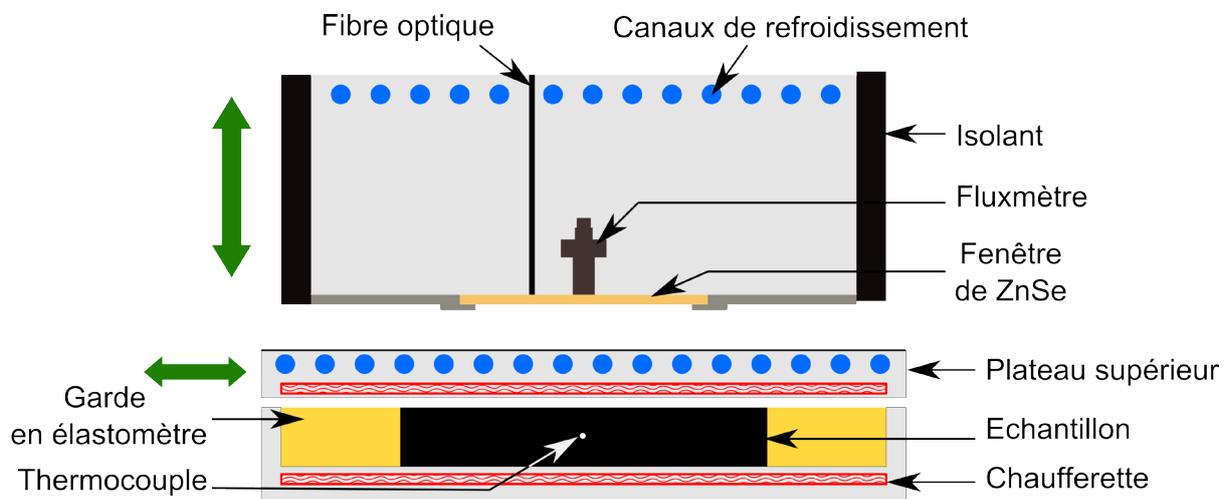


Figure III- 8 Schéma du dispositif Lagardère

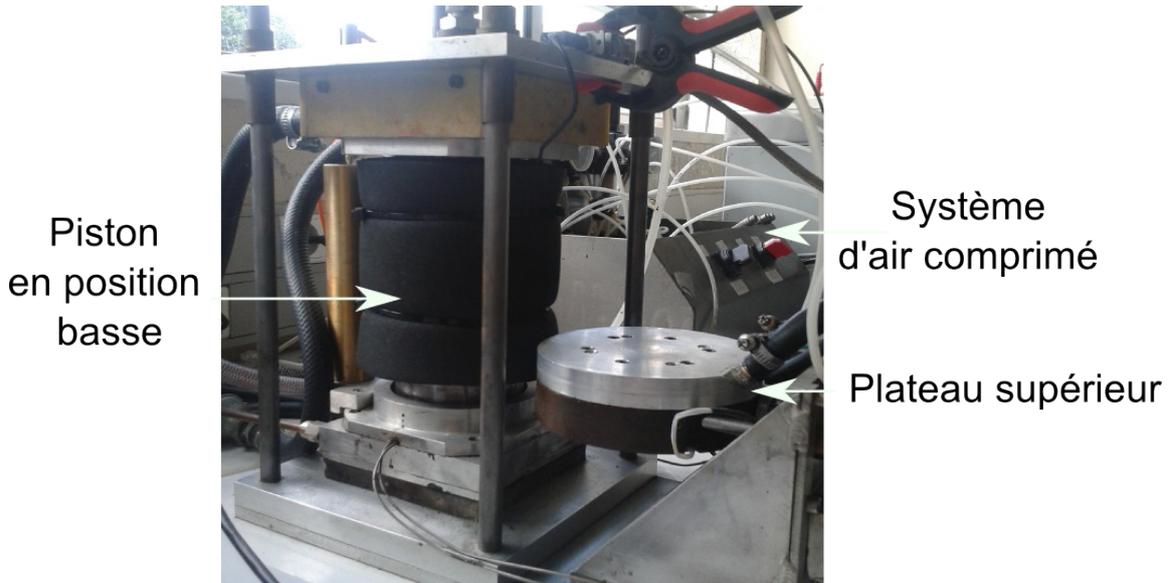


Figure III- 9 Photographie du dispositif Lagardère

### 3.1.2. Mesure de la température de surface

La mesure de la température de surface est réalisée par une fibre optique reliée à un photo-détecteur. Il s'agit d'une fibre PIR (Polycristalline Infra-Red Fibers), composée d'un cœur en bromure d'argent assurant le transfert des ondes. La plage de transmission de la fibre utilisée ici est de 4-18 $\mu\text{m}$  suivant la plage d'atténuation donnée sur Figure III- 10, correspondant au domaine de température de cristallisation du polymère. La fibre est protégée mécaniquement dans une gaine de PEEK et son extrémité est entourée par de l'acier inoxydable.

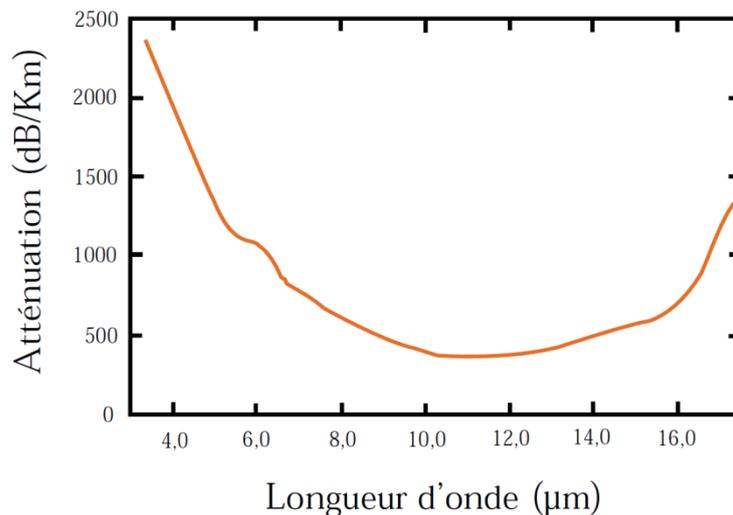


Figure III- 10 Plage d'atténuation de la fibre optique commercialisée par SEDI Fibres

La fibre optique est connectée à un photo-détecteur MCT (Mercure Cadmium Tellure), commercialisé par *IR associate*, sélectionné pour être sensible à la même gamme de longueurs d'onde. Celui-ci est refroidi à l'azote liquide.

Toutefois, l’insertion directe de la fibre optique dans le piston pose des problèmes d’intrusivité sur la mesure de la température de surface à cause des grandes différences de propriétés thermophysiques (voir le Tableau III- 2 ).

Tableau III- 2 Propriétés thermiques des matériaux constituant le dispositif Lagardère

	Fibre		Piston	Fenêtre
	Cœur (AgBr)	Acier Inox	Acier (40CMD8)	ZnSe
$\lambda$ [ $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ]	0,74	16	36	18
$\rho$ [ $\text{kg.m}^{-3}$ ]	6473	7990	7850	5260
$C_p$ [ $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ]	270	500	475	355
$a$ [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]	$4,23 \cdot 10^{-7}$	$4,01 \cdot 10^{-6}$	$9,65 \cdot 10^{-6}$	$9,64 \cdot 10^{-6}$
$b$ [ $\text{J.K}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1/2}$ ]	1137	7995	11586	5797

Pour quantifier ce phénomène, la mise en contact d’un polymère fondu à 220°C avec un piston froid à 30°C a été simulée sur le logiciel d’éléments finis Comsol®. Conformément à la Figure III- 11, le modèle est axisymétrique, considérant la frontière extérieure adiabatique. Une résistance de contact de  $5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2\text{K/W}$  est considérée entre le polymère et le piston. Il est à noter que si nous avons considéré le contact parfait, l’intrusivité de la fibre pourrait être appréhendée simplement, dans les premiers instants, par le calcul de la température de contact obtenue par la moyenne des températures, pondérée par les effusivités  $b$  des matériaux en contact.

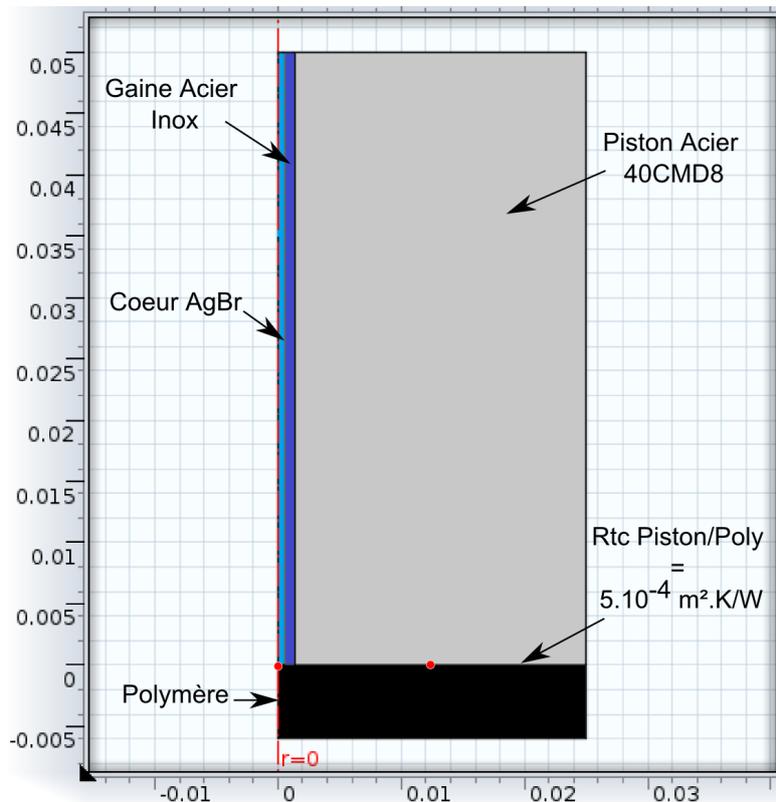


Figure III- 11 Schéma du modèle axisymétrique de piston sans écran thermique

Les températures de surface du polymère ont donc été enregistrées devant le cœur de la fibre optique et face au piston en acier hors de sa zone d’influence, aux positions données par les points rouges sur la Figure III- 11. Ainsi la Figure III- 12 montre bien l’intrusivité de la fibre optique sur la

température de surface du polymère avec un écart maximum de 24°C à 0,3 seconde. Une telle différence de température entrainerait un biais important sur la cinétique de transformation.

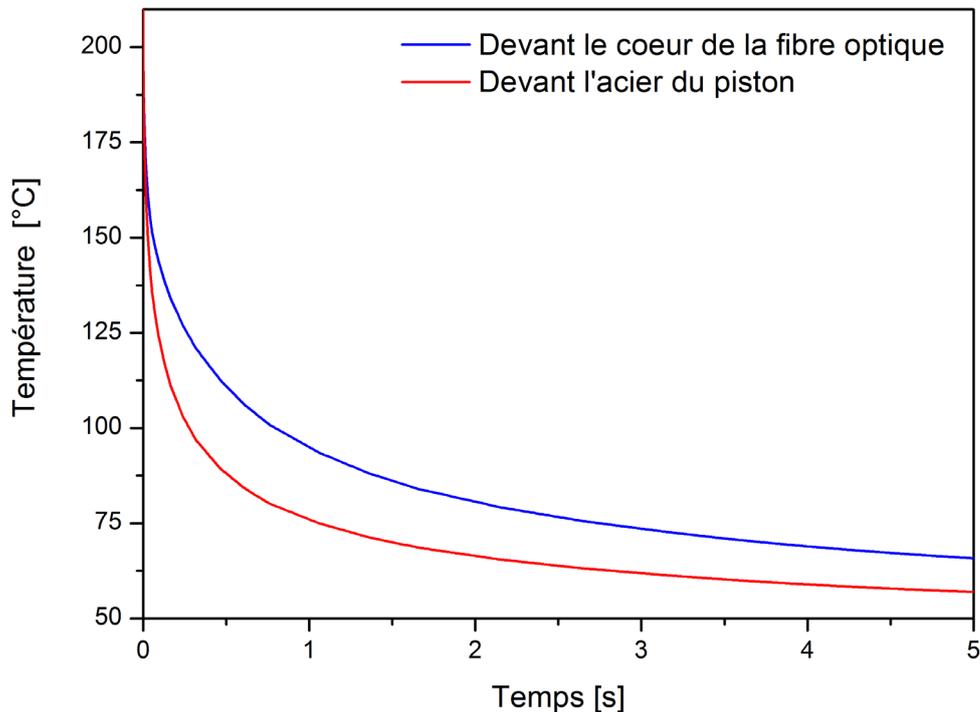


Figure III- 12 Température de surface du polymère pour un contact sans écran thermique

Devant la nécessité de rendre la mesure non-intrusive, nous avons choisi de positionner un écran thermique entre le piston et le polymère. Celui-ci doit répondre à trois contraintes :

- Le matériau doit être transparent aux longueurs d'onde considérées pour permettre la mesure par fibre optique,
- Ses propriétés thermiques doivent être proches de celles de l'acier pour rester représentatif du procédé,
- Son épaisseur doit être suffisamment faible pour que le fluxmètre reste sensible.

Notre choix s'est porté sur une fenêtre de ZnSe (Séléniure de Zinc), commercialisée par Edmund Optics®, avec un traitement de surface lui donnant une très grande transmittance sur la gamme infrarouge 3-12 $\mu$ m (Figure III- 13). Ainsi l'interposition du ZnSe diminuera peu le signal reçu par la fibre optique.

De plus, comme l'illustre le Tableau III- 2, les propriétés thermophysiques du ZnSe sont proches de l'acier 40CMD8 constituant le moule, particulièrement au niveau de la diffusivité. Ainsi les résultats obtenus seront cohérents avec la physique du procédé où les moules sont en acier.

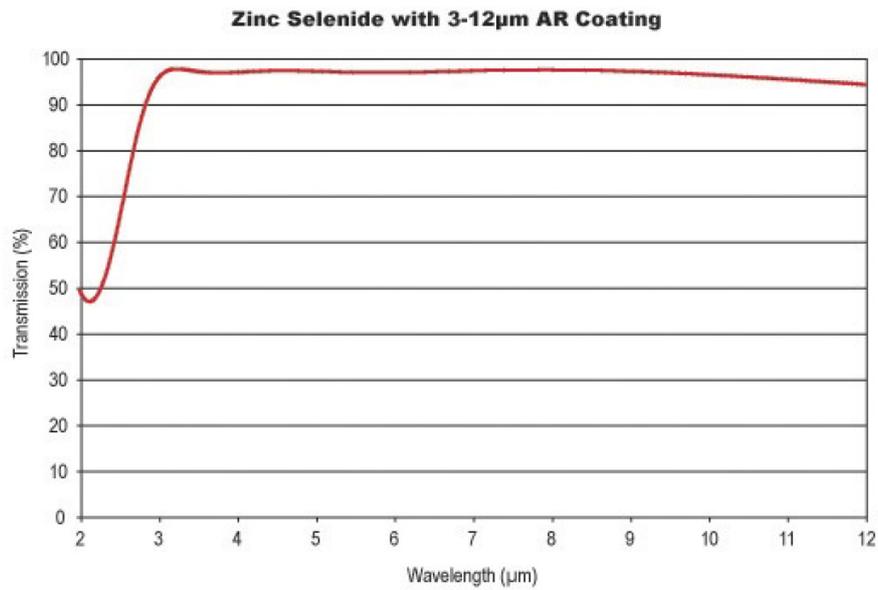


Figure III- 13 Transmittance du ZnSe traité fourni dans la documentation Edmund Optics

Comme précédemment, le contact entre un polymère fondu et le piston muni d’une fenêtre de ZnSe a été simulé par éléments finis. Le contact imparfait entre le polymère et le ZnSe est pris en compte par une résistance de contact de  $5.10^{-4} \text{ m}^2\text{K/W}$ . Une seconde résistance entre le ZnSe et le piston est choisie à  $2.10^{-4} \text{ m}^2\text{K/W}$ , car les deux surfaces sont de faibles rugosités et un fluide d’interface transparent sera utilisé expérimentalement pour améliorer le contact thermique. La Figure III- 15 montre qu’à présent la fibre optique n’est plus intrusive, cachée derrière une fenêtre de ZnSe d’un mm d’épaisseur.

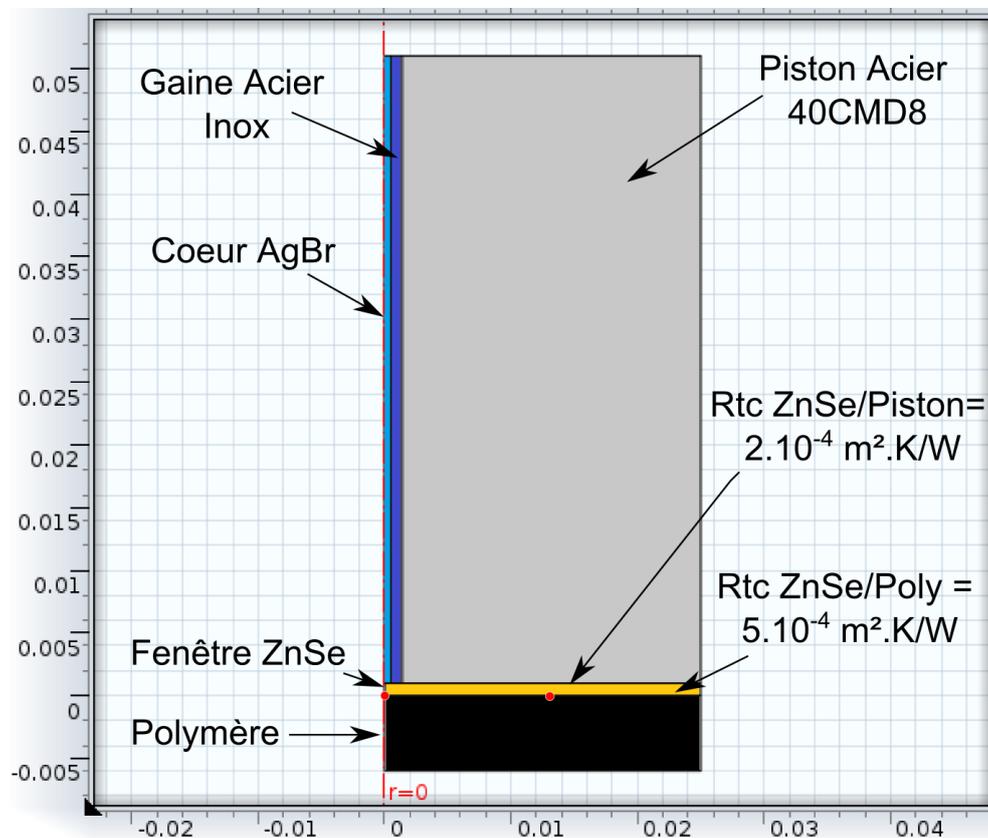


Figure III- 14 Schéma du modèle axisymétrique du piston avec une fenêtre de ZnSe

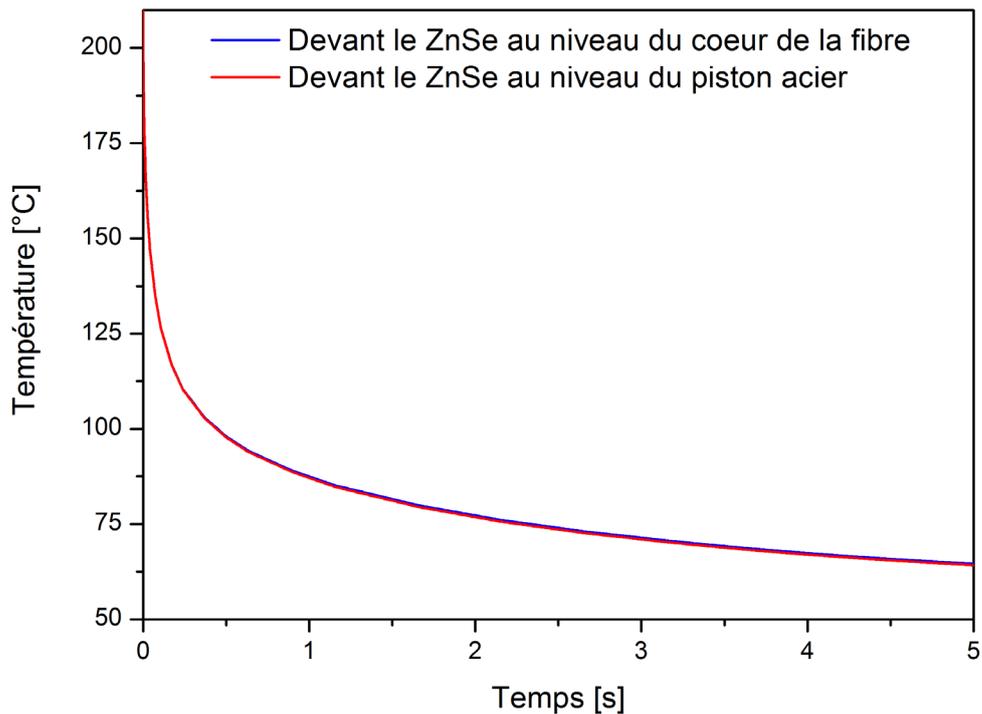


Figure III- 15 Température de surface du polymère avec une fenêtre de ZnSe

### 3.1.3. Fluxmètre

Le fluxmètre du dispositif Lagardère est composé de trois thermocouples. Cependant, comme nous avons pu le voir dans la partie précédente, le piston et, par conséquent, le fluxmètre doivent être positionnés derrière une fenêtre de ZnSe. Numériquement, le modèle direct 1D est résumé sur la Figure III- 16. Notre but est donc d’estimer le flux et la température en surface du ZnSe en  $x = 0$ .

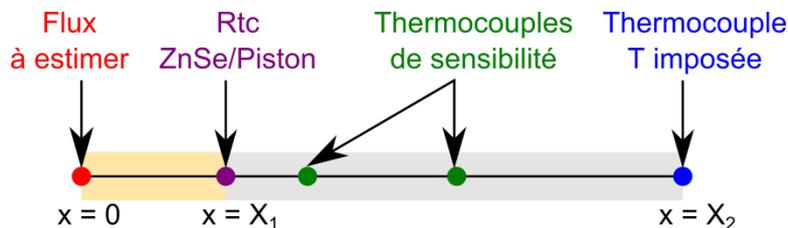


Figure III- 16 Modèle 1D du fluxmètre positionné derrière une fenêtre de ZnSe

Avant toute chose, nous devons connaître l’importance du flux rayonné traversant dans le ZnSe par rapport au flux conductif. Pour cela, nous allons considérer le rayonnement entre deux surfaces grises ; le ZnSe ayant une très faible absorption. Pour deux surfaces planes avec un facteur de forme entre celles-ci égal à 1, la résolution du système de radiosité donne pour le flux la relation suivante :

$$\varphi_{\text{rayonnement}} = \sigma \frac{T_{\text{polymère}}^4 - T_{\text{piston}}^4}{\frac{1}{\epsilon_{\text{polymère}}} + \frac{1}{\epsilon_{\text{piston}}} - 1} \quad \text{Eq. (III-1)}$$

Le flux rayonné entre le polymère et le piston est donné dans le Tableau III- 3, en considérant l’émissivité du polymère chargé à 0,98 et l’émissivité de l’acier du piston à 0,3. Les températures de surface du polymère et du piston, ainsi que le flux de conduction sont issus des résultats de l’expérience 3 à 0s et 5s disponibles de la Figure III- 31 à la Figure III- 34. On observe que le flux

radiatif est très faible devant le flux conductif. Les transferts de chaleur dans le ZnSe peuvent donc être considérés comme uniquement conductifs.

Tableau III- 3 Part du flux radiatif sur le transfert de chaleur dans le ZnSe

$T_{surface\ polymère}$ [°C]	$T_{surface\ piston}$ [°C]	$\Phi_{rayonnement}$ [W/m <sup>2</sup> ]	$\Phi_{conduction}$ [W/m <sup>2</sup> ]	Rapport [%]
210	31	777	200 000	0.39
72	46	65	25 000	0.26

Ainsi, les transferts de chaleur dans la fenêtre puis le fluxmètre sont modélisés par l'équation de conduction de la chaleur. Une condition de Neumann est appliquée en  $x = 0$  représentant la densité de flux  $\varphi(t)$  qui sera à identifier. A l'autre extrémité en  $x = X_2$ , la température est imposée par le troisième thermocouple du fluxmètre. L'interface imparfaite entre le ZnSe et le capteur de flux est prise en compte par une résistance de contact, que nous devons préalablement estimer.

Transferts dans le ZnSe :  $0 < x < X_1$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda \frac{\partial T_z}{\partial x} \right) = \rho C_p \frac{\partial T_z}{\partial t}$$

$$-\lambda \left. \frac{\partial T_z}{\partial x} \right|_{x=0} = \varphi(t)$$

Transferts dans le piston:  $X_1 < x < X_2$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda \frac{\partial T_a}{\partial x} \right) = \rho C_p \frac{\partial T_a}{\partial t}$$

$$T_a(x = X_2, t) = T_{imp}(t)$$

Eq. (III.2)

Condition d'interface en  $x = X_1$  :

$$-\lambda \left. \frac{\partial T_z}{\partial x} \right|_{x_1} = -\lambda \left. \frac{\partial T_a}{\partial x} \right|_{x_1} = \frac{T_z(X_1) - T_a(X_1)}{Rtc}$$

Le système d'équations III.2 est résolu par différences finies avec un schéma implicite. Pour cela, nous utiliserons pour la discrétisation temporelle un schéma d'Euler décentré d'ordre 1 et pour la discrétisation spatiale un schéma d'Euler centré d'ordre 2. Pour les mailles centrales du ZnSe et du piston, l'équation de la chaleur discrétisée s'écrit communément :

$$T_i^k = -rT_{i-1}^{k+1} + (1 + 2r)T_i^{k+1} - rT_{i+1}^{k+1} \quad \text{avec } r = \frac{\alpha \Delta t}{\Delta x^2} \quad \text{Eq. (III.3)}$$

La seule difficulté réside dans la condition d'interface entre le ZnSe et le piston. Pour cela, nous utiliserons la méthode des mailles fictives[14]. L'inconvénient de cette méthode est d'ajouter une maille capacitive fictive de l'autre côté de la frontière. Néanmoins, cela reste peu influent dès lors que le nombre de mailles est grand. Ainsi, la condition d'interface en  $x = X_1$  s'écrit de façon discrète :

Du côté du ZnSe :

$$T_{zN}^k = -2rT_{zN-1}^{k+1} + \left( 1 + 2r + \frac{r2\Delta x}{\lambda Rtc} \right) T_{zN}^{k+1} - \frac{r2\Delta x}{\lambda Rtc} T_{a1}^{k+1} \quad \text{Eq. (III.4)}$$

Du côté de l'acier :

$$T_{a1}^k = -\frac{r2\Delta x}{\lambda Rtc} T_{zN}^{k+1} + \left( 1 + 2r + \frac{r2\Delta x}{\lambda Rtc} \right) T_{a1}^{k+1} - 2rT_{a2}^{k+1} \quad \text{Eq. (III.5)}$$

Il est alors possible d'identifier la densité de flux  $\varphi(t)$  et la température de surface du ZnSe en  $x = 0$  par méthode inverse. Pour cela, nous utiliserons la méthode séquentielle de Beck[15] associée au

modèle direct présenté ci-dessus. Cet algorithme sera présenté ultérieurement dans le cas du fluxmètre du PvT-xT dans la section 3.1 du chapitre IV.

## 3.2. Etalonnage des capteurs

L'étude de la brusque mise en contact du piston sur le polymère requiert une métrologie thermique délicate. L'étalonnage complet du dispositif se fait en trois étapes :

- La validation de la conception du fluxmètre
- L'estimation de la résistance de contact Fluxmètre/ZnSe
- L'étalonnage de la tension de sortie du photodétecteur pour mesurer la température de surface

### 3.2.1. Validation du fluxmètre

Le capteur de flux qui sera utilisé dans le dispositif Lagardère a été réalisé par la société KAYME à partir de la technologie développée par le passé au Laboratoire de Thermocinétique de Nantes. Dans le but de vérifier la bonne mesure de ce capteur, celui-ci sera étalonné à l'aide du banc de caractérisation développé dans le cadre de la thèse de Maxime Villière [16].

#### 3.2.1.1. Présentation du banc d'étalonnage

Le banc d'étalonnage consiste à dissiper un flux thermique surfacique connu à l'aide de chaufferettes électriques et d'enregistrer la réponse en température des thermocouples composant les capteurs de flux. Une comparaison pourra alors être faite entre le flux connu dissipé et le flux estimé.

Ce banc est composé d'une plaque d'acier de 297 x 597 x 77 mm dans laquelle trois fluxmètres peuvent être testés simultanément. Les dimensions du banc ont été choisies de sorte que nous puissions éviter les interactions entre les capteurs et les effets de bords.

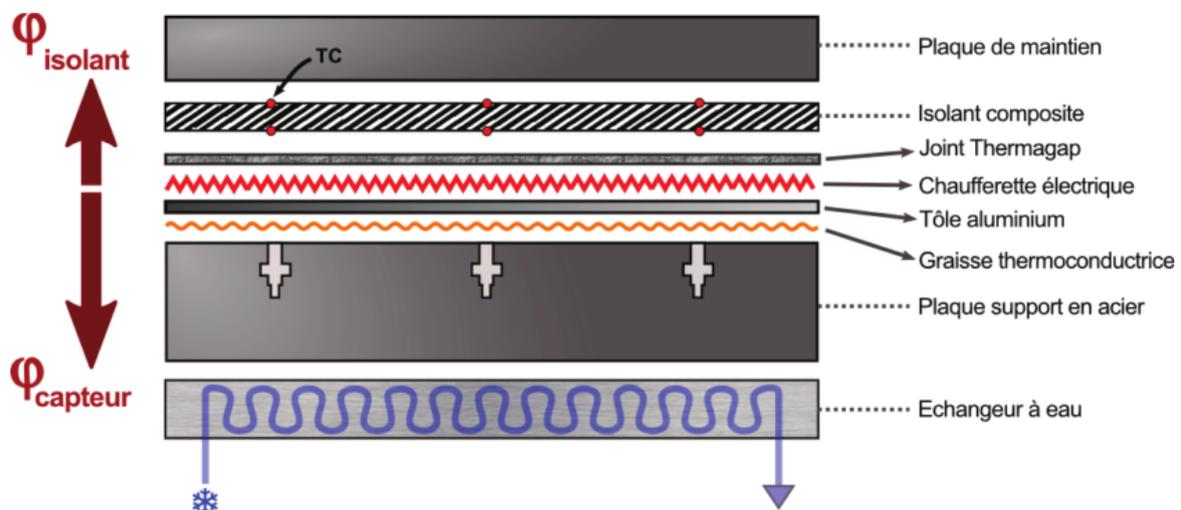


Figure III- 17 Schéma du banc d'étalonnage de fluxmètres [16]

Le dispositif comporte plusieurs éléments présentés de bas en haut selon la Figure III- 17:

- Un échangeur de chaleur en aluminium pour évacuer la chaleur dégagée par les chaufferettes
- La plaque inférieure en acier dans laquelle sont intégrés les fluxmètres dans des inserts. Pour limiter l'intrusivité, le banc et les capteurs sont tous deux réalisés dans la même nuance d'acier (40CMD8).
- Une couche de graisse thermique pour limiter l'influence de la résistance de contact
- Une tôle de 1.5 mm d'aluminium sur laquelle sont fixées les chaufferettes qui permettent d'homogénéiser la température de par sa grande diffusivité
- Des chaufferettes électriques de la société Minco<sup>®</sup>
- Une couche de Thermagap<sup>®</sup>, matériau commercial malléable pour limiter la résistance de contact
- Une plaque composite verre-polyester isolante pour diriger le flux majoritairement au travers des capteurs de flux
- Une plaque supérieure d'acier permettant d'appliquer une pression homogène par serrage

### 3.2.1.2. Caractérisation du fluxmètre

Pour la mesure, des créneaux successifs de densités de flux sont imposés par des chaufferettes. Les réponses des thermocouples positionnés dans le fluxmètre (Figure III- 18) et aux bords de l'isolant sont enregistrées, permettant ainsi de caractériser le flux passant dans la partie supérieure du banc.

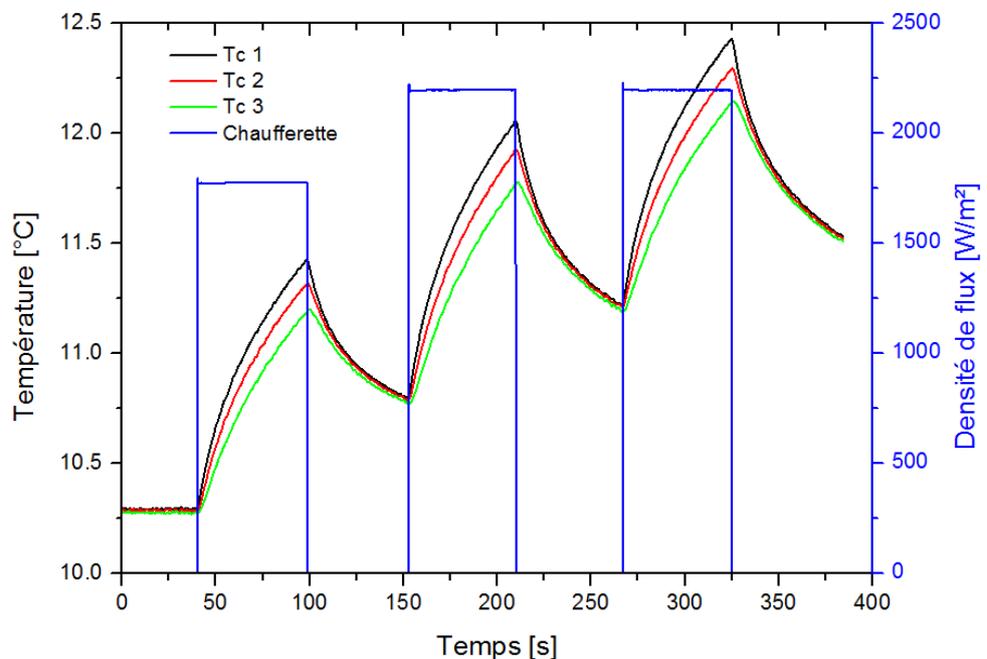


Figure III- 18 Réponses des thermocouples du fluxmètre à la densité de flux dissipée par les chaufferettes

La densité de flux dissipée par effet Joule par la chaufferette peut être décomposée selon le bilan suivant :

$$\varphi_{chaufferette} = \varphi_{isolant} + \varphi_{capteur} + (\rho C_p e)_{alu} \frac{\partial T_{surface}}{\partial t} + (\rho C_p e)_{thermagap} \frac{\partial T_{isolant,inf}}{\partial t} \quad \text{Eq. (III.6)}$$

La densité de flux passant par le capteur  $\varphi_{capteur}$  est déterminée par méthode inverse à l’aide de l’algorithme séquentiel de Beck [15]. Le modèle direct de transfert de chaleur 1D est résolu par différences finies à partir des positions des thermocouples composant le fluxmètre donné dans le Tableau III- 4.

Tableau III- 4 Informations du fluxmètre utilisé

	Position [mm]		Acier 40CMD8
Tc 1	0.192	$\lambda$ [W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	36
Tc 2	2.054	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	7850
Tc 3	5.095	$C_p$ [J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	475

La densité de flux  $\varphi_{isolant}$  traversant l'isolant composite est calculée par différences finies avec un schéma numérique implicite. Dans ce cas, le transfert de chaleur est considéré 1D et les températures des thermocouples encadrant l'isolant (voir la Figure III- 17) sont imposées comme conditions à la limite.

Pour tenir compte de l'accumulation de la chaleur aux premiers instants dans la tôle d'aluminium et dans la couche de Thermagap, deux termes capacitifs ont été ajoutés au bilan (Eq. III.6). De par leurs diffusivités thermiques et leurs faibles épaisseurs, nous ne prendrons pas en compte les gradients thermiques dans leurs épaisseurs. En considérant, les résistances de contact négligeables en raison de la graisse thermique, nous faisons l'hypothèse que la température de la plaque d'aluminium est égale à la température de surface du capteur estimée par l'algorithme de Beck. De la même façon, la température du Thermagap est supposée égale à la température située à son contact sous l'isolant composite.

La Figure III- 19 présente la comparaison entre la densité de flux imposée par les chaufferettes, celle estimée par le capteur  $\varphi_{capteur}$  et la densité de flux total estimée comportant les pertes par l’isolant et les termes capacitifs. Nous pouvons remarquer une bonne cohérence au niveau des temps de réponse entre la densité de flux imposée et la densité totale. L'erreur lors du créneau est d'environ 4% pour la densité totale et de 10% si l'on avait comparé uniquement la réponse du fluxmètre. Cela révèle donc l'importance de prise en compte de la thermique du banc avant de réaliser un étalonnage.

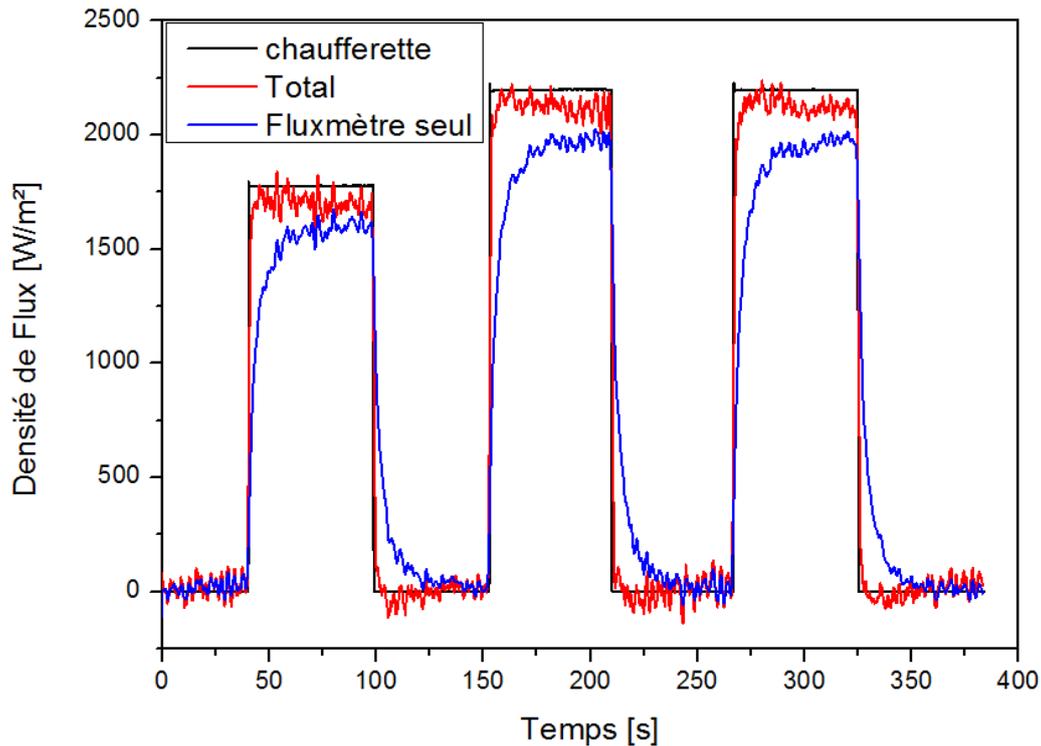


Figure III- 19 Comparaison entre la densité de flux imposée par la chaufferette, mesurée par le capteur et résultant du calcul complet

A ce stade, nous avons vérifié la bonne estimation de la densité de flux de notre fluxmètre. L'écart avec la consigne est de l'ordre de  $100 \text{ W/m}^2$ , ce qui est de l'ordre de grandeur de la limite de cette technologie de capteur. Pour comparaison, les densités de flux généralement rencontrées en injection sont de l'ordre  $10^4 \sim 10^5 \text{ W/m}^2$ .

### 3.2.2. Etalonnage du contact fluxmètre/ZnSe

Une fois la vérification du fluxmètre réalisée, celui-ci a été installé dans le piston du dispositif Lagardère derrière la fenêtre de ZnSe. Pour diminuer la résistance thermique de contact entre le ZnSe et le fluxmètre, une huile de type paraffine lourde, nommée Nujol®, est appliquée. Cette huile est souvent utilisée en spectroscopie car majoritairement transparente aux infrarouges, contrairement aux graisses thermiques habituelles les plus souvent opaques. Toutefois cette résistance doit être estimée et prise en compte pour une meilleure précision sur la mesure du flux aux premiers instants.

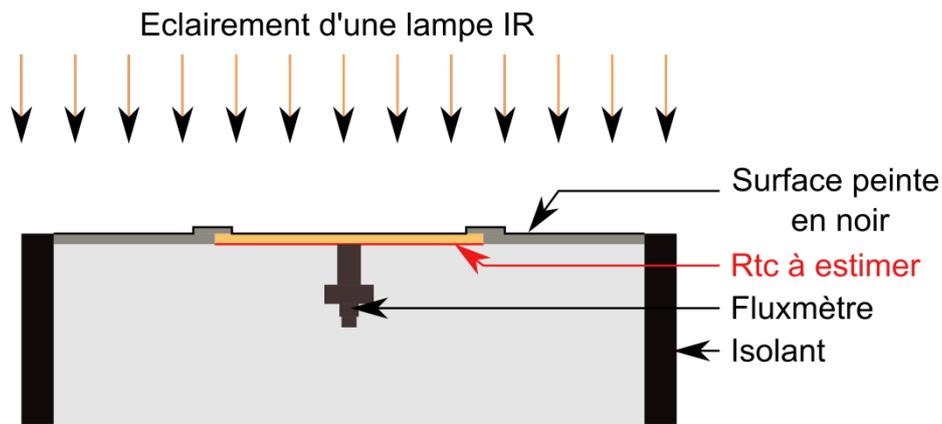


Figure III- 20 Schéma du dispositif pour estimer la résistance de contact fluxmètre/ZnSe

Un dispositif expérimental a été conçu pour imposer un flux radiatif à la surface du piston équipé de la fenêtre de ZnSe (voir Figure III- 20). Ce flux est rayonné par une lampe infrarouge de 350W, positionnée dans un abat-jour métallique, refroidie par un ventilateur pour éviter sa dégradation sous son propre échauffement. Pendant le temps de la mise en régime de la lampe, le piston est protégé par un masque. Celui-ci est alors retiré le temps voulu pour imposer un échelon de flux tandis que la réponse des thermocouples du fluxmètre est enregistrée. Pour maximiser l’absorption du flux à la surface, celui a été peint avec une peinture spécifique « noire » de marque Nextel. Sa réflectance, mesurée par Dury *et al* [17] (Figure III- 21) est constante et très faible sur la gamme infrarouge. Ainsi, la surface du piston peut donc être assimilée à un corps noir absorbant la totalité du flux émis.

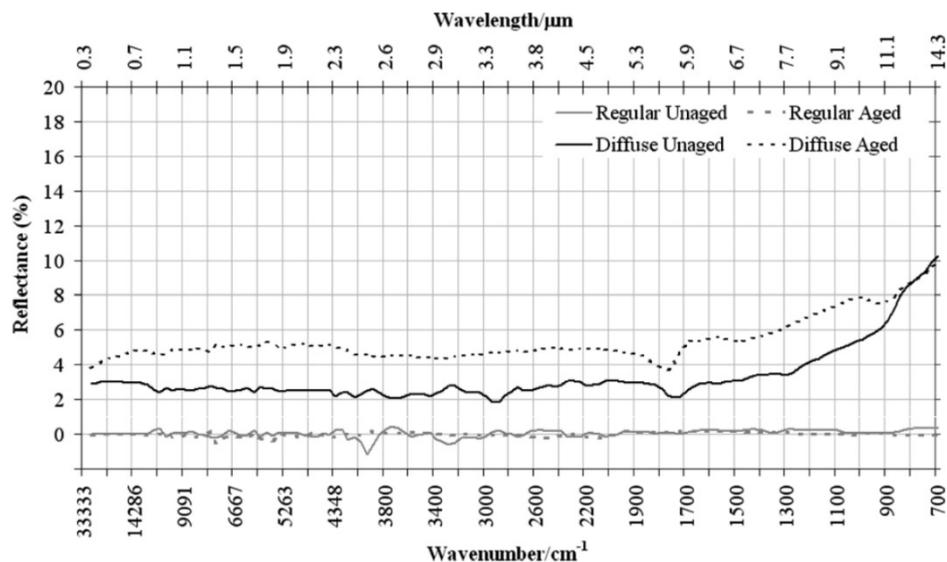


Figure III- 21 Réflectance de la peinture Nextel Velvet [17]

La réponse des thermocouples à un échelon de flux radiatif est présentée dans la Figure III- 22. Il est alors possible de calculer le flux arrivant à l’interface ZnSe/acier, siège de la résistance thermique de contact à étudier, à l’aide de la méthode séquentielle de Beck (méthode classique composée du fluxmètre uniquement). L’allure générale de la densité de flux calculée correspond bien à un échelon. Cependant, après le front montant à 30s et le front descendant à 120s, le flux de chaleur à l’interface ZnSe/fluxmètre est incurvé. Cela s’explique par les transferts de chaleur dans le ZnSe et la résistance de contact, non pris en compte à ce stade. Pour la fin de l’échelon, une fois la capacité thermique du

ZnSe chargée, le régime thermique dans celui-ci devient glissant. C'est-à-dire qu'il y a une similitude des champs de températures entre deux instants.

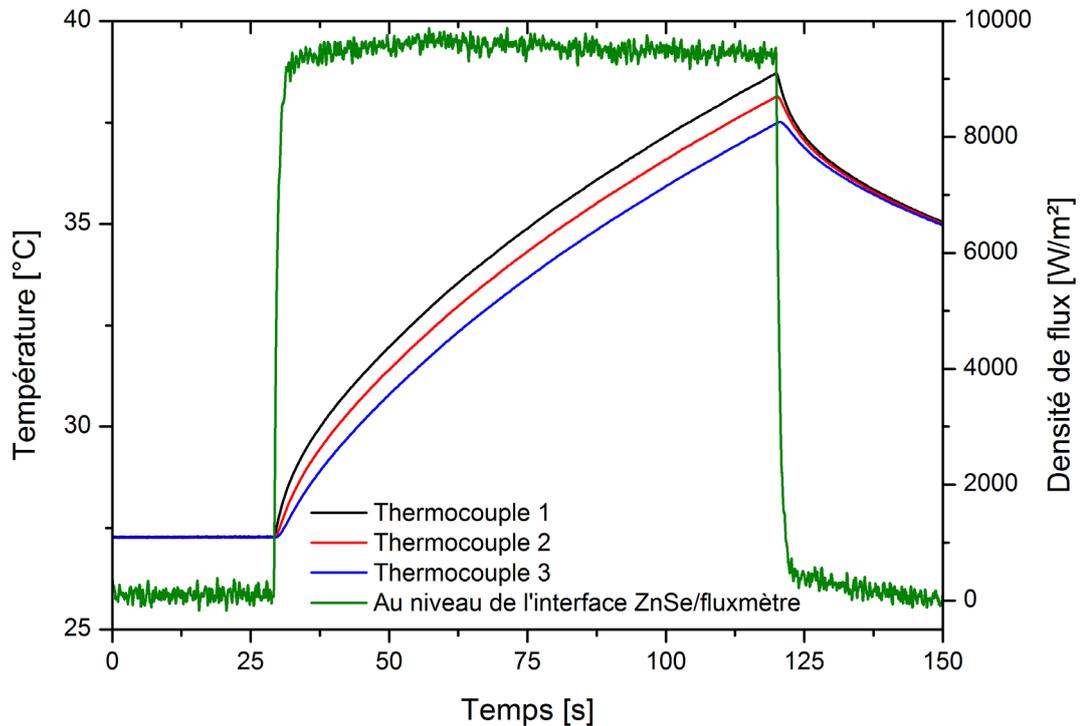


Figure III- 22 Réponses des thermocouples et flux à l'interface ZnSe/Fluxmètre à un échelon de flux radiatif

Pour estimer la résistance de contact, nous allons considérer que le flux radiatif incident absorbé par la surface noire est un échelon. Son amplitude correspond à la somme de la densité de flux arrivant à l'interface à la fin de l'échelon et de la contribution du ZnSe en régime glissant, calculée par méthode enthalpique. De l'autre côté, la température est imposée à partir de la mesure du thermocouple 3. Le problème direct est résolu par différences finies comme présenté dans la section 3.1.3. La résistance thermique de contact, supposée constante, peut être calculée par minimisation d'un critère basé sur les thermocouples 1 et 2 à l'aide de l'algorithme du simplexe avec la fonction *fminsearch* de Matlab [18]. Les résidus issus de la minimisation sont faibles et inférieurs à la précision d'une mesure thermocouple (0,1°C). Ainsi, la résistance thermique de contact a été estimée à  $2,51 \cdot 10^{-4} m^2 \cdot K / W$  avec un écart-type de  $0,19 \cdot 10^{-4} m^2 \cdot K / W$ .

Une fois la résistance thermique de contact connue, il est possible de calculer, à l'aide du modèle direct, la densité de flux arrivant à la surface noire et la température de surface. Sur la Figure III- 23, l'effet de capacité du ZnSe et de la résistance de contact est visible au début et après l'échelon de flux. Cela prouve donc la nécessité de cette estimation, compte tenu du fait qu'un essai fait sur le dispositif Lagardère ne dure qu'une dizaine de seconde. Néanmoins, nous pouvons aussi observer que le bruit de mesure est amplifié.

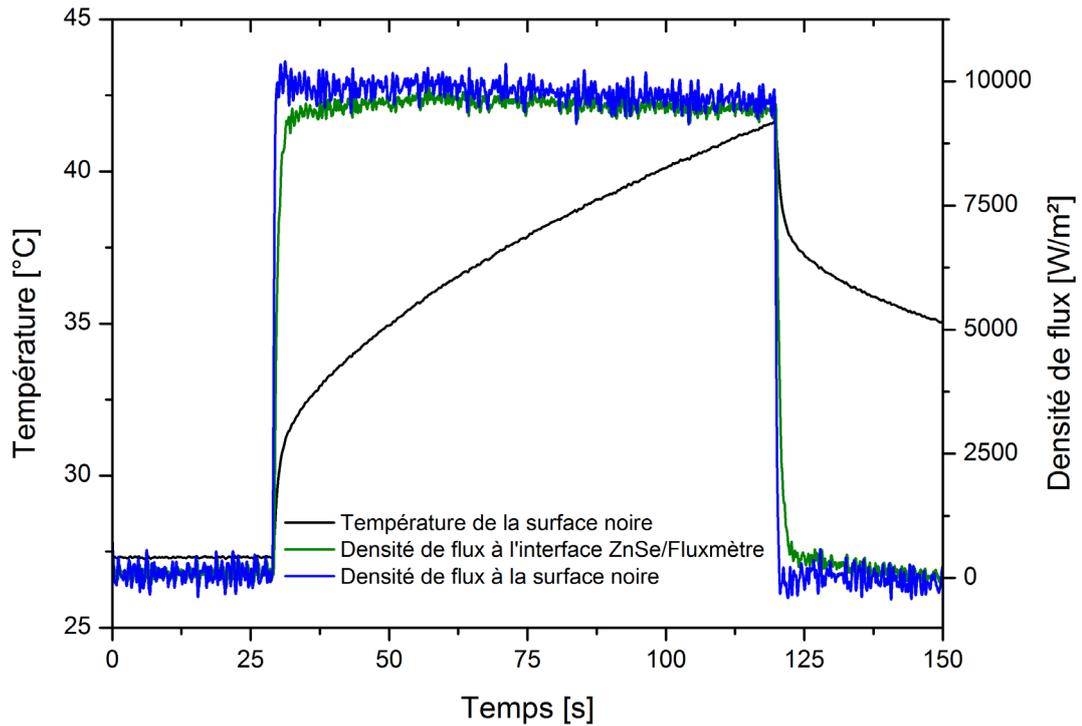


Figure III- 23 Densités de flux et température de la surface noire après estimation de la  $RtC_{ZnSe/Piston}$

### 3.2.3. Etalonnage de la fibre optique

Pour étalonner le détecteur infrarouge, un échantillon d’aluminium a été positionné à la place de l’échantillon de polymère dans l’anneau d’élastomère. Sa surface a été peinte en noir avec la peinture Nextel permettant ainsi de l’assimiler à un corps noir (Figure III- 21).

Le protocole consiste à chauffer l’échantillon d’aluminium à différentes températures successives comprises entre 40 et 200°C. Celui-ci est instrumenté d’un thermocouple en son centre permettant de connaître sa température. Compte tenu de la grande conductivité de l’aluminium et du très faible nombre de Biot en résultant, l’échantillon peut être considéré isotherme. Tandis que le piston est réglé à 30°C, un échelon de température est réalisé entre la surface noire de la boîte à eau (régulée à 25°C) et l’échantillon d’aluminium par déplacement du plateau supérieur. La variation de tension  $\Delta U$  du photo-détecteur est alors enregistrée.

La réponse en tension du photodétecteur est linéaire avec la variation de l’émittance  $\Delta M$  émise par l’échantillon d’aluminium, comme présentée sur la Figure III- 24. Ainsi, nous pouvons obtenir une correspondance entre la variation de tension  $\Delta U$  du photo-détecteur et la température de surface de l’échantillon.

$$T_{ech}[^{\circ}C] = \left( \frac{\Delta M}{\sigma} + (T_{boite}[^{\circ}C] + 273.15)^4 \right)^{1/4} - 273.15 \quad \text{Eq. (III.7)}$$

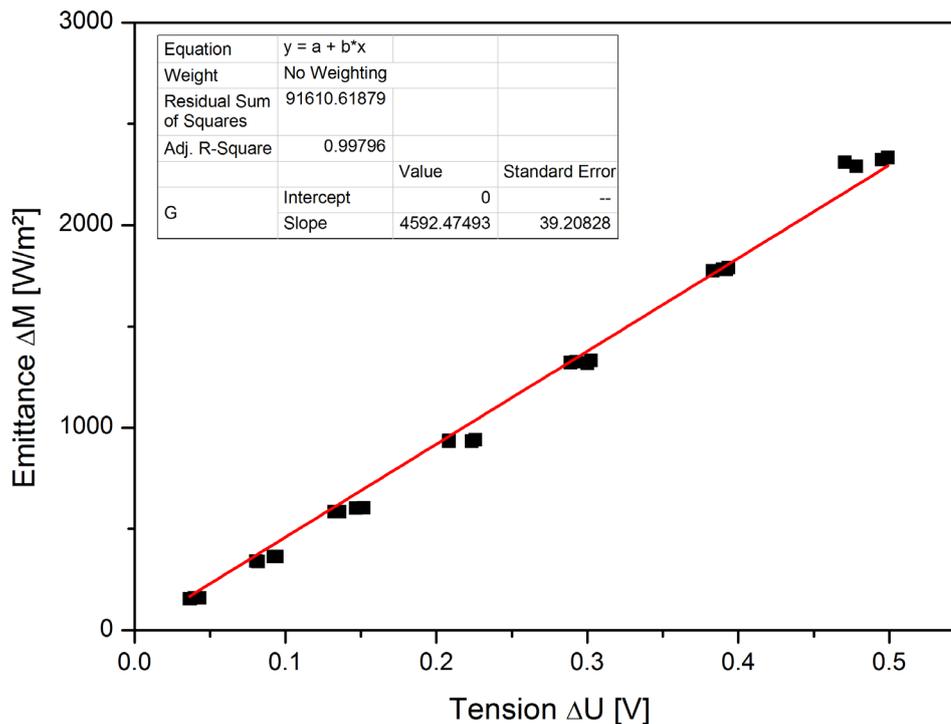


Figure III- 24 Courbe d'étalonnage du photo-détecteur

### 3.3. Etude de la cristallisation en surface d’une pièce massive

#### 3.3.1. Validation numérique de l’identification de la cinétique de cristallisation à partir de la température de surface

##### 3.3.1.1. Présentation du modèle direct

Dans cette partie, nous présenterons la validation numérique de la méthode d’identification de la cinétique de cristallisation à partir de la température de surface de l’échantillon lors de son refroidissement. Les transferts de chaleur par conduction sont considérés 1D selon la hauteur de l’échantillon. Comme l’illustre la Figure III- 25, en surface en  $x = 0$  une densité de flux est imposée, correspondant à la mesure du fluxmètre. A l’autre extrémité, la température du thermocouple est imposée en  $x = e_p$ . A l’instant initial, le champ de température est considéré uniforme et connu. Le système d’équations du modèle de conduction couplé au modèle de Nakamura pour la cristallisation est donné Eq. (III.8).

La température de surface issue de la résolution du modèle direct sera alors utilisée pour permettre la validation de la méthode d’identification du coefficient cinétique  $K_{Nak}$ .

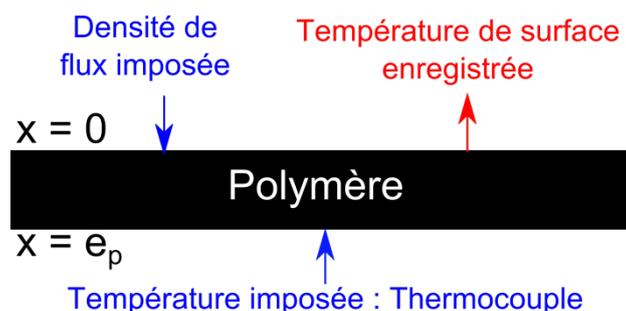


Figure III- 25 Schéma du modèle direct de l’échantillon de polymère du dispositif Lagardère

$$\begin{aligned}
 (\rho C_p) \frac{\partial T}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \rho \Delta H \frac{\partial \alpha}{\partial t} && \text{pour } 0 < x < e_p \text{ et } 0 < t \leq t_f \\
 \frac{\partial \alpha}{\partial t} &= n K_{nak} (1 - \alpha) (-\ln(1 - \alpha))^{\frac{n-1}{n}} && \text{pour } 0 < x < e_p \text{ et } 0 < t \leq t_f \\
 -\lambda \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=0} &= \varphi && \text{pour } 0 < t \leq t_f \\
 T(x = e_p) &= T_{imp} && \text{pour } 0 < t \leq t_f \\
 T(x, t = 0) &= T_{ini}(x) && \text{pour } 0 < x < e_p
 \end{aligned}
 \tag{III.8}$$

Le système d'équations ainsi formé est résolu par la méthode des volumes finis avec un schéma numérique implicite. Le domaine spatial est discrétisé par un maillage 2D à frontière mobile présenté sur la Figure III- 26. Le domaine comporte  $N_x + 1$  mailles dont les nœuds sont centrés hormis pour les deux demi-mailles aux extrémités où le nœud est positionné à la frontière extérieure.

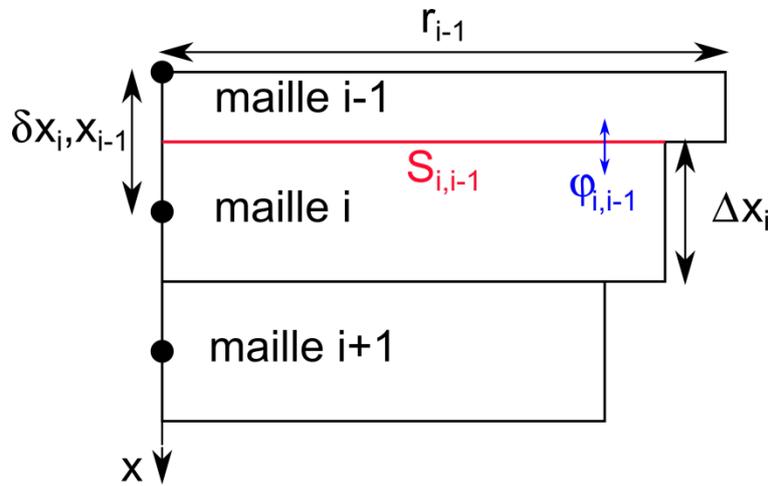


Figure III- 26 Discrétisation spatiale

Pour chaque maille isotherme de volume  $V_i$ , un bilan de flux est réalisé, correspondant à la conduction avec les mailles voisines et à l'exothermie de la cristallisation.

$$dm_i^{k+1} C_p^{k+1} \frac{\Delta T_i^{k, k+1}}{\Delta t} = \phi_{i, i-1}^{k+1} + \phi_{i, i+1}^{k+1} + dm_i^{k+1} \Delta H \frac{\Delta \alpha^{k, k+1}}{\Delta t}
 \tag{III.9}$$

La discrétisation de l'équation de la chaleur est similaire à celle présentée dans le chapitre V pour le PvT-xT. Les principales différences résident, dans les expressions des volumes  $V_i$  et des surfaces de passage  $S$ , à cause de la géométrie qui est différente.

$$\begin{aligned}
 \phi_{i, i+1}^{k+1} &= \frac{\lambda_{i, i+1}^{k+1} S_{i, i+1}^{k+1} (T_{i+1}^{k+1} - T_i^{k+1})}{\delta x_{i, i+1}^{k+1}} \\
 S_{i, i+1}^{k+1} &= \min(S_i^{k+1}, S_{i+1}^{k+1}) \text{ avec } S_i = \pi r_i^2 \\
 \delta x_{i, i+1}^{k+1} &= \frac{\Delta x_i^{k+1} + \Delta x_{i+1}^{k+1}}{2} \\
 \lambda_{i, i+1}^{k+1} &= \frac{\lambda_i^{k+1} \Delta x_i^{k+1} + \lambda_{i+1}^{k+1} \Delta x_{i+1}^{k+1}}{\Delta x_i^{k+1} + \Delta x_{i+1}^{k+1}}
 \end{aligned}
 \tag{III.10}$$

Suite à la discrétisation implicite, le bilan de flux pour les mailles centrales ( $i \in [2, N_x]$ ) peut alors être réorganisé façon que les termes à l'instant  $t^k$  soient à gauche et que ceux à  $t^{k+1}$  soient à droite :

$$T_i^k = \frac{\Delta t}{dm_i^{k+1} Cp_i^{k+1}} \left[ -\frac{\lambda_{i,i-1}^{k+1} S_{i,i-1}^{k+1}}{\delta x_{i,i-1}^{k+1}} T_{i-1}^{k+1} + \left( \frac{dm_i^{k+1} Cp_i^{k+1}}{\Delta t} + \frac{\lambda_{i,i-1}^{k+1} S_{i,i-1}^{k+1}}{\delta x_{i,i-1}^{k+1}} + \frac{\lambda_{i,i+1}^{k+1} S_{i,i+1}^{k+1}}{\delta x_{i,i+1}^{k+1}} \right) T_i^{k+1} - \frac{\lambda_{i,i+1}^{k+1} S_{i,i+1}^{k+1}}{\delta x_{i,i+1}^{k+1}} T_{i+1}^{k+1} \right] - \frac{\Delta t \Delta H \Delta \alpha_i^{k,k+1}}{Cp_i^{k+1} \Delta t} \quad \text{Eq. (III.11)}$$

De la même manière, la première maille avec une condition de Neumann  $\varphi_{surf}$  s'écrit :

$$T_1^k = \left( 1 + \frac{\Delta t \lambda_{1,2}^{k+1} S_{1,2}^{k+1}}{dm_1^{k+1} Cp_1^{k+1} \delta x_{1,2}^{k+1}} \right) T_1^{k+1} - \frac{\Delta t \lambda_{i,i+1}^{k+1} S_{1,2}^{k+1}}{dm_1^{k+1} Cp_1^{k+1} \delta x_{1,2}^{k+1}} T_2^{k+1} - \frac{\Delta t S_1^{k+1}}{dm_1^{k+1} Cp_1^{k+1}} \varphi_{surf} - \frac{\Delta t \Delta H \Delta \alpha_1^{k,k+1}}{Cp_1^{k+1} \Delta t} \quad \text{Eq. (III.12)}$$

Le système peut alors être écrit sous forme matricielle, où  $A$  est une matrice tridiagonale contenant les termes de conduction et  $B$  un vecteur rassemblant les conditions à la limite et le terme source lié à la cristallisation. La résolution du système ci-dessous permet de déterminer le champ de température à l'instant  $k + 1$ .

$$T^k = A^{k+1} * T^{k+1} - B^{k+1} \quad \text{Eq. (III.13)}$$

De plus il est nécessaire de prendre en compte le retrait thermique et de cristallisation dans l'échantillon  $\rho(T, \alpha)$ . Pour cela, nous nous appuyerons sur le domaine à frontière mobile présenté sur la Figure III- 26. Pour une géométrie cylindrique avec un retrait isotrope, la variation du rayon  $r_i$  entre deux instants s'écrit :

$$r_i^{k+1} = r_i^k \left[ 1 + \frac{1}{3} \left( \frac{\rho_i^k}{\rho_i^{k+1}} - 1 \right) \right] \quad \text{Eq. (III.14)}$$

Ainsi, en connaissant le rayon  $r_i^{k+1}$  de chaque maille, il est possible connaître son épaisseur :

$$dx_i^{k+1} = \frac{dm_i}{\rho_i^{k+1} S_i^{k+1}} \quad \text{Eq. (III.15)}$$

Ainsi face aux non-linéarités causées par la dépendance des propriétés thermophysiques à la température et à la cristallinité relative ainsi qu'au couplage avec la cristallisation, un schéma itératif est utilisé à chaque pas de temps. Deux critères sont utilisés : l'un homogène à une énergie et l'autre associé à la cristallisation. L'algorithme de résolution est donné dans la section 1.1.3 du chapitre V.

### 3.3.1.2. Validation de la méthode inverse à partir d'un essai numérique

Pour valider la méthodologie, nous avons considéré un essai numérique du refroidissement d'une pièce massive de polypropylène. Initialement le polymère est fondu à 220°C, avant de subir la brusque mise en contact du piston froid. Une densité de flux a été imposée en surface du polymère,

conformément à la Figure III- 25. La résolution du problème direct donne l'information sur la température de surface, qui sera alors enregistrée. Les propriétés thermophysiques et le modèle cinétique de Koscher [19] utilisés sont rassemblés dans les équations V.12-V.17. La température de surface calculée, donnée Figure III- 27, décroît en une seconde de 220°C à 56°C avant de présenter une augmentation caractéristique de l'exothermie de la cristallisation.

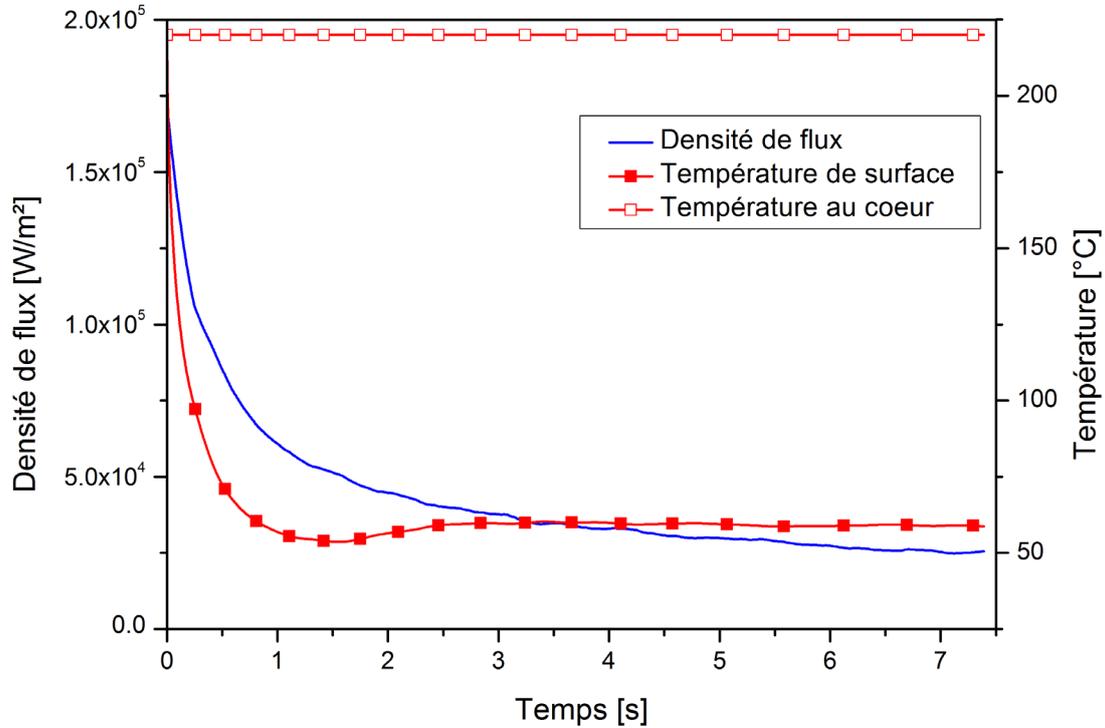


Figure III- 27 Conditions à la limite du problème inverse

Nous cherchons à identifier la fonction cinétique de Nakamura sous la forme d'un vecteur  $\overline{K_{Nak}}$  associé à un vecteur température  $\overline{T}$  à  $jp$  composantes. Entre deux valeurs  $K_{Nak_j}$  et  $K_{Nak_{j+1}}$ , la fonction est approximée par un spline d'Hermite cubique.

$$\overline{K_{Nak}} = [K_{Nak_1} \cdots K_{Nak_j} \cdots K_{Nak_{jp}}] \quad \text{Eq. (III.16)}$$

$$\overline{T} = [T_1 \cdots T_j \cdots T_{jp}] \quad \text{Eq. (III.17)}$$

Le critère de minimisation  $J_{Nak}$  est basé sur la différence aux moindres carrés entre la température de surface expérimentale (enregistrée dans notre cas à partir du modèle direct) et celle calculée à partir des paramètres  $\overline{K_{Nak}}$ .

$$J_{Nak} = \frac{1}{t_f} \int_0^{t_f} (T_{surface}(t) - T_{surface}'(t, \overline{K_{Nak}}))^2 dt \quad \text{Eq. (III.18)}$$

Les sensibilités réduites de la température de surface aux coefficients cinétiques  $\overline{K_{Nak}}$  sont présentées pour quatre températures sur la Figure III- 28. Dès 0,5 seconde, la température de surface devient sensible à la cinétique de cristallisation. Le paramètre  $\overline{K_{Nak}}$  à 60°C est le plus sensible à 1,9 secondes, avant que les coefficients liés à des températures  $\overline{T}$  plus élevées deviennent à leur tour plus important avec l'élévation de la température induite par l'exothermie. La matrice de

corrélation entre les paramètres est donnée Eq. (III.19). Deux paramètres voisins sont fortement corrélés, particulièrement entre les coefficients à 80 et 90°C, tandis que la corrélation diminue pour des températures plus éloignées.

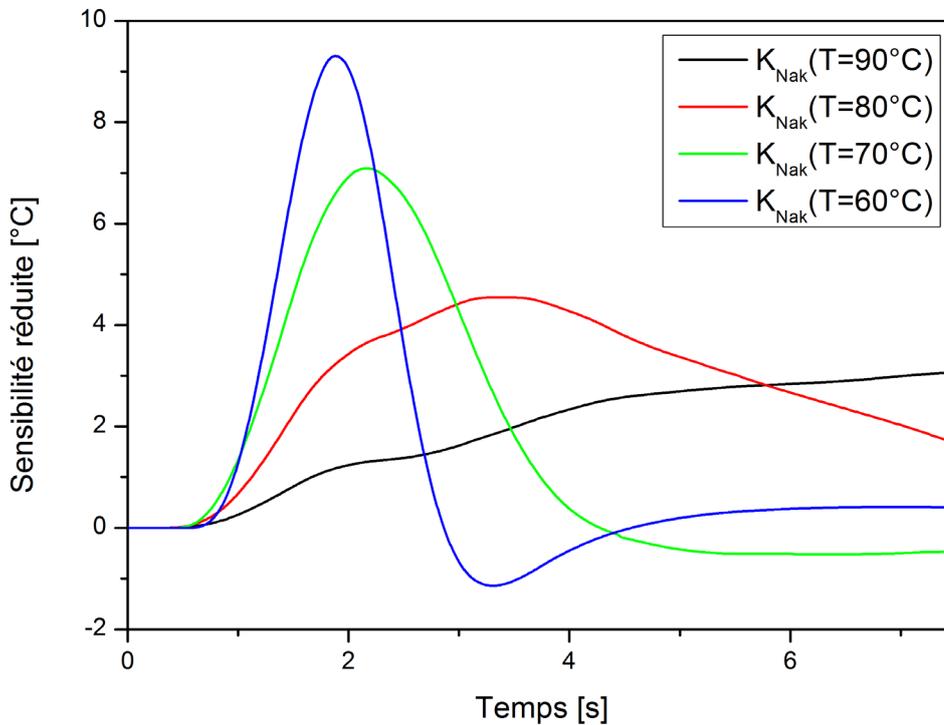


Figure III- 28 Sensibilité de la température de surface aux paramètres cinétiques

$$C_{K_{Nak}} = \begin{pmatrix} 90^{\circ}C & 80^{\circ}C & 70^{\circ}C & 60^{\circ}C & K_{Nak}(T) \\ 1 & -0.96 & 0.82 & -0.61 & 90^{\circ}C \\ & 1 & -0.86 & 0.63 & 80^{\circ}C \\ & & 1 & -0.85 & 70^{\circ}C \\ & & & 1 & 60^{\circ}C \end{pmatrix} \quad \text{Eq. (III.19)}$$

Pour la minimisation du critère  $J_{Nak}$ , nous utiliserons la méthode du gradient conjugué, qui sera détaillée dans la section 1.2 du chapitre V. Les points identifiés sont en bon accord avec les valeurs imposées dans le modèle direct, comme présentés sur la Figure III- 29. Les erreurs numériques liées à l’inversion, associées à un bruit de 0,5°C sur la température de surface restent faibles. Les résidus de la méthode sont très faibles, ne dépassant pas 0,02%.

Pour illustrer la sensibilité de la température de surface à la transformation, les résidus relatifs de deux cas, issus de la résolution du modèle direct, sont présentés Figure III- 30 : l’un sans l’exothermie de cristallisation ( $\Delta h = 0 J/g$ ) et l’autre si l’échantillon reste totalement amorphe ( $\alpha = 0$ ). Pour chacun d’eux, les résidus sont importants. Cela confirme et valide la méthodologie d’estimation de la cinétique de cristallisation à « basse » température à partir de la température de surface du polymère.

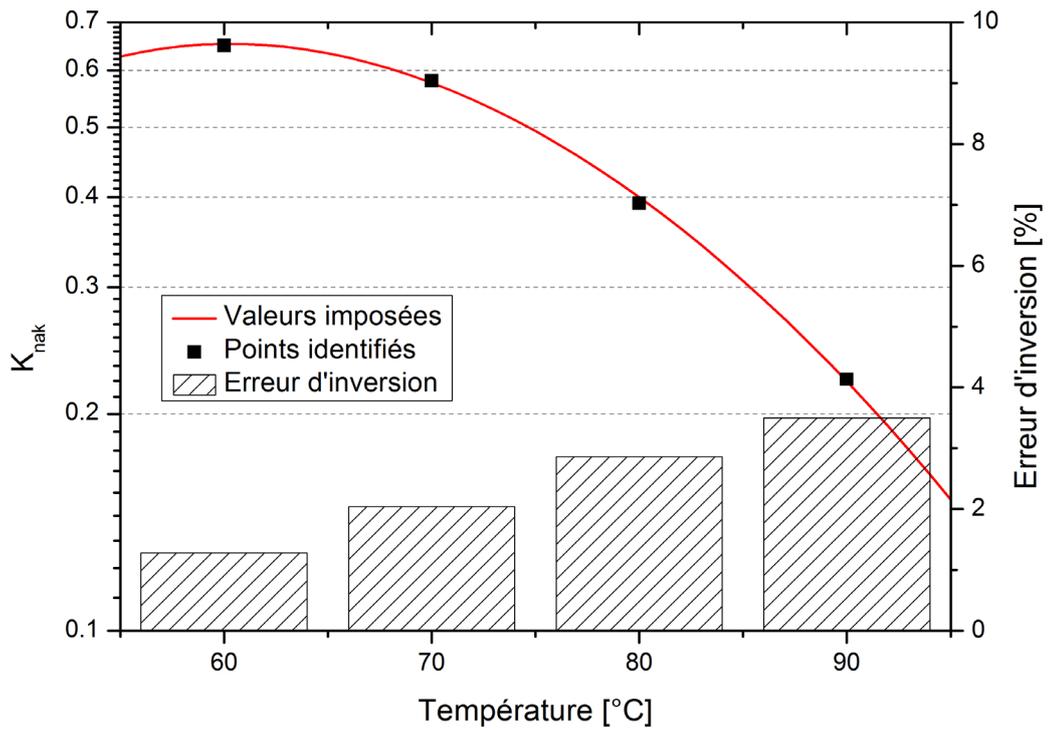


Figure III- 29 Paramètres identifiés et erreur numérique liée à un bruit de 0,5°C sur la température de surface

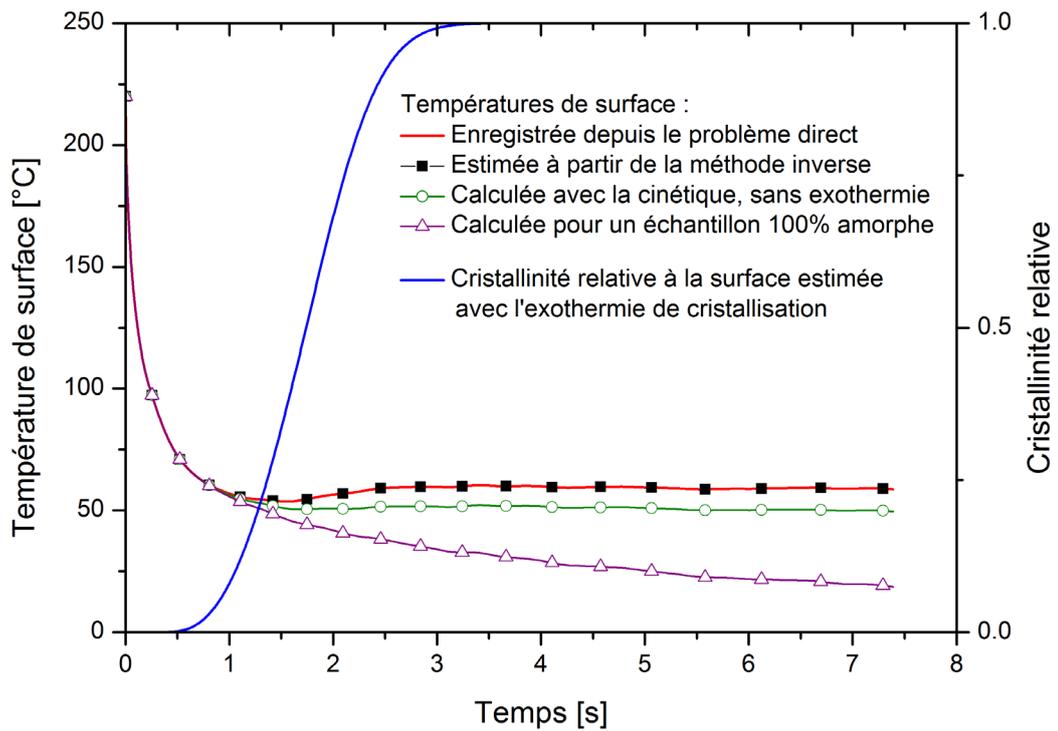


Figure III- 30 Résidus de la méthode inverse et comparaison sans l'exothermie de cristallisation et un échantillon entièrement amorphe

### 3.3.2. Etude expérimentale

#### 3.3.2.1. Mesures de la température de surface du polymère et de la densité de flux

Cette section présente les résultats expérimentaux de trois expériences réalisées dans les mêmes conditions avec le dispositif Lagardère. Un échantillon chargé de noir de carbone est fondu à 200°C. Après retrait du plateau mobile présenté Figure III- 8, un piston à 29.5°C, vient impacter le polymère fondu. Les réponses du photodétecteur et du fluxmètre sont alors enregistrées et seront traitées à l'aide des étalonnages présentés dans la section 3.2.

La Figure III- 31 présente la température de surface du polymère mesurée par méthode optique ainsi que la réponse du capteur de déplacement LVDT du piston. La mise en contact entre le piston et le polymère est visible sur la vitesse de déplacement du piston. Le déplacement présente alors un faible rebond à 0,2s avant que le contact s'établisse. Par la suite celui-ci devient linéaire à cause du retrait. La température de surface du polymère, quant à elle, chute brutalement ; tout d'abord par la colonne d'air poussée par le piston, puis par la brusque mise en contact. Durant les deux premières secondes, la surface est refroidie jusqu'à 82°C, correspondant à une vitesse de refroidissement de 64K/s.

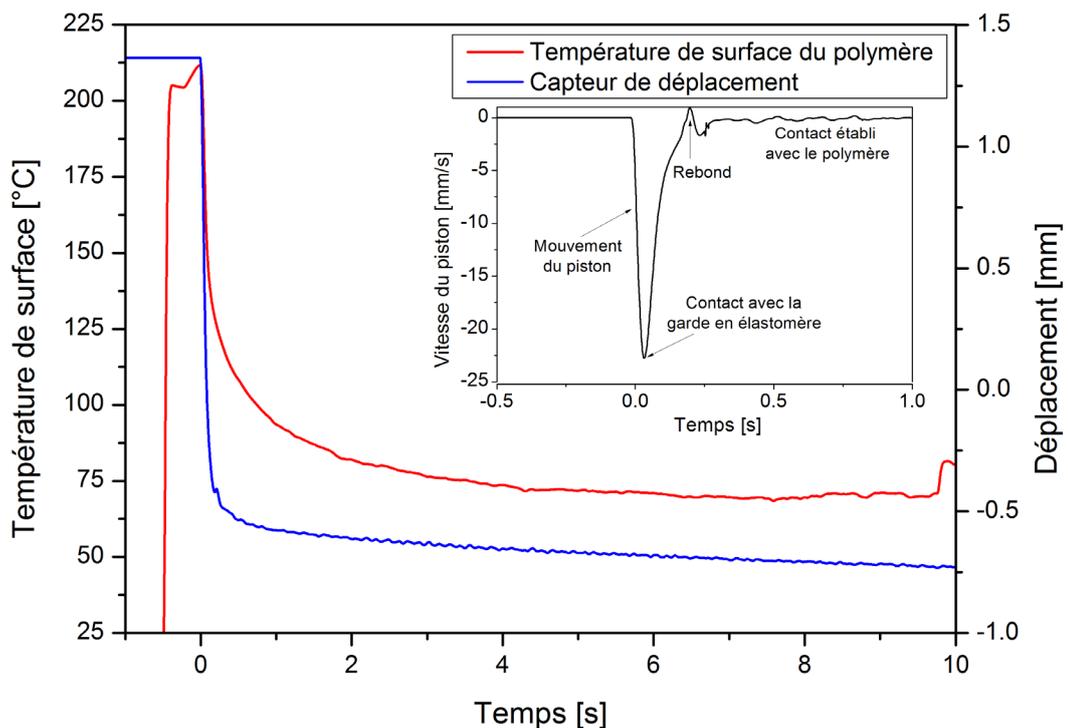


Figure III- 31 Température de surface du polymère et capteur de déplacement pour l'expérience 3

Les températures de surface du polymère pour les différents essais sont données sur la Figure III- 32. La différence entre l'expérience 1 et les deux autres s'explique par un mauvais contact entre le polymère et le piston. Une faible lame d'air s'est formée entre ceux-ci, diminuant les transferts thermiques et par conséquent, la température de surface du polymère est plus élevée. Les défauts de surface sont observables sur l'échantillon. La formation d'une bulle d'air est aussi visible sur l'expérience 3 à 9,75s, entraînant une augmentation brusque de la température. Ce phénomène est principalement dû à la faible pression appliquée par le piston sur le polymère (inférieure à 0,7 MPa), choisie pour préserver l'intégrité mécanique de la fenêtre de ZnSe.

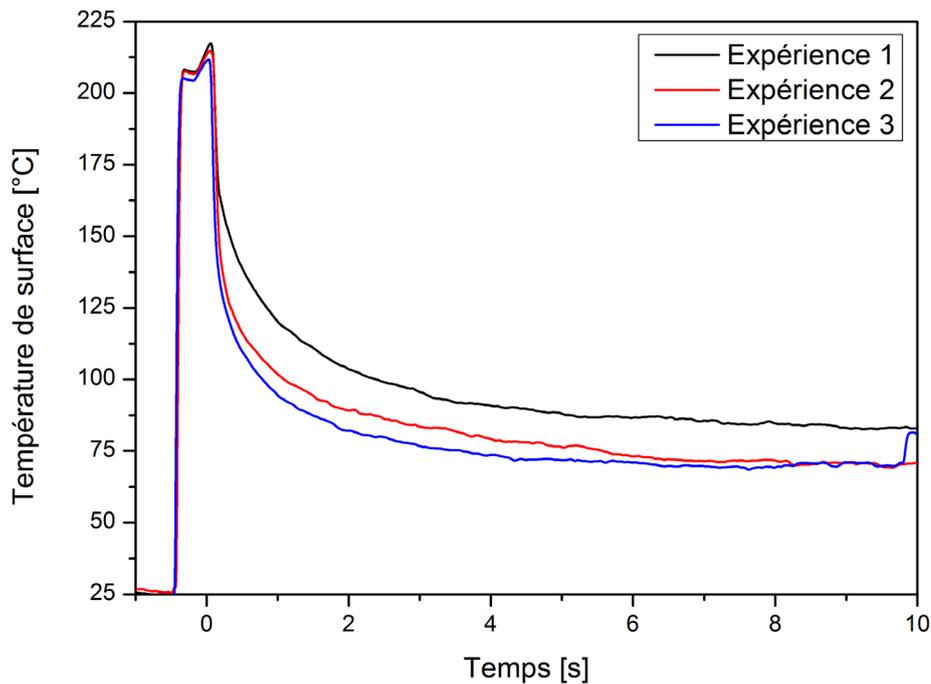


Figure III- 32 Comparaison des températures de contact

Les températures mesurées par les thermocouples composant le fluxmètre sont présentées pour l’expérience 3 sur la Figure III- 33. A partir de celles-ci et de l’étalonnage de la résistance de contact fluxmètre/ZnSe (voir section 3.2.2), il est possible de remonter par méthode inverse au flux de chaleur et à la température à la surface du ZnSe (voir section 3.1.3). Aux premiers instants, la température de surface du ZnSe augmente brutalement jusqu’à 53,5°C. A ce moment, la fenêtre est considérée comme un milieu semi-infini, dont la chaleur n’est pas évacuée. Puis l’échange avec le piston plus froid va s’instaurer au travers de la résistance de contact. Le régime thermique devient glissant dans la fenêtre de ZnSe et les thermocouples du fluxmètre vont alors s’échauffer d’une dizaine de Kelvins.

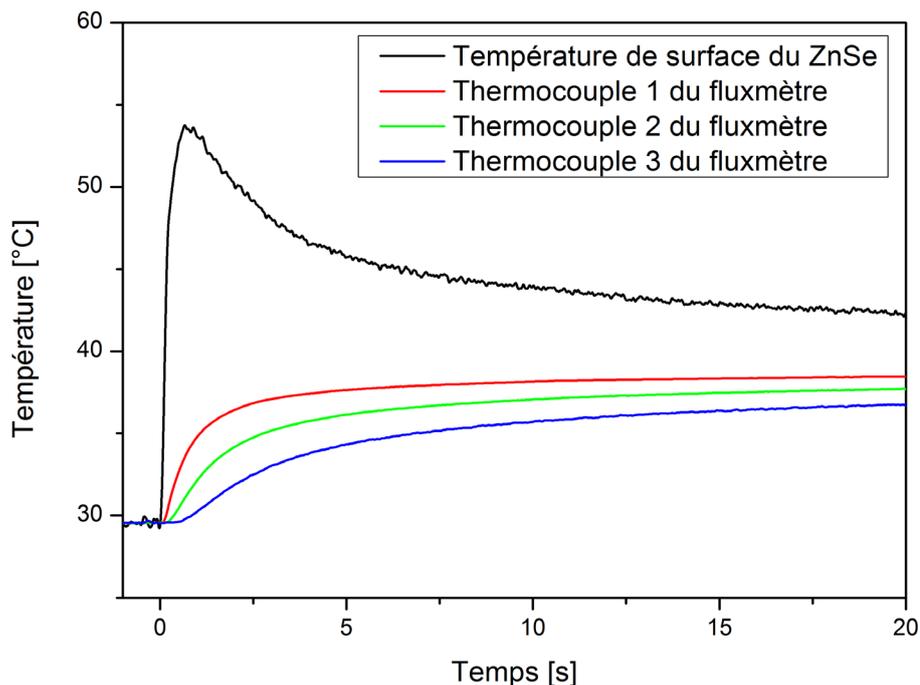


Figure III- 33 Températures du piston de l'expérience 3

Les densités de flux estimées à la surface du ZnSe sont données pour les trois expériences sur la Figure III- 34. Lorsque le contact se fait, le flux de chaleur augmente brusquement jusqu’à un maximum de  $2.10^5 \text{ W/m}^2$ . Cette allure est caractéristique des flux observés en injection thermoplastique [20][6] et des expériences précédentes sur le dispositif Lagardère [1][2]. Une bonne reproductibilité est observable pour les trois essais. Toutefois, une différence est visible dans les premières secondes pour l’expérience 2, sûrement causée par un mauvais contact.

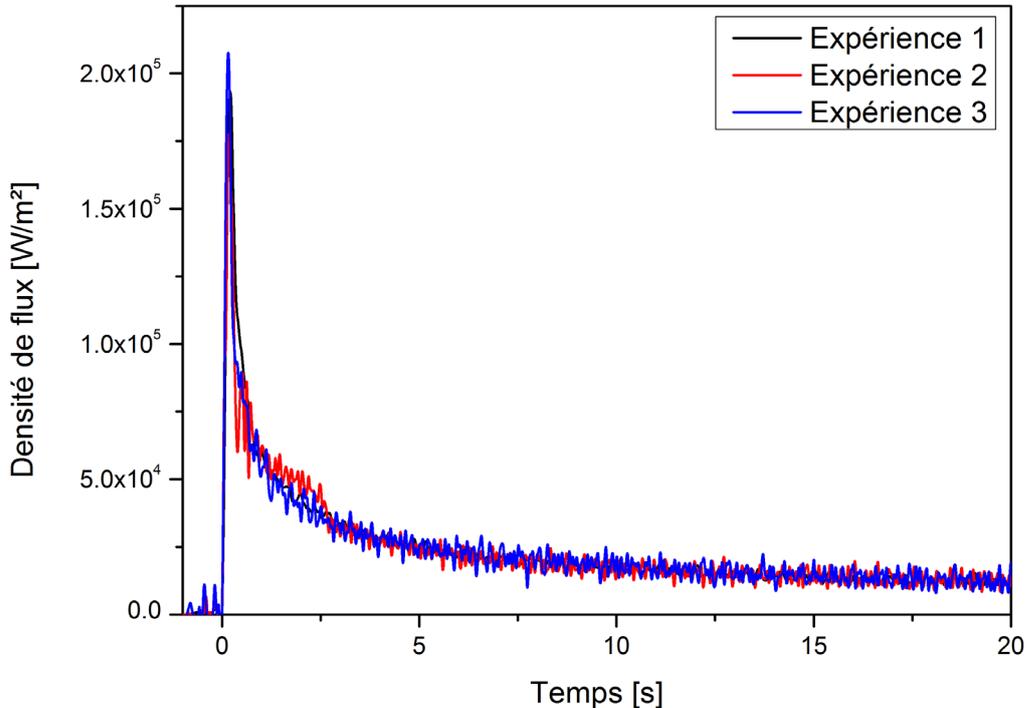


Figure III- 34 Comparaison des densités de flux à l'interface polymère/ZnSe

### 3.3.2.2. Evaluation de la résistance thermique de contact Polymère/ZnSe

Les températures de surface du polymère ( $T_{polymère}$ ), mesurée par la fibre optique, et du ZnSe ( $T_{ZnSe}$ ), estimée par méthode inverse, sont données sur la Figure III- 35. Lors du contact, la température du polymère chute rapidement jusqu’à  $70^\circ\text{C}$ , tandis que la surface du ZnSe va s’échauffer. La différence entre ses températures est induite par un contact imparfait dicté par les états de surface et la présence d’air interstitiel. Cette zone hétérogène est modélisée par la résistance thermique de contact :

$$R_{tc} = \frac{T_{polymère} - T_{ZnSe}}{\varphi} \quad \text{Eq. (III.20)}$$

L’avantage de notre dispositif est de permettre le calcul explicite de la résistance thermique de contact à partir de la densité de flux  $\varphi$  et des températures de surface. Celle-ci est donnée pour l’expérience 3 sur la Figure III- 35. Dans un premier temps, avec la mise en contact,  $R_{tc}$  diminue fortement jusqu’à un minimum. Un contact solide-fluide s’établit, dicté par la mouillabilité, et vient piéger de l’air dans les interstices. La chaleur transmise dans la zone perturbée peut alors emprunter deux voies de passage : la voie solide et la voie fluide. La différence de conductivité entre ces deux voies, génère un champ de constriction perturbant les lignes de flux, comme illustré sur la Figure III- 36. Celui-ci augmente la résistance thermique traversée par le flux de chaleur. Dans un second temps, on observe que le logarithme de la résistance thermique de contact croît linéairement avec le

temps. Avec la diminution de la température, une cristallisation locale apparaît au sommet des aspérités, où le transfert est le plus important. La cristallisation s’étendra par la suite dans le volume de l’échantillon. Deux phénomènes entrent alors en compétition :

- L’augmentation de la conductivité thermique avec l’état semi-cristallin, qui tend à diminuer la résistance thermique de contact.
- Le retrait thermique et de cristallisation vient augmenter le volume d’air piégé dans les interstices, voire décoller la pièce. Ce phénomène prépondérant a pour conséquence d’augmenter la résistance de contact.

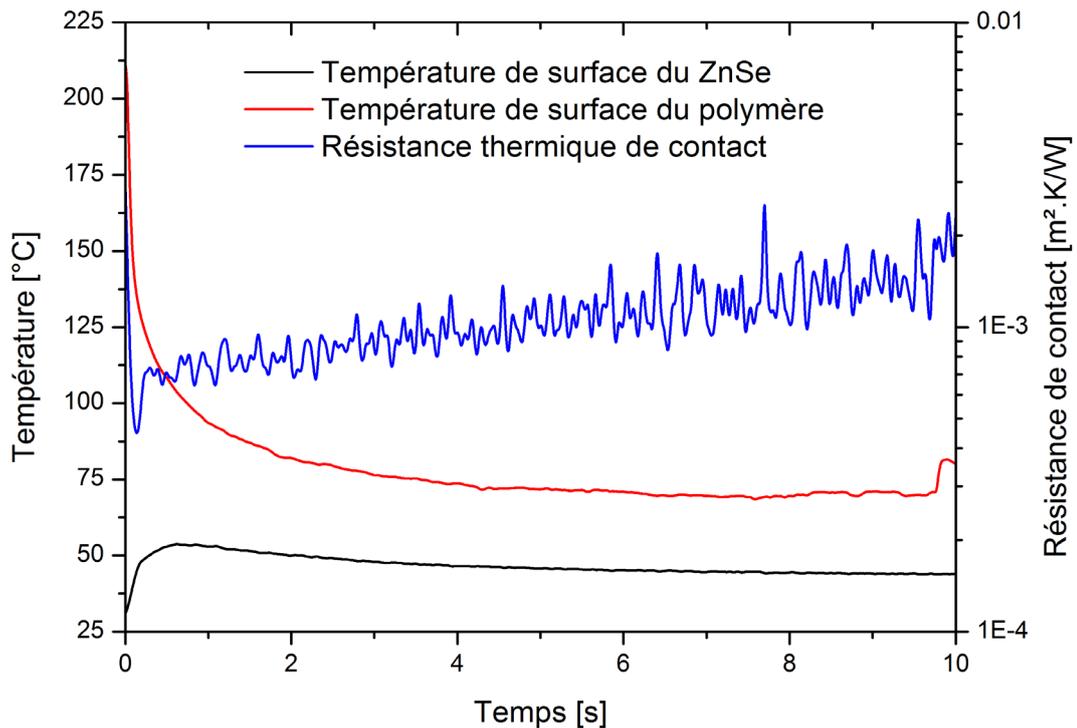


Figure III- 35 Températures de surface et résistance de contact pour l’expérience 3

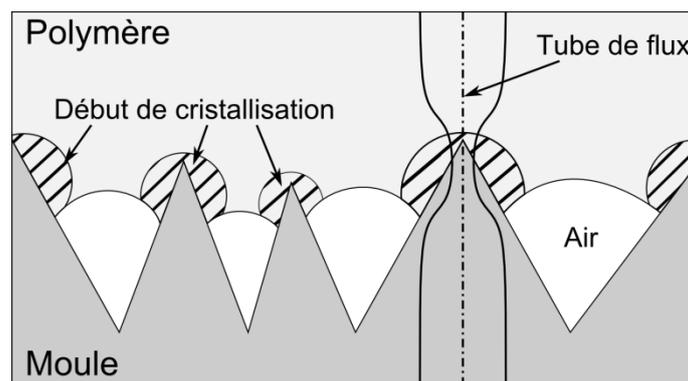


Figure III- 36 Schéma d’une interface polymère-moule

Les résistances de contact pour les différents essais sont données sur la Figure III- 37. Aux premiers instants du contact, celles-ci sont minimales avec une moyenne de  $5,75.10^{-4} m^2.K/W$  avant de croître à cause du retrait jusqu’à  $2,05.10^{-3} m^2.K/W$  en dix secondes. Comme attendu, la résistance de contact de l’expérience 1 est supérieure aux deux autres à cause d’un contact différent devant le ZnSe face à la fibre optique.

Les valeurs mesurées avec le dispositif Lagardère sont légèrement supérieures à celles de la littérature pour d’autres PP référencées dans le Tableau III- 5. Il est à noter que les mesures de Delaunay *et al.* [21] et Le Goff *et al.* [22] ont été réalisées par méthode indirecte, c’est-à-dire que la température surface du polymère a été calculée numériquement. Bendada *et al.* [6] utilisent une fibre optique protégée par une fenêtre de saphir, cependant leur fluxmètre est affleurant à la cavité moulante. Il est donc possible que les conditions thermiques soient différentes entre ces deux mesures (voir partie III-3.1.2). Pour notre part le contact du piston sur le polymère doit être amélioré pour éviter notamment les bulles d’air. Il serait alors possible d’identifier les paramètres de modèles prédictifs de résistance de contact tel que celui de Somé *et al.*[23].

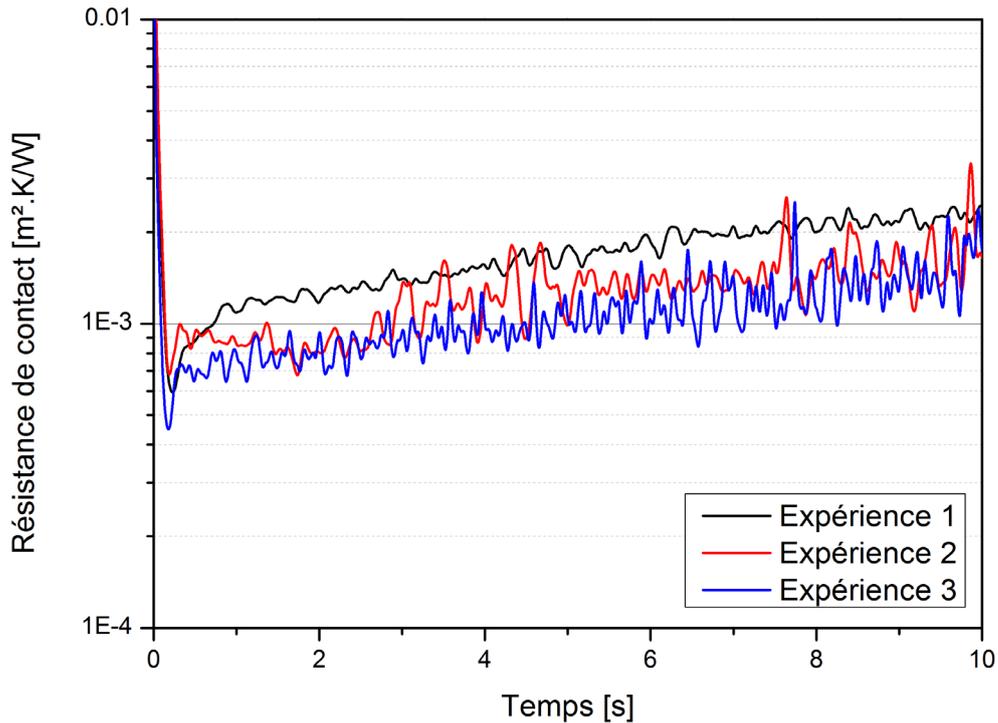


Figure III- 37 Comparaison des résistances de contact

Tableau III- 5 Résistance thermique de contact polymère/moule pour du PP

Auteurs	$R_{tc}$ [ $m^2.K/W$ ]
Delaunay <i>et al.</i> [21]	$5.10^{-4}$
Le Goff <i>et al.</i> [22]	Entre $5.10^{-4}$ et $1,8.10^{-3}$
Bendada <i>et al.</i> [6]	Entre $4.10^{-4}$ et $8.10^{-4}$

### 3.3.2.3. Cristallisation à la surface d’une pièce massive

Dans cette partie, nous allons comparer les mesures de l’expérience 3 avec le modèle numérique présenté dans la section 3.3.1.1. Dans ce cas, nous avons de choisi d’imposer la température de surface du polymère, mesurée par la fibre optique, comme condition à la limite et de comparer les flux de chaleur. Deux cinétiques de cristallisations ont été testées : la cinétique de Koscher [19] (équations V.12-V.17) et la cinétique mesurée par nanocalorimétrie dans la section III.2.2.

Pour l’expérience 3, la comparaison des densités de flux à l’interface polymère/ZnSe ainsi que les épaisseurs solidifiées sont données sur la Figure III- 38. On observe une bonne concordance entre la

mesure et le problème direct, particulièrement aux temps longs. Cependant le flux expérimental est très bruité venant masquer les différences des exothermies de cristallisation associées aux cinétiques imposées. Cela rend l’identification de la cinétique présentée dans la section III.3.3.1.2 impossible. Le bruit est dû à la nécessité de positionner le fluxmètre derrière la fenêtre de ZnSe. Celle-ci est obligatoire pour obtenir la même condition de température devant la fibre optique et devant le fluxmètre (Figure III- 15).

Le flux de chaleur calculé à partir de la cinétique de cristallisation mesurée en FDSC présente un pic exothermique (voir Figure III- 39). Dans ce cas, la cristallisation débute en surface dès 0,3s alors que d’après la cinétique de Koscher celle-ci commence à 1,6s. De plus, comme la cristallisation est mesurée comme étant plus rapide par FDSC que par DSC classique pour une même température, l’épaisseur solidifiée calculée est bien entendu plus importante dans le premier cas.

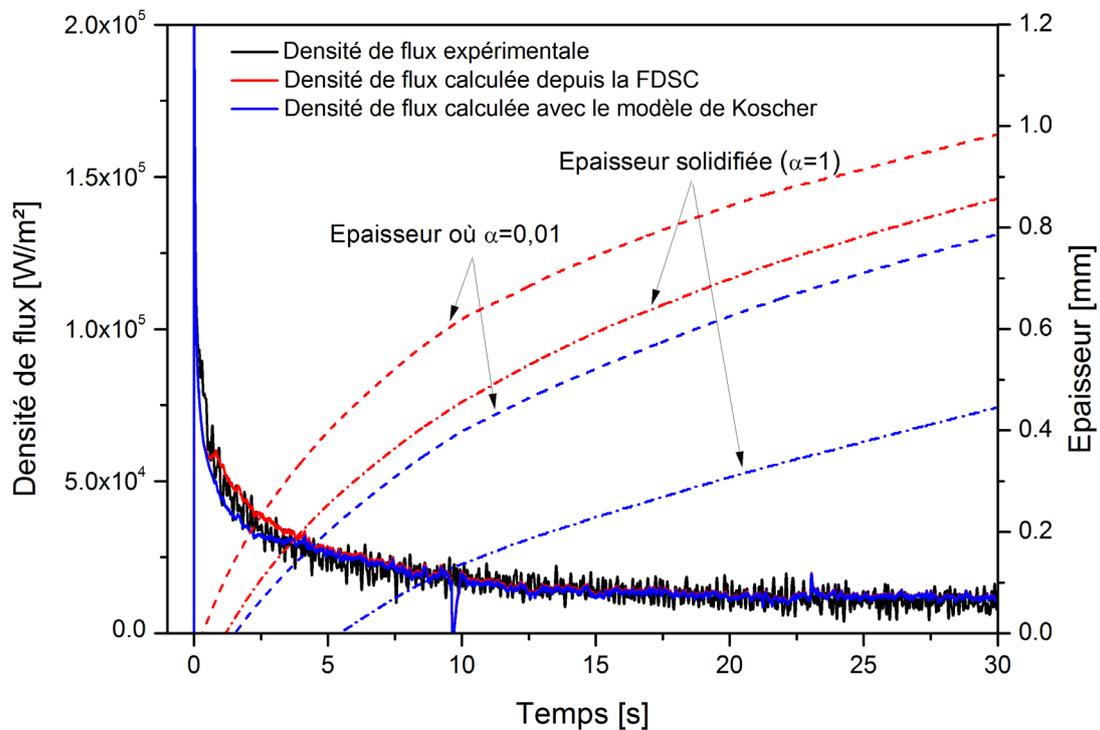


Figure III- 38 Comparaison de l’expérience 3 avec les résultats du problème direct pour différentes cinétiques

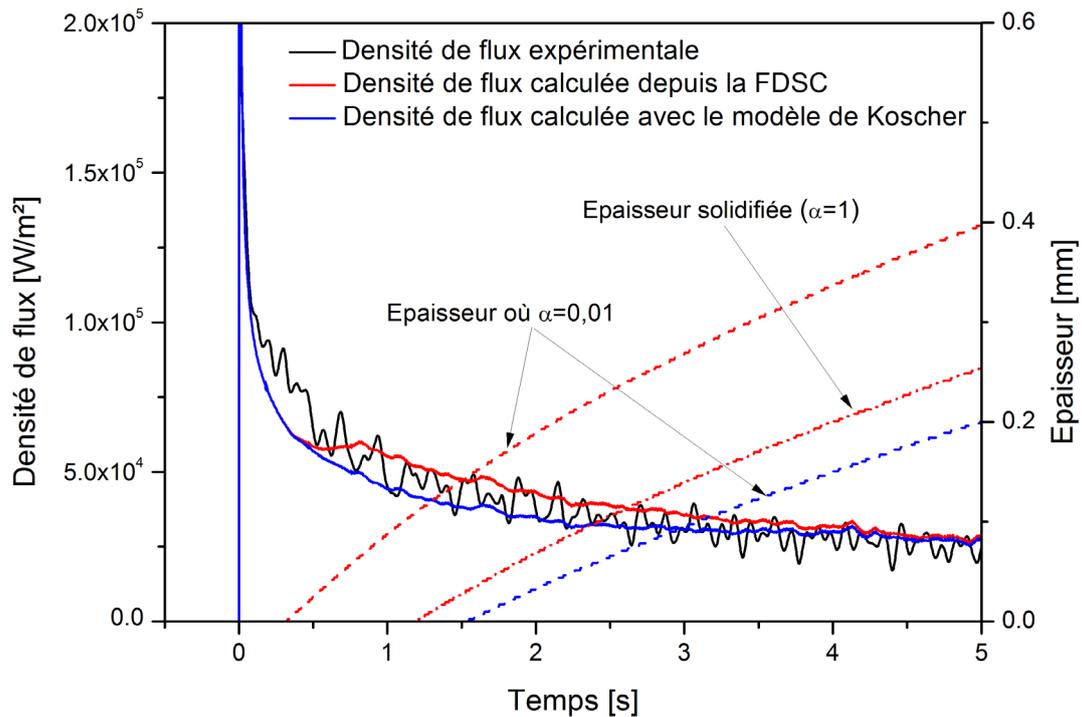


Figure III- 39 Comparaison de l'expérience 3 avec les résultats du problème direct pour différentes cinétiques pour les 5 premières secondes

Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus précédemment par Poutot [1]. La Figure III- 40 présente les cinétiques imposées pour le calcul des flux. La courbe nommée « théorie d'Hoffman-Lauritzen » correspond à la cinétique de Koscher [19]. La « nouvelle extrapolation » avait été choisie arbitrairement pour forcer le démarrage de la cristallisation pour des températures inférieures à 90°C, car à l'époque les mesures nanocalorimétriques n'étaient pas disponibles. Dans ce cas, un pic exothermique de cristallisation est visible sur le flux sur la Figure III- 41 comme pour le résultat calculé à partir de la cinétique de la FDSC.

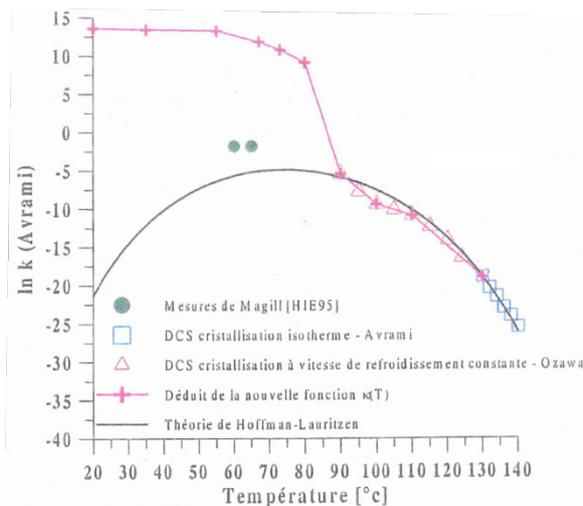


Figure III- 40 Cinétiques de cristallisation imposées par Poutot [1]

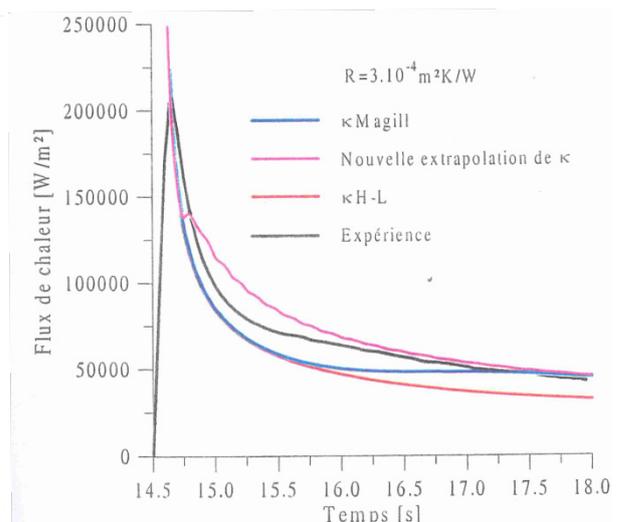


Figure III- 41 Comparaison du flux de chaleur à la surface expérimental et numériques [1]

L'encadrement du flux expérimental par les flux calculés à partir des mesures de FDSC, où la cristallisation semble dictée par les effets de surface, et de l'extrapolation de Koscher, utilisée pour décrire la cristallisation dans le volume, implique l'existence d'une cinétique de cristallisation très

rapide à la surface de la pièce. Cependant, l'enthalpie de cristallisation imposée dans les modèles est trop importante ( $90 J/g$ ), car aucun pic exothermique n'est visible expérimentalement. Il est d'ailleurs à noter qu'il en va de même pour les flux mesurés en injection thermoplastique [6][21]. Cela s'explique vraisemblablement par la formation d'une couche de peau de cristallinité plus faible et par conséquent moins exothermique, comme observée par Poutot ou en injection thermoplastique [24]. Une autre hypothèse peut être faite sur l'apparition de la mésophase observée en FDSC ou la cristallisation d'une phase  $\beta$ , dont les enthalpies de fusion intrinsèques sont plus faibles. Pour aller plus loin, il devient indispensable de tenir compte numériquement des conditions de cristallisation sur le taux de cristallinité. Des mesures complémentaires sont envisageables avec l'observation en microscopie optique de la morphologie par microtomie et l'estimation du taux de cristallinité par diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS).

#### 4. Conclusion partielle

Pour mesurer la cinétique de cristallisation sur toute la gamme de températures, la taille des échantillons a été réduite pour permettre d'atteindre des vitesses de refroidissement de plusieurs milliers de Kelvin par seconde. La question de la représentativité d'échantillons de quelques centaines de nanogrammes utilisés dans les nanocalorimètres a été posée. Nous avons ainsi proposé dans ce chapitre une démarche différente qui est basée sur l'étude de la cristallisation à la surface d'une pièce massive en phase fondue lors d'une brusque mise en contact avec une paroi refroidie.

Dans une première partie, la cinétique de cristallisation du PP ISPLEN a été étudiée lorsque celui-ci est pur et chargé de particules de noir de carbone, entre 10 et 135°C par nanocalorimétrie. Contrairement au PEEK présenté dans le chapitre II, le temps de demi-cristallisation de l'ISPLEN est bimodal. D'après la littérature, pour la cloche haute température des cristaux de phase- $\alpha$  sont formés par nucléation hétérogène, alors qu'à basse température une mésophase est issue d'une nucléation homogène. Il est aussi important d'observer, pour l'ISPLEN, que la cinétique de cristallisation est dix fois plus rapide en FDSC qu'en DSC classique, pour une température recoupant les domaines des deux appareils. La cristallisation de ces polymères semble dictée par les effets de surface, soulevant alors la question de la représentativité des mesures. Ce constat est étayé par l'estimation de l'exposant d'Avrami indiquant une croissance 2D dans les nanoéchantillons.

Dans une seconde partie, nous avons présenté le dispositif original « Lagardère » qui permet d'étudier la cristallisation d'une pièce massive suite à l'impact d'un piston froid sur du polymère fondu. Le dispositif est équipé d'une fibre optique reliée à un photodétecteur pour mesurer la température de surface du polymère noir (émissivité de 0,98) et d'un fluxmètre. Une étude thermique a montré que le positionnement de la fibre optique affleurant au piston entraîne une intrusivité maximale de 24°C sur la température de surface. Il est donc obligatoire d'installer la fibre derrière une fenêtre de ZnSe choisie pour ses propriétés thermiques proches de l'acier et pour sa transparence sur la bonne gamme de longueurs d'onde. Pour garder la même condition de température à la surface du polymère, le fluxmètre a aussi été déporté. Un étalonnage des capteurs a alors été réalisé avec des bancs dédiés :

- Etalonnage du fluxmètre
- Estimation de la résistance thermique de contact entre la fenêtre de ZnSe et le fluxmètre
- Etalonnage du photodétecteur pour la mesure de la température de surface

La faisabilité de l'identification de la cinétique de cristallisation à partir de la température de surface et du flux a tout d'abord été vérifiée numériquement. Puis, les résultats de trois expériences ont été présentés. La mesure de la température témoigne d'une vitesse de refroidissement de 64K/s durant les deux premières secondes. Les flux de chaleur à l'interface ZnSe/polymère mesurés avec le dispositif Lagardère présentent des allures similaires avec ceux obtenus en injection thermoplastique [20][6]. Ils présentent un maximum, signe d'un contact imparfait, et décroissent rapidement.

La résistance thermique de contact, calculée explicitement à partir du flux et des températures de surface, est en bon accord avec la littérature. Cette méthode directe a été initialement proposée par Bendada *et al.* [6]. Néanmoins dans leur cas le fluxmètre est affleurant à la cavité moulante alors que la fibre est positionnée derrière une fenêtre de saphir, entraînant potentiellement des écarts sur les conditions thermiques imposées. Les autres méthodes [21][22] sont quant à elles indirectes puisque la température de surface est calculée numériquement.

La densité de flux expérimentale à la surface du polymère a été ensuite comparée à la solution numérique du problème direct. Un bon accord est observé entre celles-ci. Cependant le bruit de mesure, engendré par la fenêtre de ZnSe, rend impossible l'identification de la cinétique par méthode inverse. Or, cette dernière est indispensable pour limiter l'intrusivité de la fibre optique. Néanmoins il semblerait qu'une cinétique très rapide et moins exothermique a lieu à la surface de la pièce massive du dispositif Lagardère, que l'on pourrait rapprocher de l'effet de peau observé pour les pièces injectées. Il sera donc nécessaire de tenir compte des conditions de cristallisation sur la cristallinité. Il pourrait s'agir d'une part d'observer la microstructure à la surface de la pièce à partir de microtomie et d'autre part d'estimer le taux de cristallinité par diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS), comme dans la thèse de R. Mendoza[24].

### Références bibliographiques du chapitre 3

- [1] G. Poutot, "Etude des transferts thermiques lors de la cristallisation d'un polymère semi-cristallin," Université de Nantes, 2002.
- [2] R. Le Goff, "Etude et modélisation des transferts thermiques lors de la solidification de pièces injectées en polymère semi-cristallin chargé de fibres," Université de Nantes, 2006.
- [3] X. Tardif, "Cristallisation et transferts thermiques dans un polymère thermoplastique semi-cristallin en refroidissement rapide sous pression," Université de Nantes, 2012.
- [4] A. Bendada, K. Cole, M. Lamontagne, and Y. Simard, "A hollow waveguide infrared thermometer for polymer temperature measurement during injection moulding," *J. Opt. A Pure Appl. Opt.*, vol. 5, pp. 464–470, 2003.
- [5] A. Bendada, K. Cole, M. Lamontagne, and Y. Simard, "Infrared radiometry using a dielectric-silver-coated hollow glass waveguide for polymer processing," *Infrared Phys. Technol.*, vol. 45, no. 1, pp. 59–68, 2004.
- [6] A. Bendada, A. Derdouri, M. Lamontagne, and Y. Simard, "Analysis of thermal contact resistance between polymer and mold in injection molding," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 24, no. 14–15, pp. 2029–2040, Oct. 2004.
- [7] C. Schick, "Differential scanning calorimetry ( DSC ) of semicrystalline polymers," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 395, pp. 1589–1611, 2009.
- [8] 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.
- [9] 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, 2012.
- [10] A. M. Rhoades, J. L. Williams, and R. Androsch, "Crystallization kinetics of polyamide 66 at processing-relevant cooling conditions and high supercooling," *Thermochim. Acta*, vol. 603, pp. 103–109, 2015.
- [11] M. Pyda, E. Nowak-Pyda, J. Heeg, H. Huth, A. . Minakov, M. L. Di Lorenzo, C. Schick, and B. Wunderlich, "Melting and Crystallization of Poly(butylene terephthalate) by Temperature-Modulated and Superfast Calorimetry," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 44, no. 9, pp. 1364–1377, 2006.
- [12] N. Billon, V. Henaff, E. Pelous, and J. M. Haudin, "Transcrystallinity effects in high-density polyethylene. I. Experimental observations in differential scanning calorimetry analysis," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 86, no. 3, pp. 725–733, 2002.
- [13] N. Billon and J. M. Haudin, "Influence of transcrystallinity on DSC analysis of polymers. Experimental and theoretical aspects," *J. th*, vol. 42, pp. 679–696, 1994.
- [14] M. N. ÖZISIK, *Finite Difference Methodes in Heat Transfer*. 1994.

- [15] J. V. Beck, B. Blackwell, and C. R. S. J. Clair, *Inverse heat conduction Ill-Posed Problems*, Wiley-Inte. 1985.
- [16] M. Villière, "Analyse des transferts de chaleur couplés à la saturation pendant l' imprégnation d' un renfort fibreux," Université de Nantes, 2013.
- [17] M. R. Dury, T. Theocharous, N. Harrison, N. Fox, and M. Hilton, "Common black coatings - reflectance and ageing characteristics in the 0.32-14.3  $\mu\text{m}$  wavelength range," *Opt. Commun.*, vol. 270, pp. 262–272, 2007.
- [18] J. C. Lagarias, J. A. Reeds, M. H. Wright, and P. E. Wright, "Convergence properties of the nelder-mead simplex method in low dimensions," *SIAM J. Optim.*, vol. 9, no. 1, pp. 112–147, 1998.
- [19] E. Koscher, "Effets du cisaillement sur la cristallisation du polypropylène : aspects cinétiques et morphologiques," Université "Claude Bernard" Lyon 1, 2002.
- [20] P. Le Bot, "Comportement thermique des semi-cristallins injectés. Application à la prédiction des retraits," Université de Nantes, 1998.
- [21] D. Delaunay, P. Le Bot, R. Fulchiron, J.-F. Luyé, and G. Régnier, "Nature of contact between polymer and mold in injection molding. Part I: Influence of a non-perfect thermal contact," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 40, no. 7, pp. 1682–1691, 2000.
- [22] 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.
- [23] S. C. Somé, D. Delaunay, J. Faraj, J.-L. Bailleul, N. Boyard, and S. Quilliet, "Modeling of the thermal contact resistance time evolution at polymer–mold interface during injection molding: Effect of polymers' solidification," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 84, pp. 150–157, 2015.
- [24] R. Mendoza, "Morphologies induites dans les pièces en polyoléfine moulées par injection," Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Centre de Paris, 2005.

## **Chapitre 4**

# Développement d'un dispositif PvT dédié aux thermoplastiques hautes performances

<b>1. PRESENTATION DU DISPOSITIF</b>	<b>126</b>
1.1. DESCRIPTION DU MOULE PVT-XT	126
1.2. MODIFICATIONS DU DISPOSITIF	130
<b>2. MESURES DU VOLUME SPECIFIQUE SOUS PRESSION</b>	<b>134</b>
2.1. PROTOCOLE DE MESURE	135
2.2. VALIDATION A PARTIR D'UN THERMOPLASTIQUE BIEN CONNU: LE PP HV252	136
2.3. MESURES SUR UN THERMOPLASTIQUE TECHNIQUE: LE PA6-6 BASSE VISCOSITE	139
2.4. MESURES SUR UN THERMOPLASTIQUE HAUTE PERFORMANCE: LE PEEK	141
<b>3. ESTIMATION DE L'ENTHALPIE DE CRISTALLISATION PAR MESURE FLUXMETRIQUE</b>	<b>142</b>
3.1. PRESENTATION DE LA METHODE	142
3.2. VALIDATION DE LA METHODE AVEC UN POLYMERE A FORTE EXOTHERMIE DE CRISTALLISATION: LE PE	144
3.3. APPLICATIONS AUX MESURES SUR DU PP HV252	146
<b>4. CONCLUSION PARTIELLE</b>	<b>147</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 4</b>	<b>149</b>

*La mesure du volume spécifique est nécessaire pour la modélisation de la mise en forme des polymères. Cependant avec l'arrivée des thermoplastiques hautes performances, les conditions de caractérisation deviennent de plus en plus ardues en température, pression et vitesse de refroidissement dans le but d'être représentatives des procédés. Ces gammes de température et de pression sont atteignables avec un appareil de mesure PvT à fluide, cependant celui-ci est interdit en Europe car il utilise du mercure. Dans ce contexte, un nouveau dispositif PvT a été développé au laboratoire de thermocinétique, initialement par Xavier Tardif [1], pour des températures pouvant atteindre jusqu'à 400°C et des pressions jusqu'à 200MPa.*

*Actuellement, le moule PvT-xT est un dispositif multifonctionnel permettant :*

- *La mesure du volume spécifique sous pression réalisée à faible vitesse de refroidissement pour limiter les gradients thermiques dans l'échantillon*
- *La mesure de l'enthalpie de cristallisation et l'identification de la cinétique de cristallisation sous pression pour différentes vitesses de refroidissement en tenant compte des gradients thermiques.*

*Ce chapitre est dédié à la présentation du dispositif et des mesures quasi-direct : volume spécifique et enthalpie de cristallisation, alors que l'identification de la cinétique de cristallisation sera présentée dans le chapitre suivant. Dans une première partie, le moule PvT-xT sera décrit avec les modifications apportées au cours de son utilisation par rapport à sa conception initiale. Ensuite les mesures des volumes spécifiques sous pression du PP, PA et PEEK seront présentées et discutées. La dernière section abordera l'estimation de l'enthalpie de cristallisation à l'aide du fluxmètre dans les cas du PE et du PP.*

## **1. Présentation du dispositif**

### **1.1. Description du moule PvT-xT**

Le moule PvT-xT (Figure IV- 1) est une évolution du PvT $\alpha$  développé par le passé au laboratoire pour les thermodurcissables [2][3]. L'échantillon de polymère est placé dans une cavité cylindrique en acier et mis en pression par deux pistons parfaitement ajustés. Le diamètre des pistons est de 8mm pour permettre d'appliquer une pression allant jusqu'à 200 MPa sous une presse électrique d'une tonne. Le moule est placé entre les plateaux de la presse qui ajuste en temps réel la position du piston pour garder une pression appliquée constante. La variation du volume de l'échantillon est enregistrée par un capteur de déplacement LVDT avec une précision de 1 $\mu$ m.

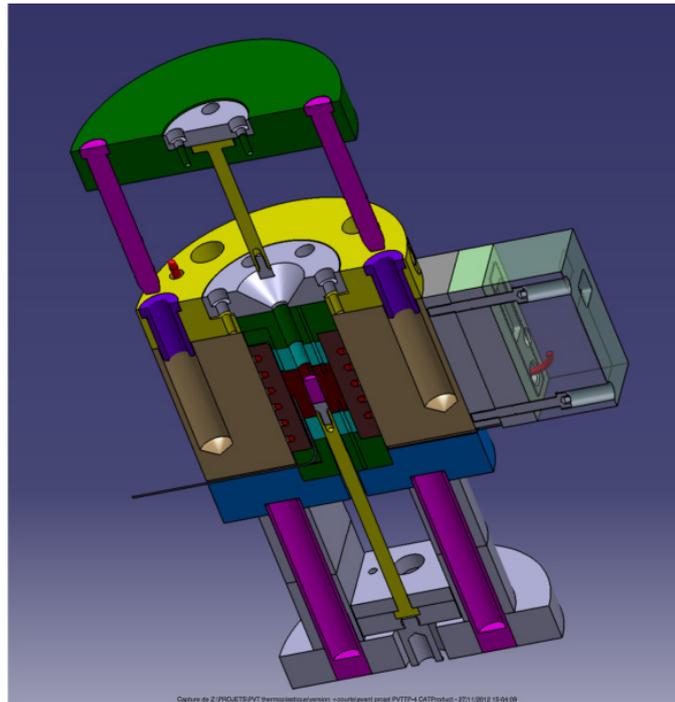


Figure IV- 1 Schéma du dispositif PvT-xT

La conception thermique du moule a été soigneusement étudiée pour assurer un transfert de chaleur 1D selon le rayon de l'échantillon. Grâce aux simulations réalisées avec le logiciel d'éléments finis Comsol<sup>®</sup>, des éléments en céramique ont été positionnées à l'extrémité de chacun des pistons et dans la structure du PvT (Figure IV- 2) de façon à conserver ce caractère 1D. Le matériau céramique verre-mica a été choisi en raison de sa faible conductivité, sa tenue en température et son usinabilité.

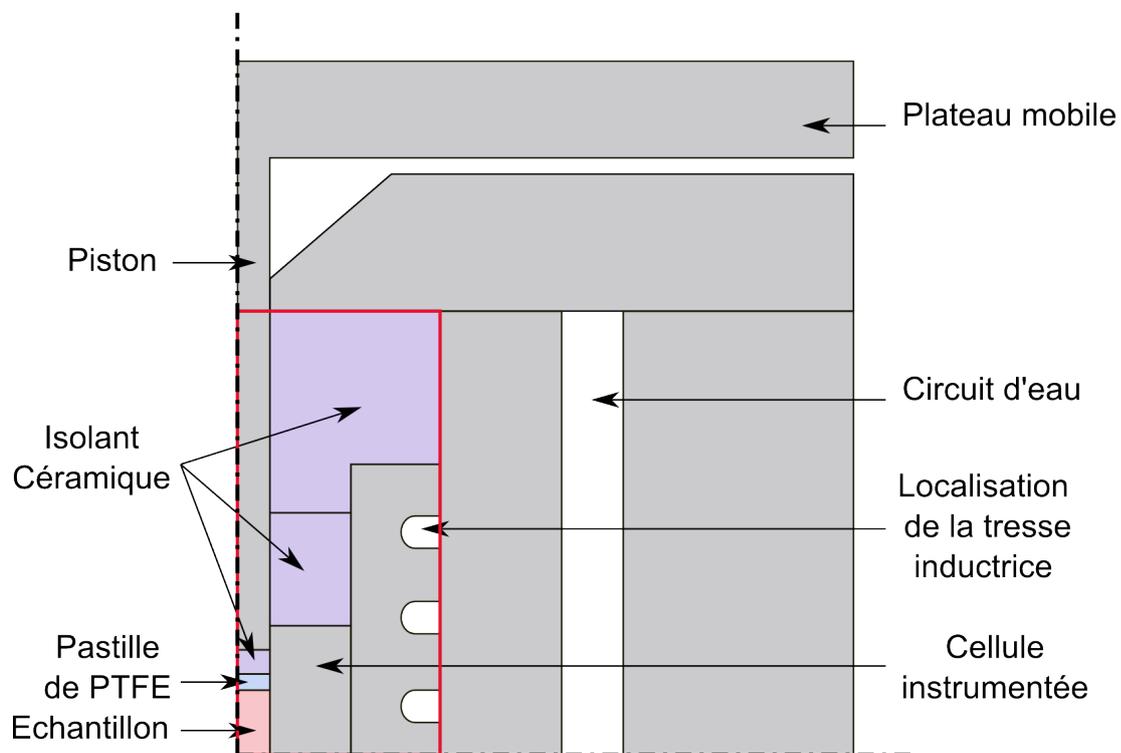


Figure IV- 2 Schéma des composants de l'appareil PvT-xT

Pour refroidir le plus rapidement possible l'échantillon, l'inertie thermique du moule est utilisée. Le moule est refroidi de façon permanente par quatre circuits d'eau à 15°C visibles sur la Figure IV- 3. Dans le but de s'approcher des conditions thermiques des procédés existants dans l'industrie, le chauffage est assuré par induction avec le système Roctool® 3iTech. Pour permettre l'utilisation de ce système, le moule a été entièrement usiné en acier inoxydable amagnétique. Une tresse d'induction couplée à un générateur de 15kW est enroulée autour de la cellule instrumentée (Figure IV- 4). L'avantage de l'induction est d'obtenir une réponse en flux pariétal presque instantanée, s'affranchissant de la résistance thermique de contact entre l'élément actif et la zone à chauffer. La régulation est assurée par un système PID contrôlant la température proche de la cavité moulante (voir page suivante).

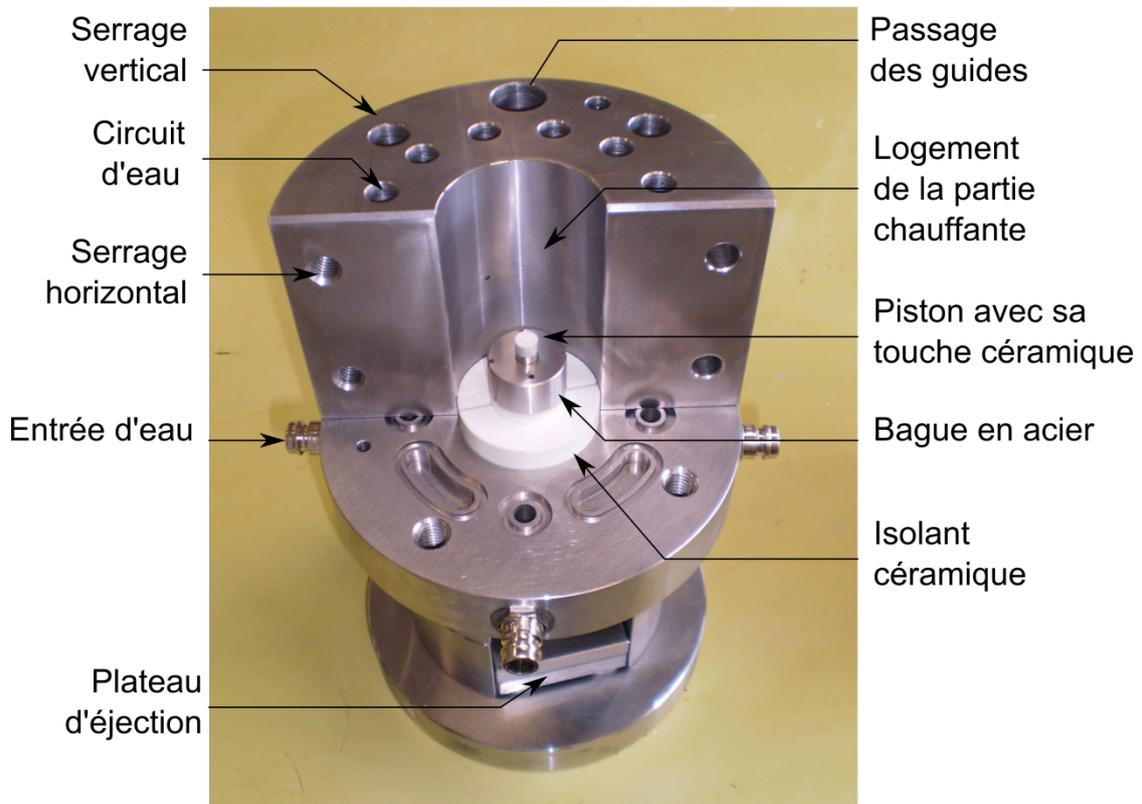


Figure IV- 3 Photographie du PVT-xT

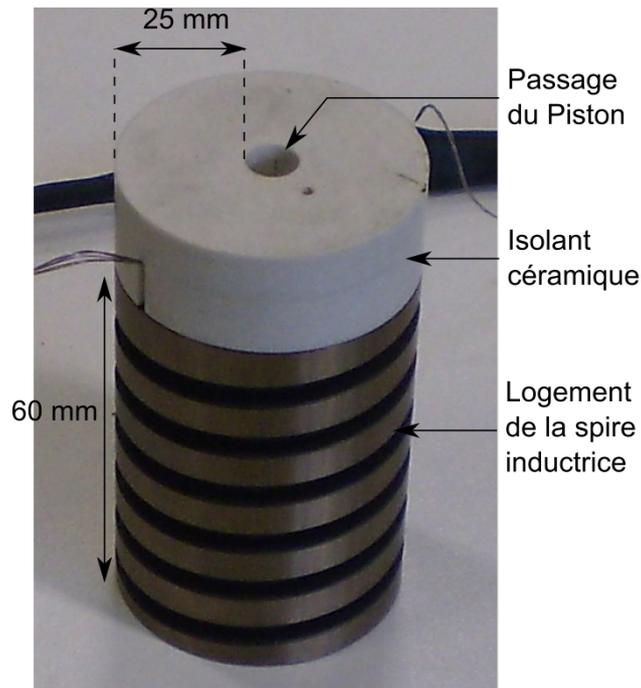


Figure IV- 4 Photographie de l'élément chauffant (encadré rouge sur la Figure IV-2)

La cellule autour de la cavité moulante, voir Figure IV- 3, a été instrumentée par un capteur de flux constitué de trois thermocouples gainés de  $40\mu\text{m}$  respectivement à 0.36, 2.43 et 5.41 mm de la surface de la cavité moulante (Figure IV- 5). Les estimations de la densité de flux surfacique et de la température de surface obtenues par la méthode séquentielle de Beck seront présentées dans la dernière partie de ce chapitre. Ce capteur permet la quantification de l'enthalpie dégagée durant la cristallisation. Trois autres thermocouples (Tc haut, centre et bas) sont positionnés à  $0,25\mu\text{m}$  de la surface du moule pour contrôler l'homogénéité de température selon la hauteur. L'avantage de cette instrumentation est de ne pas être intrusive dans l'échantillon. Il est à noter qu'une instrumentation comme celle-ci est délicate à cause des dilatations thermiques du montage lors de son utilisation à des températures élevées. En outre la réalisation initiale de cette instrumentation et son emmanchement serré lors du montage de la cellule au sein du bloc chauffant est complexe du point de vue technique.

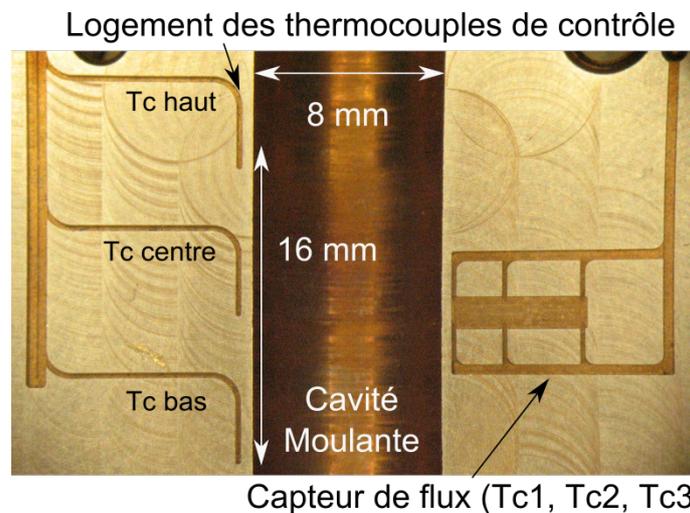


Figure IV- 5 Photographie de la cavité moulante et de la cellule non instrumentée

Pour valider la conception du moule, un essai à vide a été réalisé où celui-ci, initialement porté à 300°C, est refroidi à la vitesse maximale (sans régulation). L'homogénéité de la température de la cavité moulante a été démontrée sur la Figure IV- 6 par la différence entre les températures des thermocouples du haut et du centre inférieure à 1°C tout au long de l'expérience.

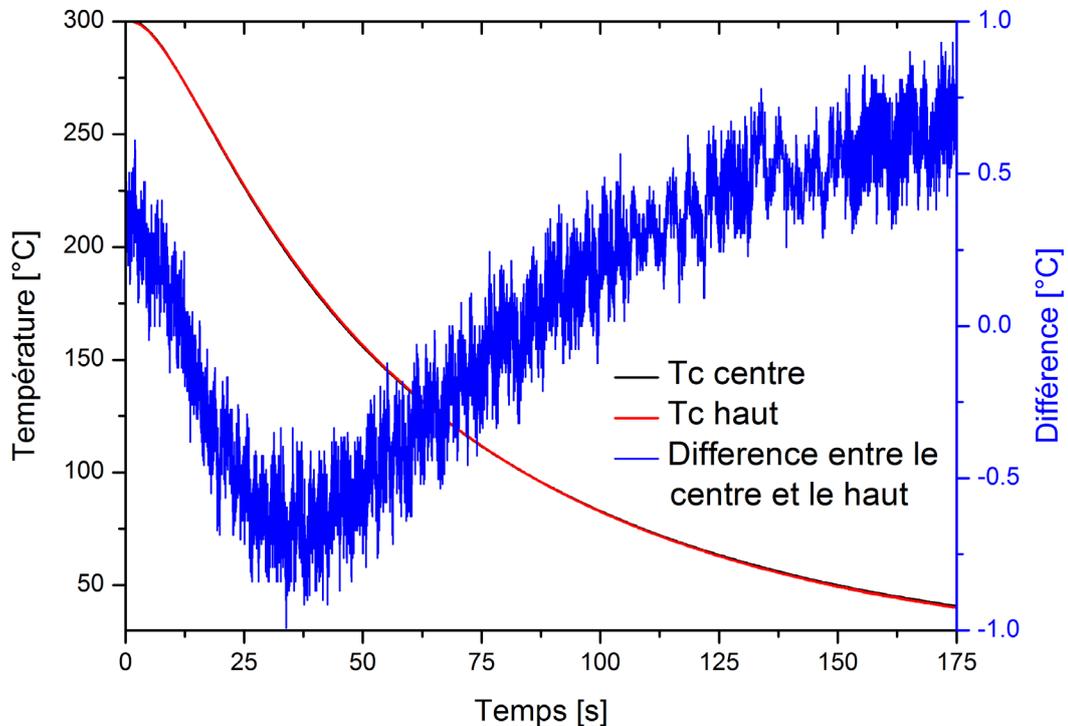


Figure IV- 6 Evolution des températures mesurées par deux thermocouples de contrôle lors d'un essai à vide

## 1.2.Modifications du dispositif

A l'utilisation, certains éléments en céramique bien qu'idéaux pour contraindre le flux de chaleur selon la direction radiale de l'échantillon, montrent leurs faiblesses du point de vue mécanique. Après plusieurs essais, les touches en céramique positionnées à l'extrémité de chaque piston ont cédé au démoulage à cause de leurs faibles résistances en traction. Après avoir testé différents types d'assemblage acier/céramique sans résultats, il a été choisi d'utiliser des pistons en acier.

Lors d'essais à haute température, la bague en céramique, ajustée avec le piston, provoquait un serrage de celui-ci empêchant son déplacement à cause de la dilatation différentielle engendrée. De plus, lors du démontage, des petites fissures ont été observées sur les bagues prouvant la présence de contraintes mécaniques. Nous avons donc fait le choix de les remplacer par des bagues identiques dans le même acier que le moule. La partie supérieure reste tout de même en céramique pour l'isolation (Figure IV- 7), car le jeu avec le piston est plus important.

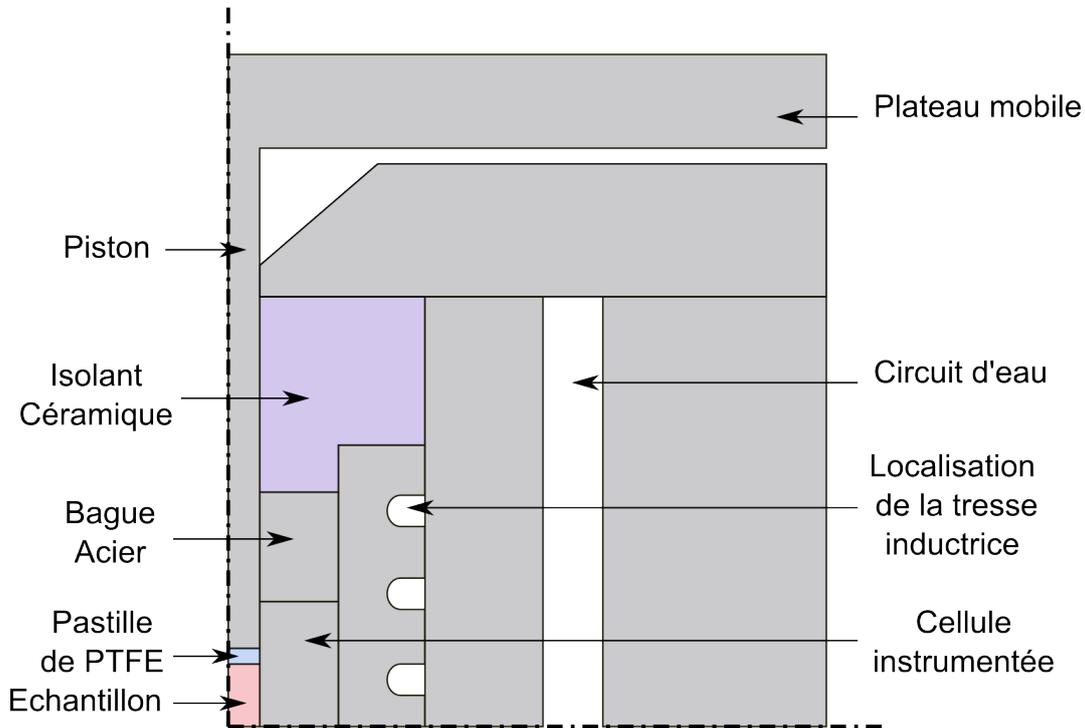


Figure IV- 7 Schéma du PvT utilisé pour les mesures présentées

Après ces changements, nous avons cherché à vérifier si les transferts thermiques restaient principalement 1D selon le rayon de l'échantillon, comme développé initialement. Pour cela, nous avons simulé le dispositif PvT à l'aide du logiciel commercial d'éléments finis Comsol<sup>®</sup>. Le modèle a été choisi 2D axisymétrique, car la simulation 3D du dispositif nécessitait trop de ressources. Cela implique que les effets 3D de la tresse d'induction et du circuit d'eau ne seront pas pris en compte dans la simulation présentée ici.

Le dispositif PvT-xT a donc été simulé dans le cas où tous les éléments céramiques sont présents et dans le cas où la touche au bout du piston et la bague ont été remplacées par de l'acier. Les conditions aux limites sont rassemblées sur la Figure IV- 8 et les propriétés des matériaux sont données dans le Tableau IV- 1. Le chauffage est assuré par un flux à la surface des logements des inducteurs, dont la consigne correspond à celle mesurée sur le PID lors d'un essai PvT. Durant toute la durée de l'essai, le circuit d'eau impose un refroidissement avec un coefficient de convection de  $3000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ , estimé à partir de la corrélation de Colburn. La convection naturelle autour du PvT-xT est prise en compte par un coefficient de convection de  $15 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$  et une température de  $20^\circ\text{C}$ . Par ailleurs une résistance thermique de  $2,08\cdot 10^{-2} \text{ m}^2\cdot\text{K}/\text{W}$  a été insérée entre le piston et l'isolant céramique dans la zone non-ajustée, correspondant à une lame d'air de  $500 \mu\text{m}$  d'épaisseur.

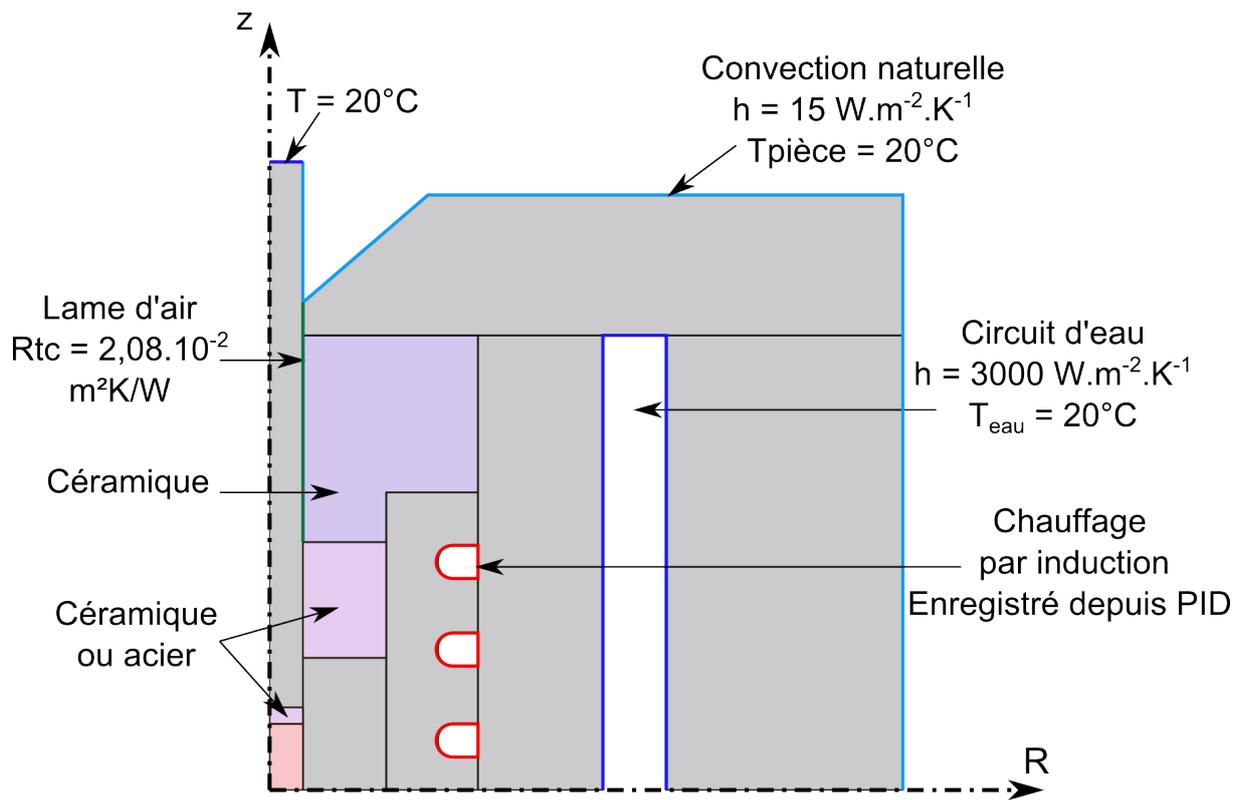


Figure IV- 8 Conditions aux limites du modèle Comsol du PvT-xT

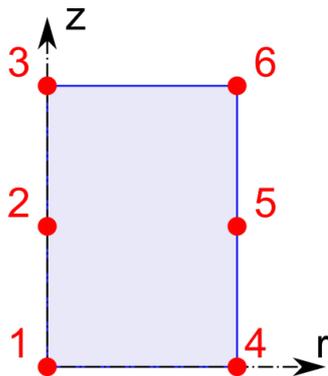


Figure IV- 9 Positions des mesures de température sur l'échantillon de polymère

Tableau IV- 1 Propriétés thermiques des matériaux du moule PvT-xT

	Acier	Céramique	Polymère
$\lambda$ [ $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ]	30	1.2	0.2
$C_p$ [ $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ]	460	501	900
$\rho$ [ $\text{kg/m}^3$ ]	7850	2740	3000

Pour permettre la comparaison, le même cycle de flux à la surface des inducteurs est imposé dans les deux cas. Les réponses de l'échantillon correspondant aux positions données Figure IV- 9, sont présentées dans le cas du dispositif comportant le piston et la bague en acier sur la Figure IV- 10. Le cycle thermique commence tout d'abord par un palier à 50°C dont un dépassement est visible à cause de la réponse très rapide de l'inducteur. Ensuite un chauffage à 100K/min en surface de l'échantillon est imposé jusqu'à atteindre l'isotherme de 390°C. Finalement l'échantillon est refroidi à 70K/min jusqu'à la température ambiante, section du cycle thermique dans laquelle l'évolution du volume spécifique apparent est habituellement enregistrée. Pendant le refroidissement, on remarque une bonne uniformité en surface de la cavité (mesures 4, 5, 6). Au centre, les mesures 1 et 2 sont proches indiquant que dans cette zone l'échantillon est homogène. Cependant la mesure 3 est superposée avec les mesures 4, 5, 6, ce qui reflète la présence de pertes thermiques par les pistons.

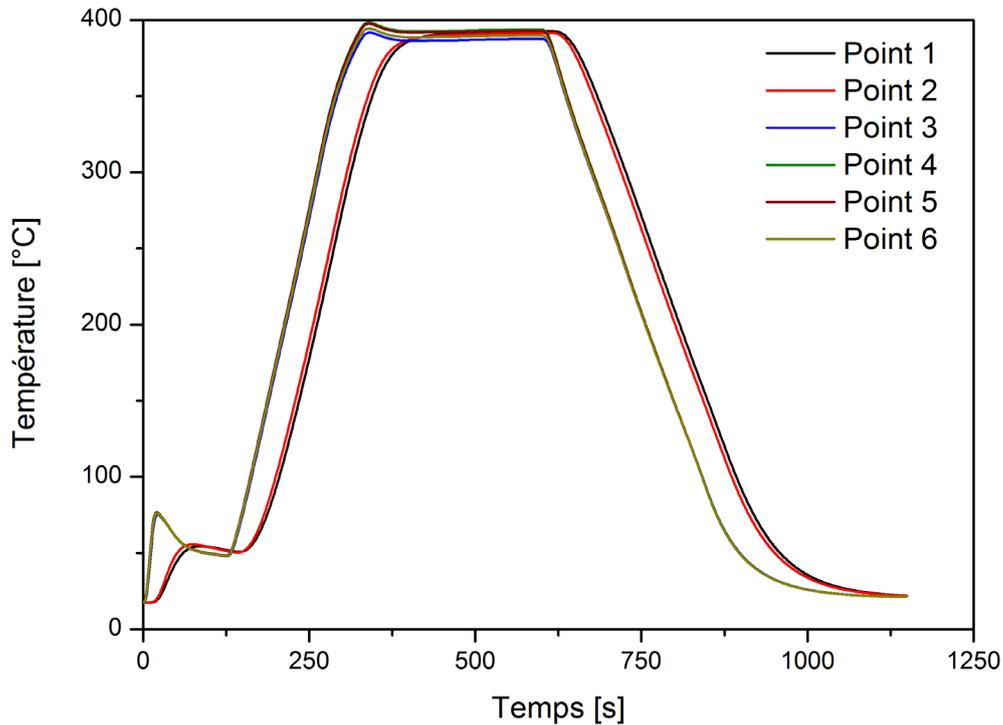


Figure IV- 10 Comparaison des températures dans l'échantillon dans le dispositif acier

Les champs de températures entre les deux dispositifs ont été comparés au début du refroidissement à  $t = 700s$  sur la Figure IV- 11 et la Figure IV- 12. On remarque bien entendu que l'échantillon du dispositif comportant toutes les céramiques est un peu plus chaud que celui où celles-ci ont été remplacées par de l'acier. Néanmoins, l'allure des isothermes reste proche. De plus à la frontière de la cavité moulante, les isothermes sont bien parallèles à l'interface indiquant que les transferts sont 1D dans cette direction.

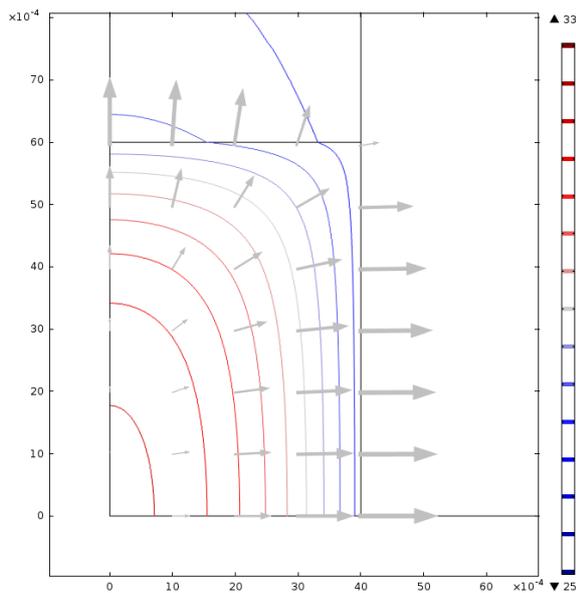


Figure IV- 11 Champs de température à  $t=700s$  pour le dispositif comportant les céramiques

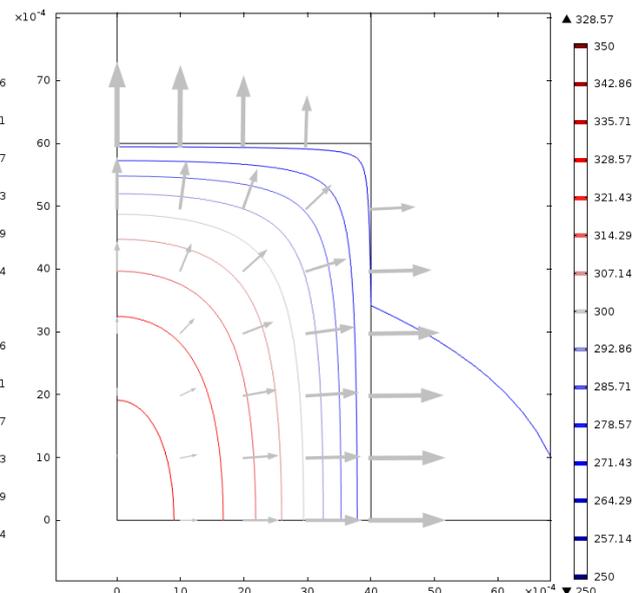


Figure IV- 12 Champs de température à  $t=700s$  pour le dispositif comportant de l'acier

Il reste à connaître la part du flux thermique passant au travers la cavité moulante (flux radial) par rapport au flux perdu par les pistons. Pour cela, les flux radiaux et transversaux estimés pour les deux géométries sont présentés sur la Figure IV- 13. Bien que le dispositif modifié soit moins efficace thermiquement parlant que le dispositif comportant les céramiques, les transferts restent majoritairement selon le rayon. En effet, le rapport flux radial sur flux transversal est proche de 3 au début du refroidissement ( $t = 640s$ ) et de 4.6 à la fin du refroidissement ( $t = 1100s$ ). L'hypothèse de flux 1D selon le rayon reste donc cohérente, cependant les pertes thermiques par les pistons devront être estimées dans le modèle thermique de l'échantillon présenté dans le chapitre V.

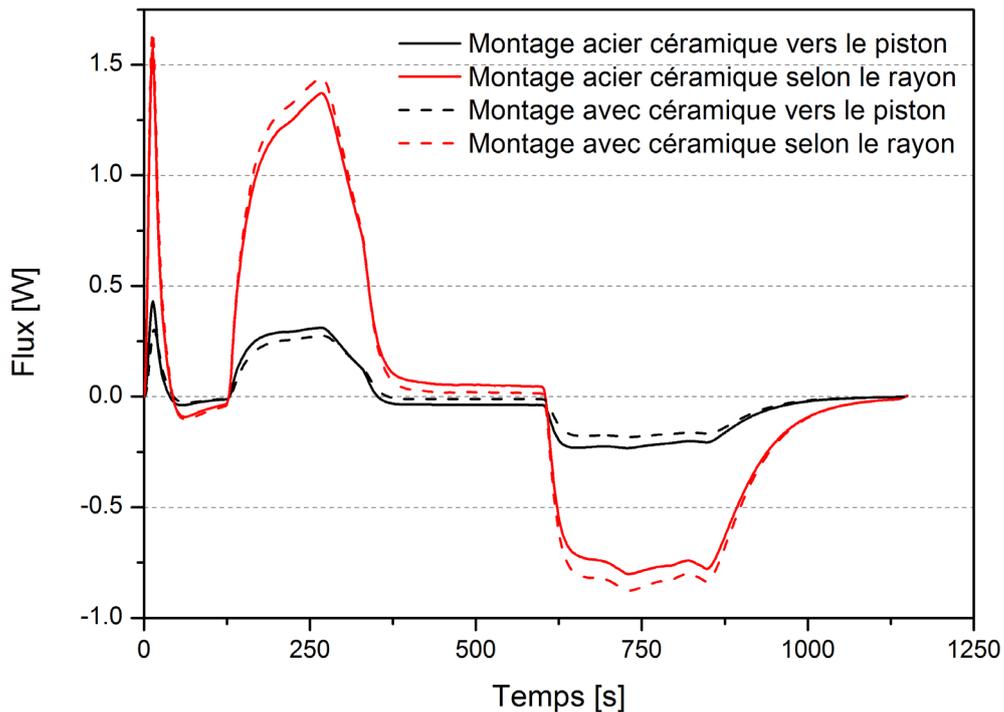


Figure IV- 13 Flux de chaleur passant par le piston et par la cavité

Pour finir, la gestion des jeux et ajustements mécaniques est l'un des éléments clés pour permettre une bonne mesure du volume spécifique dans un dispositif à piston. Par exemple les colonnes de guidage du plateau mobile dans le moule ont été remplacées par de nouvelles plus longues pour mieux axer le piston dans la cavité.

## 2. Mesures du volume spécifique sous pression

Dans cette section, nous présentons le protocole puis les mesures du PvT-xT. Il est à noter que les mesures des volumes spécifiques sont réalisées à basse vitesse de refroidissement. En effet, comme l'illustre la Figure IV- 14, la vitesse de refroidissement entraîne une erreur non-négligeable sur le volume spécifique. Cela s'explique par les gradients thermiques et de cristallinité dans l'échantillon causés par la faible conductivité des polymères. Pour différencier, les mesures obtenues pour des vitesses de refroidissement importantes seront appelées : volumes spécifiques apparents.

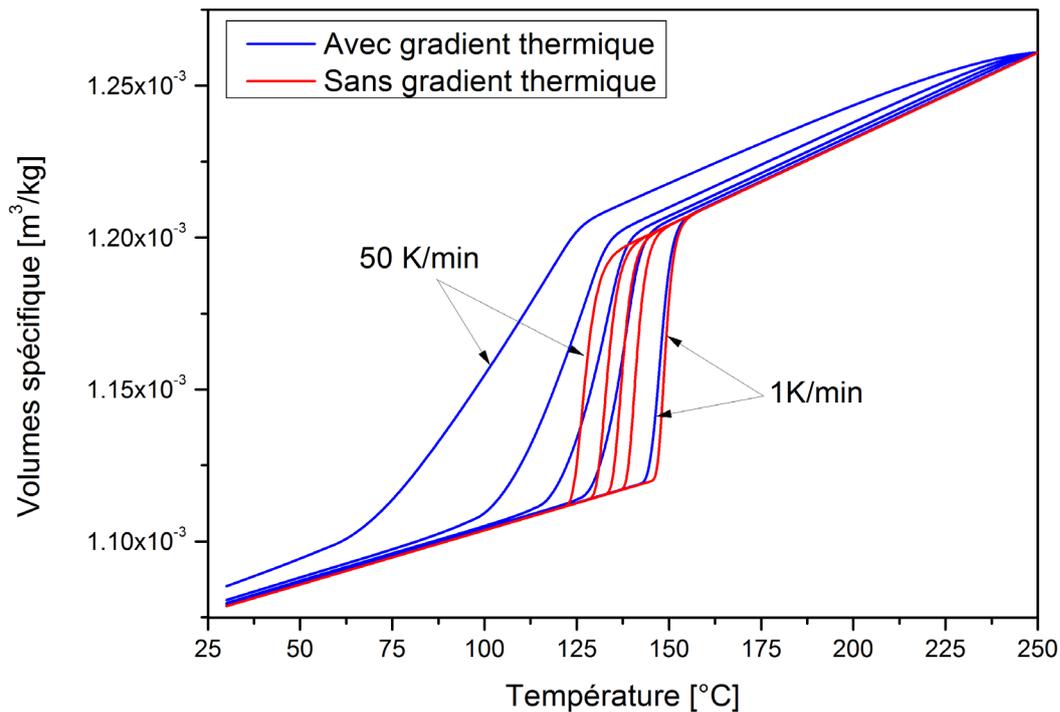


Figure IV- 14 Influence des gradients thermiques pour un PP à 100MPa à 1, 5, 10, 20 et 50K/min calculée depuis les mesures de Luyé[4] pour un échantillon de PvT-xT

## 2.1. Protocole de mesure

Entre 0,5 et 0,8 gramme de polymère, dépendamment de sa densité, est introduit dans la cavité moulante entre deux joints. Ces disques, en PTFE pour les températures inférieures à 320°C, permettent de suivre la déformation du polymère, minimiser les fuites de matière et limiter les pertes thermiques par les pistons. Un échantillon cylindrique de polymère est tout d'abord formé puis refroidi à température ambiante. Le cycle PvT peut alors commencer en isobare à la vitesse de refroidissement désirée avec un enregistrement des réponses du déplacement et des thermocouples. Chaque expérience a été effectuée avec un nouvel échantillon pour éviter la dégradation du polymère due aux cycles de fusion.

Durant le cycle thermique, le moule va se dilater. A titre d'exemple, en prenant le coefficient de dilatation de l'acier Thyriox à  $11,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  et une température de 400°C, la variation du diamètre de la cavité moulante liée à la dilatation radiale est de 34  $\mu m$  qui est à comparer avec le diamètre initial de la cavité de 8mm. Une ligne de base est donc réalisée pour soustraire l'influence des dilatations du moule et des joints. Cela consiste à réaliser le même protocole avec un échantillon cylindrique de céramique, dont les propriétés sont connues, entre les deux mêmes joints. Le volume du polymère est alors déduit des équations suivantes :

$$V_{polymère} = V_{polymère+joints+moule} - V_{céramique+joints+moule} + V_{céramique,théorique} \quad \text{Eq. (IV.1)}$$

$$V_{céramique,théorique}(T) = h_0(1 + CTE_{céramique} \Delta T)\pi R^2 \quad \text{Eq. (IV.2)}$$

## 2.2. Validation à partir d'un thermoplastique bien connu: le PP HV252

Pour valider la mesure du PvT-xT, nous avons choisi d'utiliser un polypropylène déjà largement caractérisé: le Hv252 (MFI  $\frac{1}{4}$  11 g/10 min pour 2.16 kg à 230°C) commercialisé par Solvay. Le volume spécifique a été mesuré lors d'un refroidissement isobare de 250°C jusqu'à 30°C avec une pression appliquée constante. Une vitesse de refroidissement de 2K/min a été choisie comme compromis entre le temps de mesure et la minimisation des gradients dans l'échantillon. En effet hors transformation, l'écart de température entre le centre et la surface de l'échantillon est inférieur à 1.5°C (voir chapitre V). Ce protocole a été appliqué pour trois pressions (60, 100 et 140MPa), ce qui correspond à la gamme rencontrée en injection.

La Figure IV- 15 présente l'influence de la pression sur le volume spécifique et la cristallisation. Quand la pression augmente, les volumes spécifiques des phases liquide et solide diminuent à cause de la compressibilité, tandis que le début de cristallisation est décalé vers de plus hautes températures. L'augmentation de la température de cristallisation s'explique à partir du degré de surfusion défini comme la différence entre la température de fusion thermodynamique  $T_f^0$  et la température du polymère. Celui-ci est fixé pour un cycle thermique donné et indépendant de la pression [5]. Ainsi comme la température de fusion thermodynamique augmente avec la pression, la température de début de cristallisation augmente elle aussi.

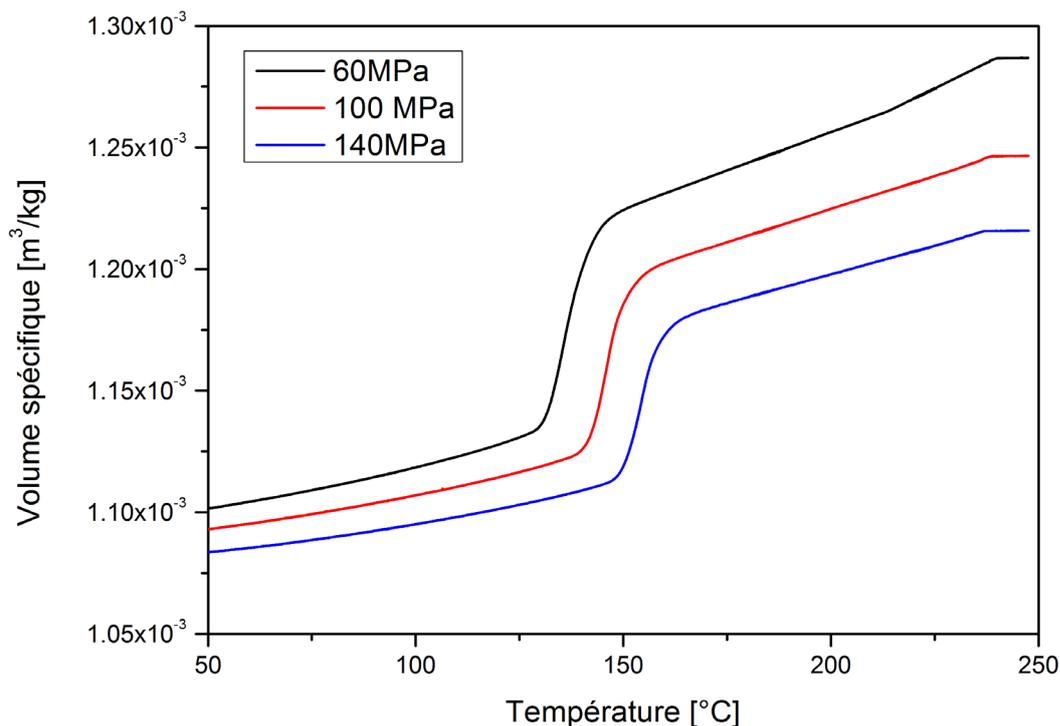


Figure IV- 15 Diagramme PvT du PP HV252

Nous avons comparé nos résultats avec les mesures réalisées par Le Bot[6] à 5K/min avec le dispositif à fluide Gnomix et le dispositif à piston PvT100 sur la Figure IV- 16. Le Bot[6] et Forstner[7] montrent que les résultats obtenus avec les dispositifs à piston sont souvent supérieurs à ceux des dispositifs à fluide, considérés comme justes car la pression y est hydrostatique. C'est pourquoi les mesures faites avec les PvT à piston sont souvent recalées. En effet, on constate un écart entre le volume spécifique mesuré à pression atmosphérique et celui calculé à l'aide de modèles comme Tait [8] ou IKV[9]. Il

convient alors de translater les mesures de ce décalage. Pour comparaison, les mesures ont été translattées en groupe en prenant comme référence un point, à 225°C et 100MPa, dans la partie amorphe sur les mesures du Gnomix. Nous observons un bon accord entre les données en dehors de la zone de changement de phase, particulièrement sur les pentes en amorphe et en semi-cristallins. Les mesures du PvT-xT sont plus proches de celles du PvT100 utilisant la même technologie en comparaison des courbes du Gnomix. De plus le retrait de cristallisation est du même ordre de grandeur dans tous les cas.

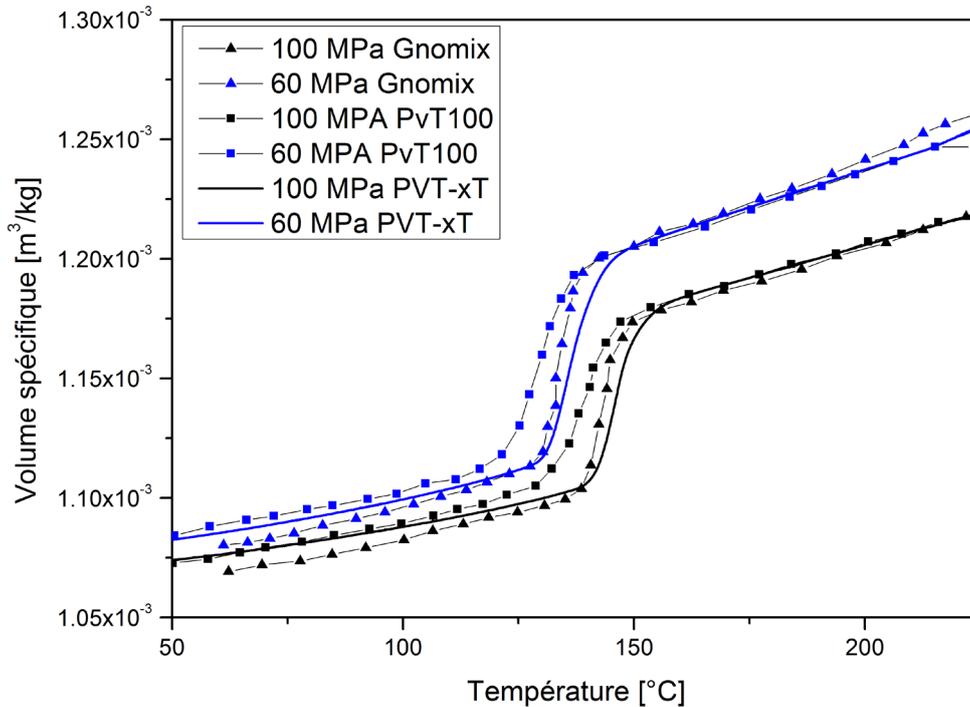


Figure IV- 16 Comparaison des mesures PvT entre le PvT100, le Gnomix et le PvT-xT

La comparaison des températures d'onset de cristallisation, déterminés de façon classique, est présentée sur la Figure IV- 17 avec les mesures de Fulchiron [10] à 1K/min, vitesse proche de la nôtre. Le point à 0,1 bar a été obtenu par DSC classique *TA Q200*. Nous pouvons observer le bon accord entre ces deux ensembles de données.

Fulchiron [10] propose de décrire la variation de la température de fusion thermodynamique avec la pression par un polynôme d'ordre 2, dont les coefficients sont estimés à partir des onsets de cristallisation. Appliquant cette méthode, nous obtenons la corrélation suivante où la pression est en MPa :

$$T_f^0 = T_f^{0,Patm} + 0.32 P - 5.62 \times 10^{-4} P^2 \quad \text{Eq. (IV.3)}$$

Comme attendu avec la Figure IV- 17, les coefficients de notre corrélation sont en excellent accord avec ceux de Fulchiron[10] et aussi avec ceux de Mezghani et Phillips [11] qui présentent la variation de la température de fusion thermodynamique avec la pression pour les phases  $\alpha$  et  $\gamma$  d'un PP. Le décalage entre ces corrélations est dû à la dispersion des valeurs de  $T_m^{0,Patm}$  dans la littérature [12]–[16]. Bien que nous pointions ce point ici, cela n'a pas d'influence sur tous les calculs présentés par la suite. En effet dans notre étude,  $T_f^0$  n'est pas directement utilisée, mais uniquement implicite à la fonction de Nakamura que nous cherchons à identifier.

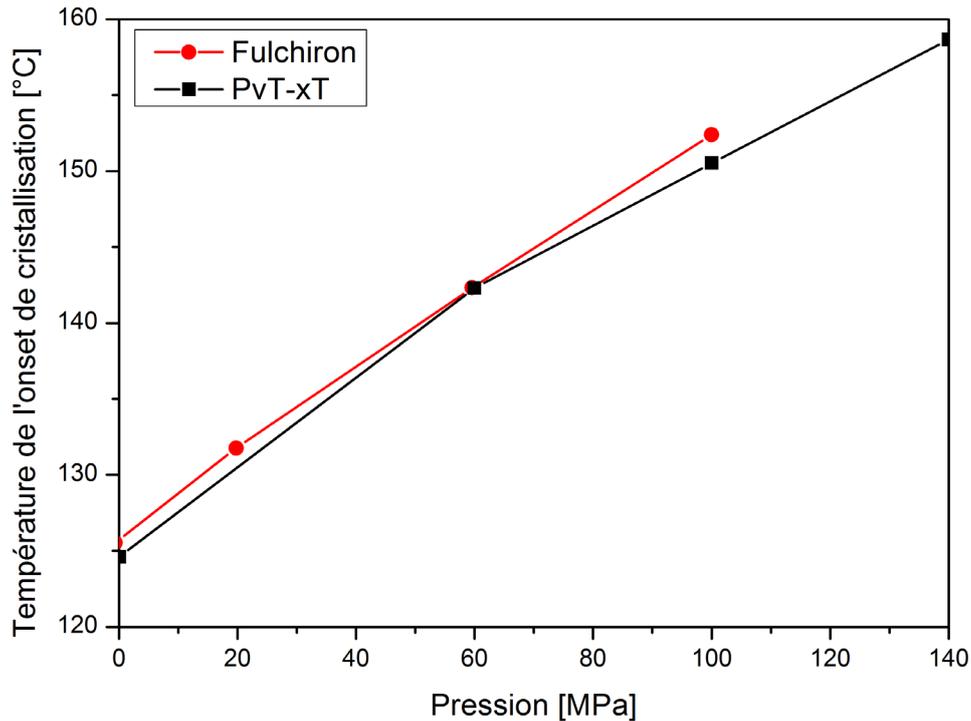


Figure IV- 17 Comparaison des températures d'onset de cristallisation en fonction de la pression

Le volume spécifique apparent a été mesuré pour les vitesses de refroidissement de 10, 25, 50, 75 K/min à une pression de 100 MPa. Les résultats ont été rassemblés dans la Figure IV- 18 où l'abscisse correspond à la température mesurée à la surface de la cavité moulante. Les différentes évolutions des vitesses de refroidissement s'expliquent par deux phénomènes couplés :

- Le gradient thermique important dans l'échantillon dû à la faible conductivité thermique des polymères
- Le champ de cristallinité qui dépend de l'histoire thermique.

Quand la vitesse de refroidissement augmente, d'une part le gradient thermique au sein de l'échantillon augmente et d'autre part un gradient de températures de début de cristallisation se forme lié au degré de surfusion associé aux vitesses de refroidissement locales. Il en résulte alors un gradient de cristallisation au sein de l'échantillon. La mesure étant tracée en fonction de la température de la cavité moulante, la cristallisation est alors décalée vers des températures de moule plus basses. L'étude quantitative de ces gradients sera réalisée dans le chapitre V.

Lorsque la température de 30°C est atteinte, nous pouvons observer que les volumes spécifiques sont différents pour chaque essai. Or compte tenu des vitesses modérées, la cristallinité des échantillons ne devrait que très peu varier. Cet écart est donc en partie lié à l'erreur de mesure, sachant qu'un nouvel échantillon a été utilisé à chaque fois. La différence relative maximale à 30°C, correspondant à l'écart entre les essais à 75K/min et à 2K/min, est de 0.53%. Cela reste relativement faible pour un appareil sous une presse d'une tonne.

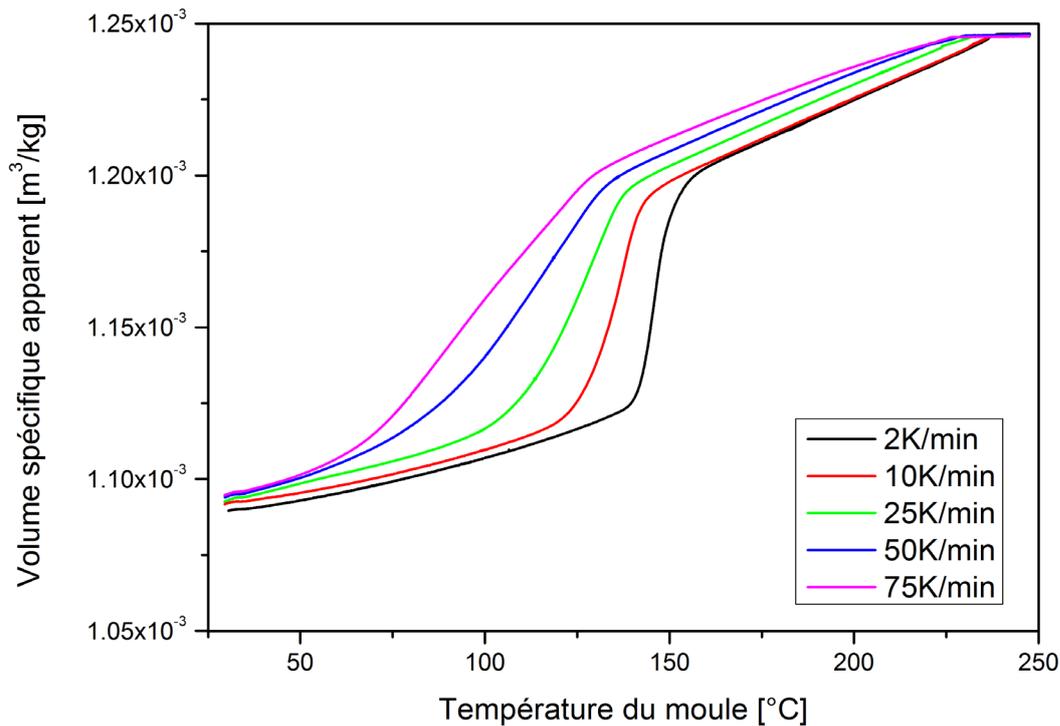


Figure IV- 18 Evolution du volume spécifique apparent en fonction de la vitesse du PP HV252 à 100 MPa

### 2.3. Mesures sur un thermoplastique technique: le PA6-6 basse viscosité

Pour les mesures inférieures à 320°C, nous avons choisi d'utiliser un polyamide 6-6 basse viscosité fourni par Solvay pour aborder deux problématiques : la tenue en température et l'étanchéité. Le PA6-6 a été chauffé à 320°C, ce qui correspond à une température intermédiaire entre le PP et le PEEK. Sa faible viscosité a permis d'éprouver les ajustements de l'ensemble cavité moulante/ pistons, ainsi que les joints PTFE qui notons-le arrivent à la limite haute de température d'utilisation.

A la fin d'un cycle, nous constatons qu'il n'y a pas de pertes de matière, car l'échantillon ne présente pas de collerettes synonymes de fuites le long des pistons. Cela indique donc que le moule est étanche au polymère. Cependant cela soulève la question de l'évacuation de l'air compris entre les granulés lorsque qu'un assemblage mécanique est ajusté. En effet à température ambiante, la cavité est hermétique : si le piston est actionné à la main dans la cavité vide, celui-ci « rebondit » à cause de la compression de l'air. A haute température et sous la pression de la presse, il est vraisemblable que ces ajustements soient suffisamment importants pour laisser échapper l'air sans pour autant libérer le polymère, de la même façon que l'évacuation par plans de joint en injection thermoplastique. Notons que cette question est récurrente pour tous les dispositifs PvT à piston.

Les volumes spécifiques obtenus à 2K/min pour les pressions 20, 30 et 40 MPa sont présentés dans la Figure IV- 19. Comme expliqué précédemment, l'augmentation de la température de début de cristallisation est observable. Le retrait de cristallisation du PA 6-6 est plus faible que celui du PP à cause de sa cristallinité est plus faible (environ 30%) et de la différence de masse volumique intrinsèque entre les phases semi-cristalline et amorphe. A plus basse température, il semblerait que le piston ait plus de mal à suivre le retrait thermique de polymère avec l'augmentation des propriétés mécaniques aux abords de la transition vitreuse. Cette modification de comportement est

plus visible sur la Figure IV- 20 autour de 83°C à 2K/min et 30MPa, alors que la température de transition vitreuse est annoncée autour de 60°C. Sur ce même graphique les volumes spécifiques apparents sont donnés pour les vitesses de refroidissement de 10, 25 et 50 K/min. Ce faisceau de courbes montre, comme pour du PP, l'augmentation du gradient thermique et le décalage de la cristallisation avec la vitesse de refroidissement.

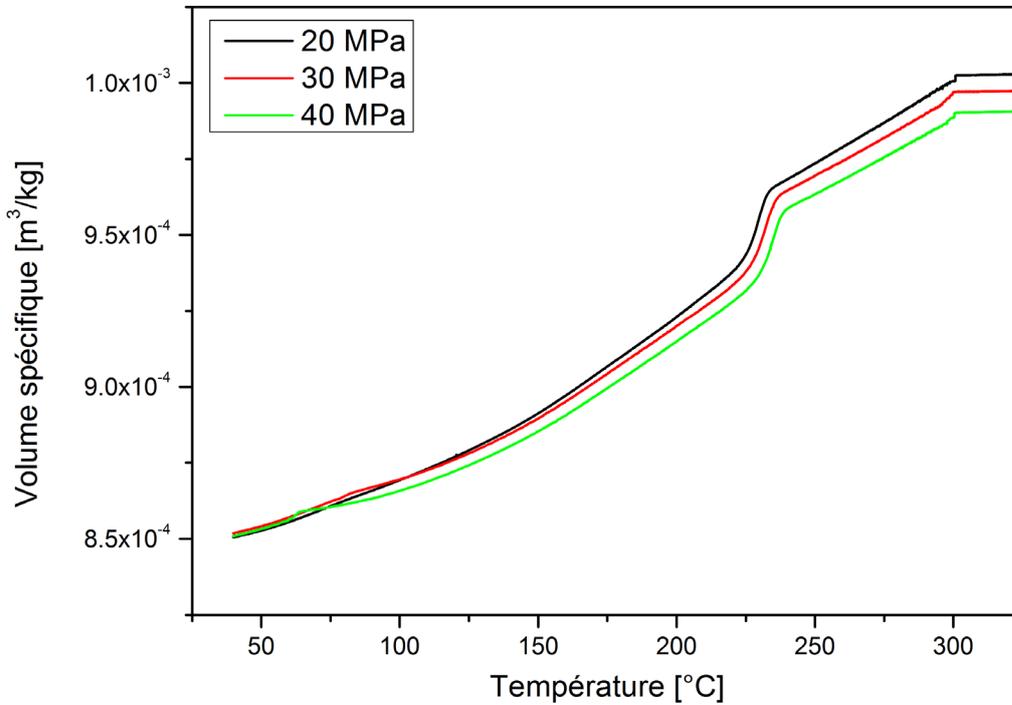


Figure IV- 19 Diagramme PvT du PA6-6 basse viscosité à 2K/min

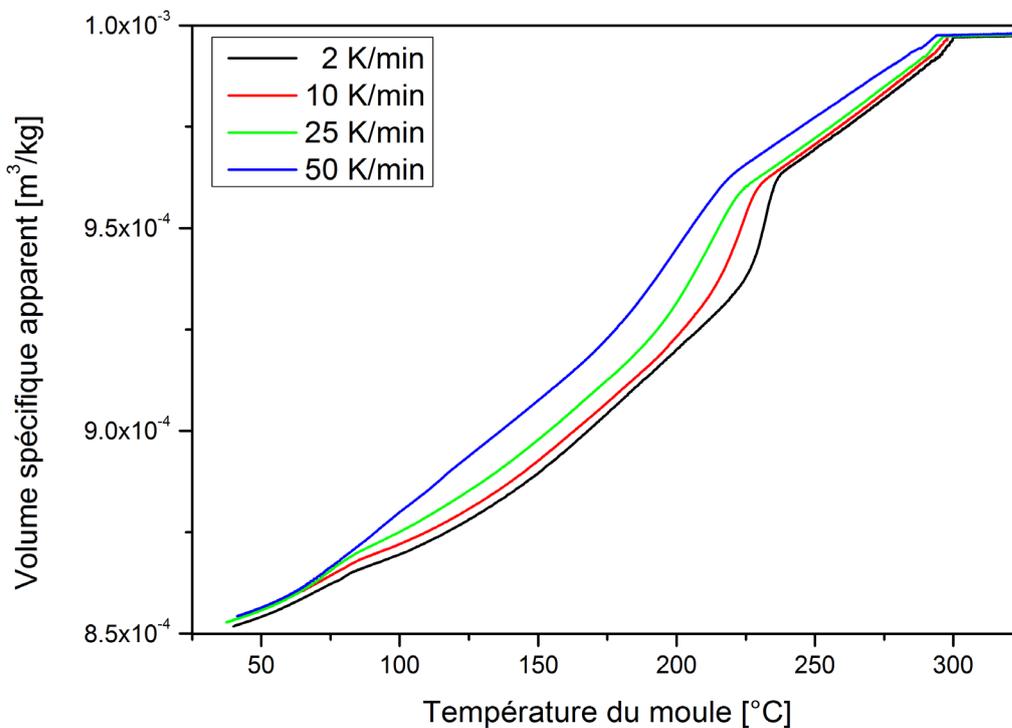


Figure IV- 20 Evolution du volume spécifique apparent en fonction de la vitesse d'un PA à 30MPa

## 2.4. Mesures sur un thermoplastique haute performance: le PEEK

Le PolyEtherEtherKetone (PEEK) utilisé est fourni par Victrex sous le nom commercial de 150G. Sa masse molaire est de 85 000 kg/mol. Dans ce cas, le polymère sera fondu à 400°C pour effacer son historique thermique avant d'être refroidi. Compte tenu du niveau de température, l'utilisation de joint de PTFE n'est pas envisageable. En conséquence, nous nous sommes tournés vers des joints en graphite pour faciliter le démoulage. Cependant il apparait que ceux-ci ne répartissent pas la contrainte de façon uniforme et encrassent le moule ce qui entraine un nettoyage plus important entre chaque essai. Une solution technique reste encore à trouver.

Les volumes spécifiques ont été mesurés à 2K/min pour les pressions 30, 60 et 90MPa présentés sur la Figure IV- 21. Il faut rappeler, au préalable, que le seul diagramme PvT du PEEK publié a été réalisé par Zoller[17][18] à l'aide du dispositif à fluide Gnomix. A ce jour aucune mesure obtenue à partir d'un dispositif PVT à piston n'a été présentée. Sur nos essais, nous pouvons observer, comme expliqué précédemment, une augmentation de la température de cristallisation avec la pression. Cependant, un plateau horizontal est observable aux hautes températures correspondant à un artefact de notre appareillage. Un problème similaire était aussi observable sur les mesures du PVT100 pour des mesures avec un PA6-6 [5] et avec de l'IXEF [19], un PA 6-6 chargé de fibres de verre courtes. A ce jour, l'origine de cet artefact n'a pas été clairement identifiée. Il pourrait s'agir de dilatation différentielle venant serrer le piston, plus chaud, dans la cavité moulante.

La transition vitreuse du PEEK est observable sur le diagramme PvT autour de 140°C, ce qui est en accord avec l'ordre de grandeur. Celle-ci est accompagnée d'un changement de pente du volume spécifique entre l'état semi cristallin dont la partie amorphe est caoutchoutique et l'état semi-cristallin dont la partie amorphe est vitreuse.

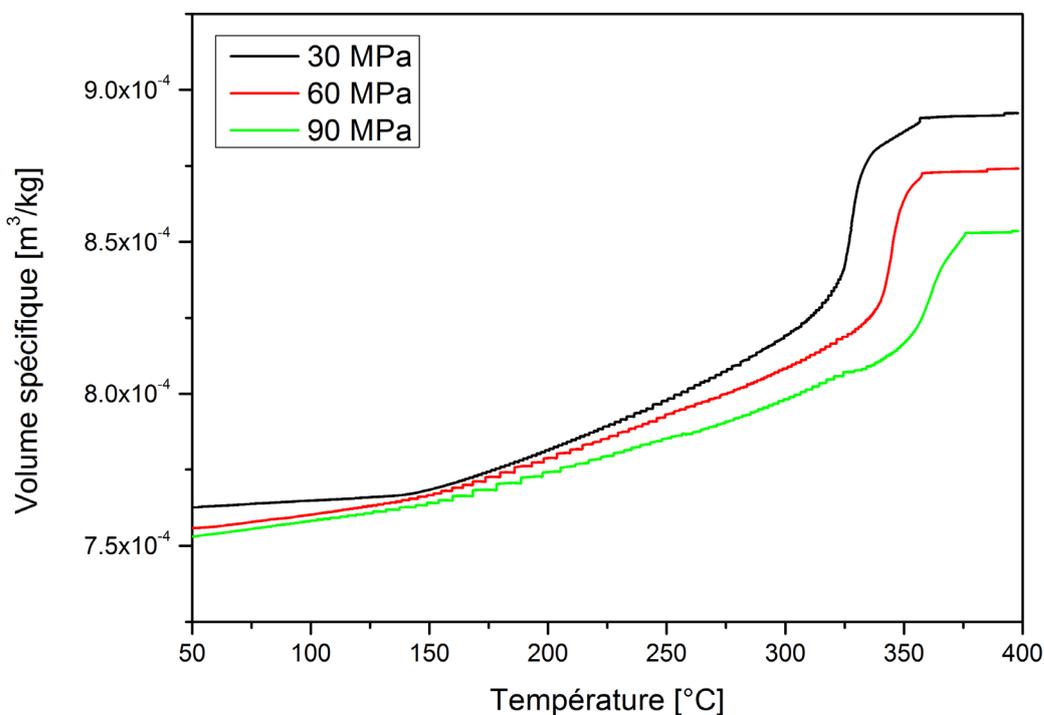


Figure IV- 21 Diagramme PvT du PEEK

Les volumes spécifiques apparents pour les vitesses 10, 25, 50 et 75K/min sont présentés sur la Figure IV- 22 à 30MPa. Comme attendu nous pouvons voir que la température de début de cristallisation est décalée vers de plus basses température de moule avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement. A l'état amorphe, une incohérence est observable où le volume spécifique à 2K/min est au dessus du volume spécifique apparent à 10K/min. L'écart relatif à 350°C entre les deux volumes spécifiques est de 0,14%, ce qui est inférieur à la précision du dispositif.

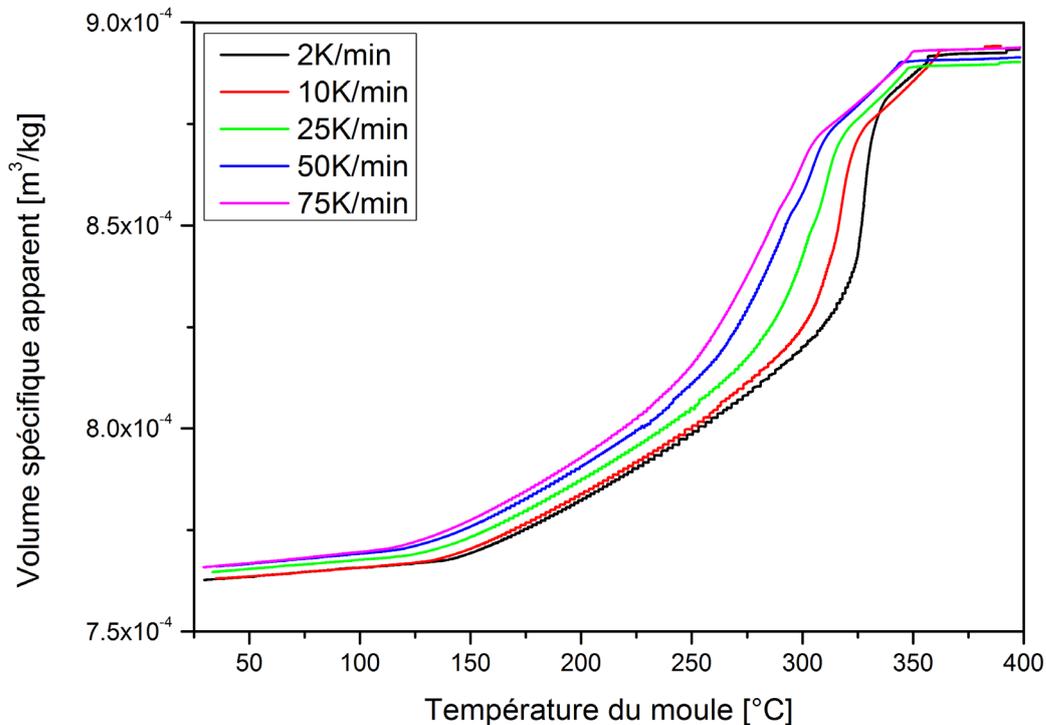


Figure IV- 22 Evolution du volume spécifique apparent en fonction de la vitesse pour du PEEK à 30MPa

### 3. Estimation de l'enthalpie de cristallisation par mesure fluxmétrique

L'information du flux thermique est riche, particulièrement lors d'un changement de phase. Celui-ci permet d'obtenir l'avancement global et l'enthalpie dégagée par la cristallisation. Comme de nombreux dispositifs développés au LTN tels que Lagardère ou PvT $\alpha$ , le PvT-xT a été doté d'un fluxmètre ayant cette fois-ci la particularité d'être axisymétrique.

#### 3.1.Présentation de la méthode

Le fluxmètre, présenté sur la photographie Figure IV- 5, comporte trois thermocouples dont la position par rapport à la surface de la cavité moulante est donnée dans le Tableau IV- 2. Celui-ci permet de remonter par méthode inverse à la densité de flux et à la température à la surface de la cavité moulante.

Tableau IV- 2 Caractéristiques du fluxmètre du PvT-xT

	Position [mm]		Acier Thyrinox
Tc 1	0.36	$\lambda$ [W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	30
Tc 2	2.43	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	7850
Tc 3	5.41	$C_p$ [J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	460

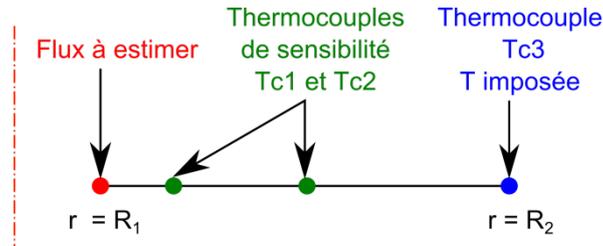


Figure IV- 23 Modèle 1D axisymétrique de la cellule instrumentée pour le fluxmètre

Les transferts thermiques dans la cellule instrumentée sont modélisés par l'équation de conduction en 1D axisymétrique, comme illustré Figure IV- 23. Les conditions aux limites sont un flux imposé à la surface du moule et une température imposée correspondant au thermocouple Tc3. A l'instant initial, nous considérons la température connue. Le système d'équation (IV.4) est résolu par différences finies avec un schéma implicite.

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \lambda \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right)$$

$$\varphi(t) = -\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \text{ en } r = R_1 = 4\text{mm} \quad \text{Eq. (IV.4)}$$

$$T(t) = T_{imp} \text{ en } r = R_2$$

$$T(r, 0) = T_{ini} \text{ à } t = 0\text{s}$$

L'algorithme séquentiel de Beck [20] est communément utilisé au Laboratoire de Thermocinétique pour estimer la densité de flux. Cette méthode est basée sur la spécification de fonction et sur les temps futurs. Pour cela, le flux est spécifié temporairement constant entre le temps  $k$  et les temps futurs  $nf$ . Sur cet horizon de temps futurs, un critère est calculé, basé sur la différence entre les températures mesurées  $Y_1$  et  $Y_2$  par les thermocouples Tc1 et Tc2 et les températures calculées aux mêmes positions  $w_1$  et  $w_2$ . La minimisation de ce critère permet l'estimation du flux.

Les coefficients de sensibilité  $K_i$  sont obtenus à partir de la sensibilité  $X_i$  de la température au flux à la position de chaque thermocouple. Comme le problème est linéaire, celles-ci peuvent être calculées facilement à partir du problème de sensibilité (Eq. IV.5) correspondant à la dérivation du jeu d'équation (Eq. IV.4) par rapport à la densité de flux. Le calcul des coefficients de sensibilité  $K_i$  peut, dans ce cas, être réalisé hors de la boucle temporelle comme le montre l'algorithme Figure IV- 24.

$$\rho C_p \frac{\partial X}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \lambda \frac{\partial X}{\partial r} \right) = \lambda \left( \frac{\partial^2 X}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial X}{\partial r} \right)$$

$$X(t) = 1 \text{ en } r = R_1 \quad \text{Eq. (IV.5)}$$

$$X(t) = 0 \text{ en } r = R_2$$

Résolution du problème de sensibilité

Calcul des coefficients de sensibilité

$$K_i^{k+nf} = \frac{X_i^{k+nf}}{\sum_{nf=1}^{n_{futur}} \sum_{i=1}^2 (X_i^{k+nf})^2} \text{ avec } X_1 = \frac{\partial T(r_1)}{\partial \varphi} \text{ et } X_2 = \frac{\partial T(r_2)}{\partial \varphi}$$

Pour  $k$  entre 1 et  $ndpt - n_{futur}$

Calcul du champ de température aux temps futurs :  $w$

Calcul de la densité de flux :

$$\varphi^{k+1} = \varphi^k + \sum_{nf=1}^{n_{futur}} \sum_{i=1}^2 (Y_i^{k+nf} - w_i^{k+nf}) K_i^{k+nf}$$

Calcul du champ de température  $T^{k+1}$  avec Eq.(IV.4)

Fin Pour

Figure IV- 24 Algorithme de la méthode séquentielle de Beck

Finalement, le nombre de pas de temps futur  $n_{futur}$  est choisi comme un compromis entre la stabilité et le biais.

### 3.2. Validation de la méthode avec un polymère à forte exothermie de cristallisation: le PE

Pour valider la méthode, nous avons utilisé du Polyéthylène (PE) fourni par Total, un polymère avec une cristallisation fortement exothermique. Suivant la démarche expliquée précédemment, deux essais, l'un avec le polymère et l'autre avec la céramique, ont été réalisés avec un refroidissement à 10K/min et à 80MPa. Les densités de flux estimés par la méthode de Beck sont présentées sur la Figure IV- 25. La surface entre ces deux courbes représente le flux de chaleur dégagé durant la cristallisation.

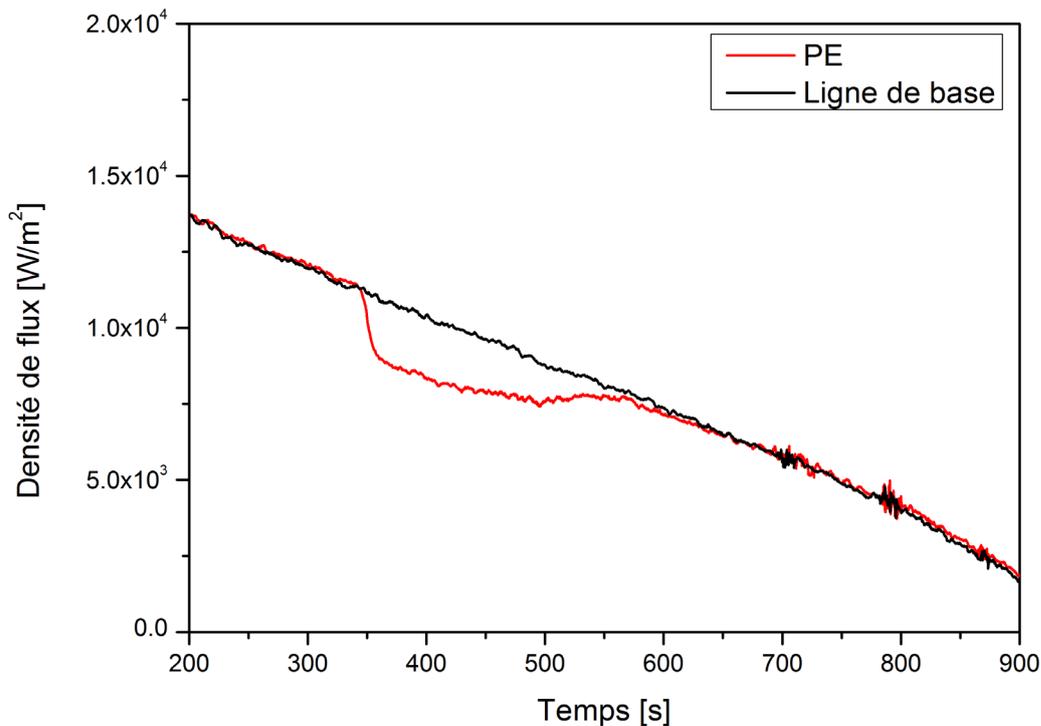


Figure IV- 25 Densités de flux pour du PE et sa ligne de base à 10K/min

Par analogie avec la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), le flux dissipé pendant la cristallisation peut être estimé par la différence de flux dégagé par le polymère et celui de référence.

A ce point, nous faisons l'hypothèse que les pertes thermiques par les pistons entre les deux expériences sont égales. La surface d'échange, associée à la densité de flux  $\phi$ , correspond à la surface moulante de l'échantillon. La variation de cette surface au cours du temps, liée à la température et la cristallisation de l'échantillon, est obtenue à partir de la mesure du volume spécifique :

$$\phi [W] = \phi \frac{4v(T)m}{D} \quad \text{Eq. (IV.6)}$$

Avec  $D$  le diamètre et  $m$  la masse de l'échantillon

Après soustraction de la ligne de base, le flux de cristallisation est présenté sur la Figure IV- 26. L'enthalpie peut alors être estimée par intégration en utilisant une sigmoïde. L'enthalpie estimée par cette méthode est de 189.3 J/g, ce qui est très proche de 190 J/g obtenue par un morceau de l'échantillon en DSC classique. La cristallinité relative, représentant l'évolution de la cristallisation, peut alors être estimée par la formule suivante :

$$\alpha(t) = \frac{\int_{t_0}^{t_f} h(t)dt}{\Delta h} \quad \text{Eq. (IV.7)}$$

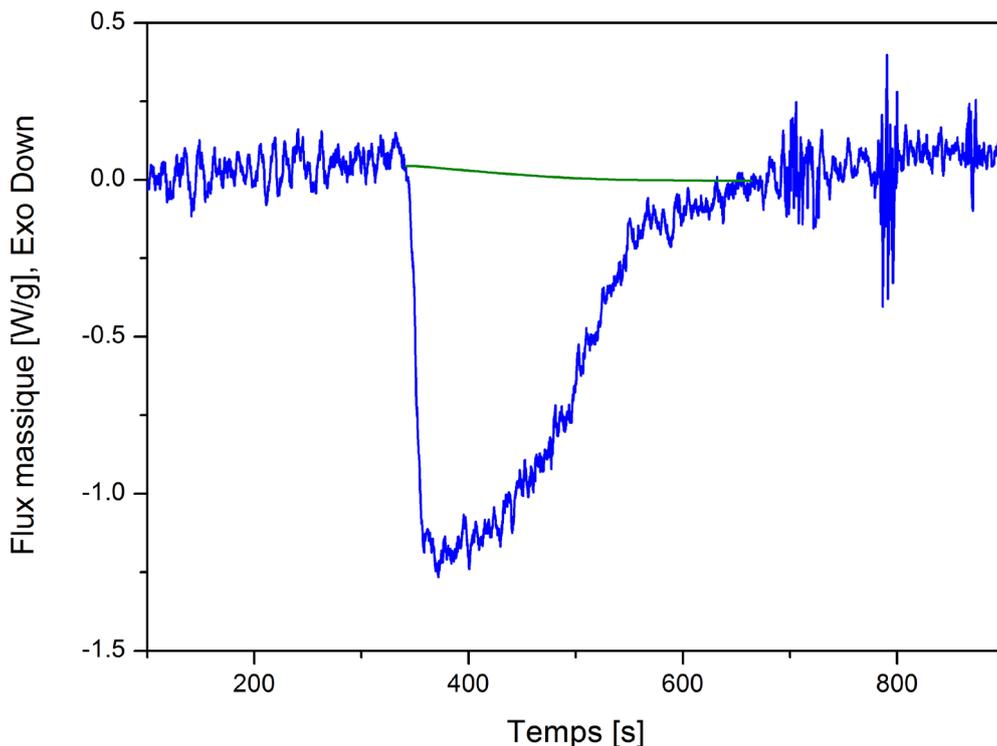


Figure IV- 26 Flux massique de cristallisation pour du PE

La Figure IV- 27 représente la comparaison de la cristallinité relative estimée par la méthode fluxmétrique avec celle calculée à partir des volumes spécifiques. Dans ce dernier cas, l'avancement de la cristallisation est obtenu à l'aide l'équation Eq IV. 8 en considérant les évolutions des volumes spécifiques de la phase amorphe  $v_a$  et de la phase semi-cristalline  $v_{sc}$  linéaires. Nous pouvons

observer une très bonne cohérence entre ces deux méthodes au début de la cristallisation. Cependant la fin de la cristallisation est moins bien décrite à cause du choix de la borne finale d'intégration. Nous pouvons donc considérer la méthode fluxmétrique comme validée dans le cas des polymères à « forte » exothermie.

$$\alpha(T) = \frac{v(T) - v_a(T)}{v_{sc}(T) - v_a(T)} \quad \text{Eq. IV.(8)}$$

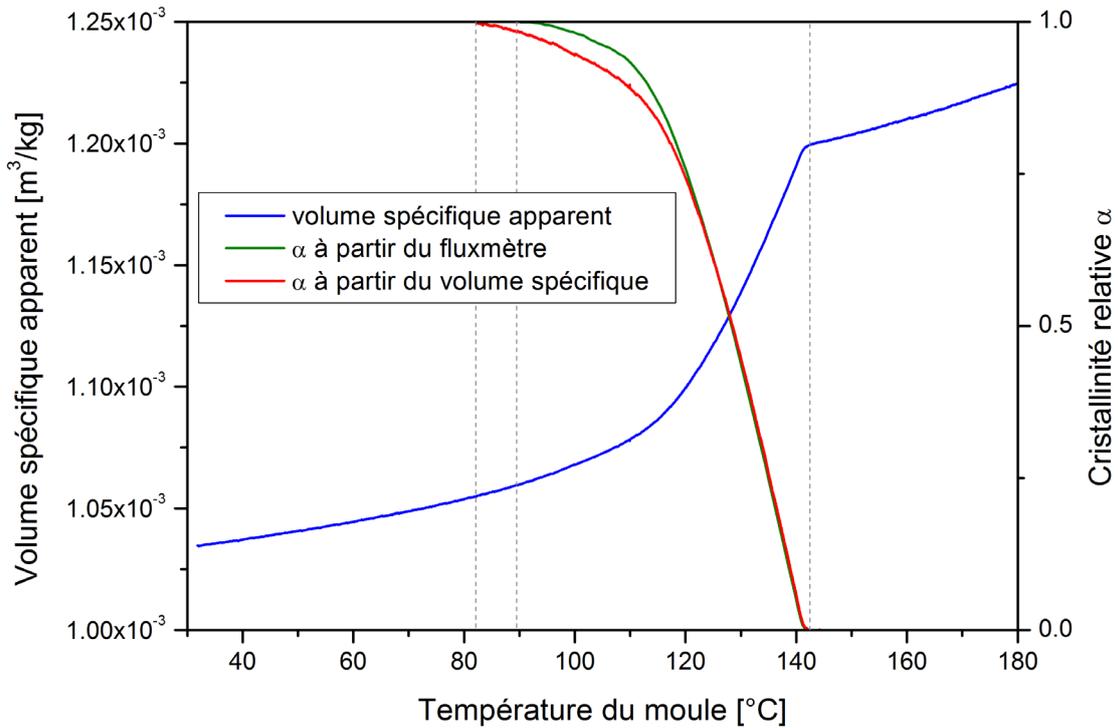


Figure IV- 27 Volume spécifique apparent d'un PE à 10K/min et 80MPa et comparaison des cristallinités relatives estimée par le fluxmètre et calculée depuis le volume spécifique

### 3.3. Applications aux mesures sur du PP HV252

Les mesures PVT du PP Hv252 à 100MPa pour différentes vitesses ont été exploitées de la même façon. Comme précédemment, le changement de pente de la cristallisation est bien encadré par les lignes verticales définies par l'évolution de la cristallinité relative obtenue par méthode fluxmétrique (Figure IV- 28).

Les enthalpies de cristallisation obtenues pour chaque vitesse de refroidissement sont rassemblées dans le Tableau IV- 3. Les résultats sont du bon ordre de grandeur pour des mesures sur du PP, excepté pour la mesure à 75K/min liée à un problème expérimental.

Tableau IV- 3 Enthalpies de cristallisation estimées par méthode fluxmétrique pour du PP à 100MPa

Cooling rate [K/min]	Enthalpy [J/g]
2	90.9
10	88.7
25	90.2
50	85.3
75	68.1

Les enthalpies de cristallisation peuvent donc être estimées à l'aide du fluxmètre. Cependant cette méthode devient de plus en plus imprécise avec la diminution de l'enthalpie dégagée vis-à-vis du rapport signal/bruit du capteur. Pour des polymères à faible exothermie comme le PA basse viscosité ( $\approx 32\text{J/g}$ ) ou le PEEK ( $\approx 40\text{J/g}$ ), cette mesure devient presque impossible.

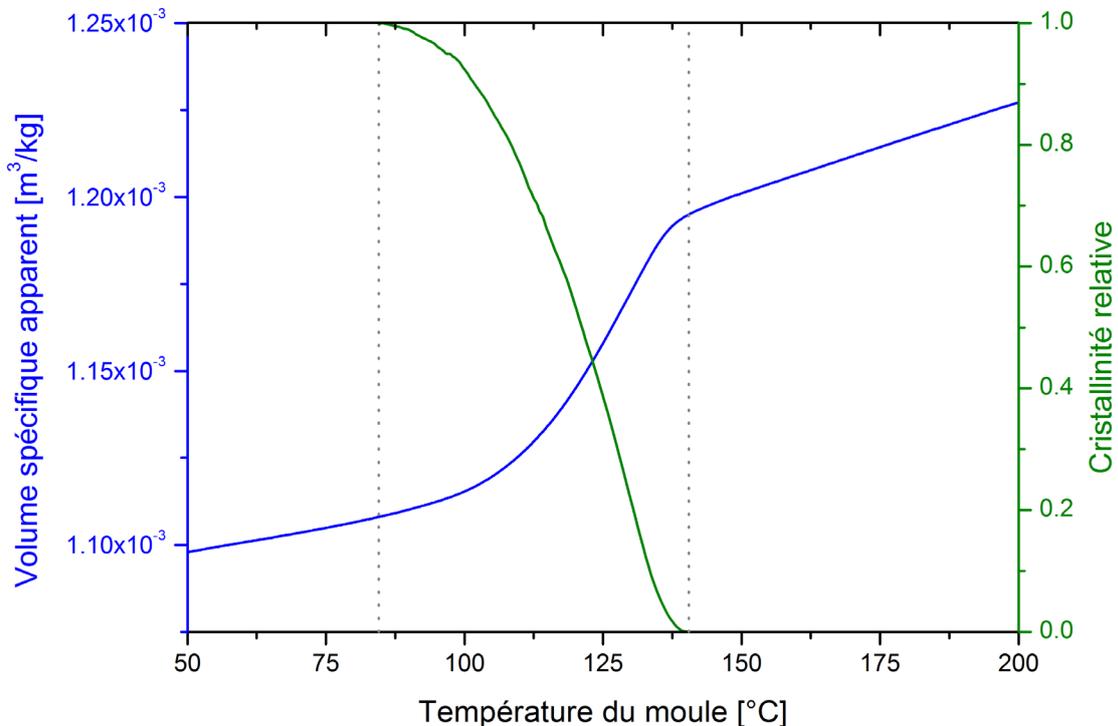


Figure IV- 28 Comparaison entre le volume spécifique apparent et la cristallinité relative estimée par le fluxmètre pour du PP à 25K/min et 100MPa

#### 4. Conclusion partielle

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons décrit le moule PVT-xT, un appareil de mesures à piston du volume spécifique, conçu pour la caractérisation des thermoplastiques hautes performances dans des conditions proches de celles rencontrées dans les procédés. Celui-ci peut atteindre des températures jusqu'à 400°C et des pressions jusqu'à 200MPa. Par ailleurs, à notre connaissance, le seul autre dispositif permettant d'atteindre ces gammes de température et de pression est le Gnomix, un dispositif PVT à fluide, à présent interdit en Europe à cause de l'utilisation de mercure. La conception thermique du moule a fait l'objet d'une attention particulière, en plaçant des céramiques pour contraindre le transfert selon le rayon de l'échantillon. Cependant à l'utilisation, certaines céramiques ont été remplacées par de l'acier pour des raisons mécaniques. Bien que les transferts restent prépondérants selon le rayon, les pertes thermiques par les pistons devront être estimées dans le modèle thermique de l'échantillon présenté dans le chapitre suivant.

Dans une deuxième partie, le protocole de mesure du volume spécifique est présenté. Celui-ci doit être réalisé à faible vitesse de refroidissement pour limiter les gradients thermiques et de cristallinité dans l'échantillon. Dans le cas contraire nous parlons plutôt de volume spécifique apparent. Dans un premier temps le dispositif a été validé à un polymère connu le PP HV252. Les mesures PVT-xT sont

en bon accord avec les résultats obtenus : pour le volume spécifique avec le PVT 100 et le Gnomix[6] et pour les températures d'onset de cristallisation sous pression avec Fulchiron *et al.*[10]. Le dispositif a ensuite été utilisé dans le cas d'un polymère technique : le PA 6-6 basse viscosité, permettant ainsi de prouver son étanchéité au polymère. Finalement le diagramme PVT du PEEK, un polymère haute performance, a été réalisé pour la première fois par un dispositif PVT à piston. Des améliorations restent à apporter au dispositif pour éliminer les artefacts à haute température causés par la dilatation différentielle moule/piston.

La troisième partie a été consacrée au fluxmètre, composé de trois thermocouples de 25 $\mu$ m, proche de la cavité moulante. Celui permet d'estimer l'enthalpie de cristallisation simultanément à la mesure du volume spécifique. Cette méthode a été validée dans le cas du PE (190 J/g), un polymère avec une plus forte exothermie, en comparant l'enthalpie avec celle mesurée par une DSC et l'évolution de la cristallinité relative apparente avec celle calculée à partir du volume spécifique. Cette méthode a ensuite été appliquée pour les essais du PP HV252 donnant des résultats cohérents avec la littérature. Cependant l'utilisation de cette méthode devient limitée lorsque l'exothermie de la cristallisation est trop faible.

## Références bibliographiques du chapitre 4

- [1] X. Tardif, "Cristallisation et transferts thermiques dans un polymère thermoplastique semi-cristallin en refroidissement rapide sous pression," Université de Nantes, 2012.
- [2] A. Millischer, D. Delaunay, and Y. Jarny, "Thermomechanical coupling in BMC injection process : characterization, modelization and experimental validation," in *Proc. of the 3rd Canadian International Conference on composites*, 2001, pp. 191–202.
- [3] N. Boyard, M. Vayer, C. Sinturel, R. Erre, and D. Delaunay, "Analysis and modeling of PVTX diagram of an unsaturated polyester resin, thermoplastic additive, and mineral fillers blend," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 88, pp. 1258–1267, 2003.
- [4] J.-F. Luyé, G. Régnier, P. Le Bot, D. Delaunay, and R. Fulchiron, "PVT Measurement Methodology for Semicrystalline Polymers to Simulate Injection-Molding Process," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 79, pp. 302–311, 2000.
- [5] J. C. Won, R. Fulchiron, A. Douillard, B. Chabert, J. Varlet, and D. Chomier, "The Crystallization Kinetics of Polyamide 66 in Non-isothermal and Isothermal Condition : effect of Nucleating Agent and Pressure," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 40, no. 9, pp. 2058–2071, 2000.
- [6] P. Le Bot, "Comportement thermique des semi-cristallins injectés. Application à la prédiction des retraits," Université de Nantes, 1998.
- [7] R. Forstner, G. W. M. Peters, and H. E. H. Meijer, "A novel dilatometer for PVT measurements of polymers at high cooling - and shear rates," *Intern. Polym. Process.*, vol. 24, no. 2, pp. 114–121, 2009.
- [8] J. H. Dymond and R. Malhotra, "The Tait equation: 100 years on," *Int. J. Thermophys.*, vol. 9, no. 6, pp. 941–951, 1988.
- [9] R. S. Spencer, G. D. Gilmore, and R. M. Wiley, "Behavior of granulated polymers under pressure," *J. Appl. Phys.*, vol. 21, no. 6, p. 527, 1950.
- [10] 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.
- [11] K. Mezghani and P. J. Phillips, "The gamma-phase of high molecular weight isotactic polypropylene : III . The equilibrium melting point and the phase diagram," *Polymer*, vol. 39, no. 16, pp. 3735–3744, 1998.
- [12] V. Petraccone, G. Guerra, C. de Rosa, and A. Tuzi, "Extrapolation to the equilibrium melting temperature for isotactic polypropylene," *Macromolecules*, vol. 18, pp. 813–814, 1985.
- [13] B. Monasse and J. M. Haudin, "Growth transition and morphology change in polypropylene," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 263, pp. 822–831, 1985.
- [14] J. Xu and S. Srinivas, "Equilibrium Melting Temperature and Undercooling Dependence of the Spherulitic Growth Rate of Isotactic Polypropylene," *Macromolecules*, vol. 31, pp. 8230–8242, 1998.

- [15] K. Yamada, M. Hikosaka, A. Toda, S. Yamazaki, and K. Tagashira, "Equilibrium Melting Temperature of Isotactic Polypropylene with High Tacticity: 1. Determination by Differential Scanning Calorimetry," *Macromolecules*, vol. 36, pp. 4790–4801, 2003.
- [16] K. Yamada, M. Hikosaka, A. Toda, S. Yamazaki, and K. Tagashira, "Equilibrium Melting Temperature of Isotactic Polypropylene with High Tacticity. 2. Determination by Optical Microscopy," *Macromolecules*, vol. 36, pp. 4802–4812, 2003.
- [17] P. Zoller, T. Kehl, H. W. Starkweather Jr., and G. A. Jones, "The equation of state and heat of fusion of Poly(ether ether ketone)," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 27, no. 5, pp. 997–1007, 1989.
- [18] P. Zoller and Y. A. Fakhreddine, "Pressure-volume-temperature studies of semi-crystalline polymers," *Thermochim. Acta*, vol. 238, pp. 397–415, 1994.
- [19] R. Le Goff, "Etude et modélisation des transferts thermiques lors de la solidification de pièces injectées en polymère semi-cristallin chargé de fibres," Université de Nantes, 2006.
- [20] J. V. Beck, B. Blackwell, and C. R. S. J. Clair, *Inverse heat conduction Ill-Posed Problems*, Wiley-Inte. 1985.

# **Chapitre 5**

## Etude des transferts thermiques dans un échantillon PvT : Identification de la cinétique de cristallisation sous pression

<b><u>1. DESCRIPTION DU MODELE ET VALIDATION DE L'IDENTIFICATION DE LA CINETIQUE DE CRISTALLISATION</u></b>	<b><u>152</u></b>
<b>1.1. PROBLEME DIRECT : TRANSFERT DE CHALEUR ET CRISTALLISATION DANS UN ECHANTILLON PVT</b>	<b>152</b>
1.1.1. EQUATIONS A RESOUDRE ET DISCRETISATION	152
1.1.2. DISCRETISATION DU PROBLEME	153
1.1.3. CONVERGENCE ET ALGORITHME	155
1.1.4. VALIDATION DU MODELE NUMERIQUE	156
<b>1.2. ETUDE NUMERIQUE DE L'IDENTIFICATION DE LA CINETIQUE DE CRISTALLISATION</b>	<b>158</b>
<b><u>2. APPLICATION A LA CRISTALLISATION SOUS PRESSION DU PP HV252</u></b>	<b><u>163</u></b>
<b>2.1. ESTIMATION DES PERTES THERMIQUES</b>	<b>164</b>
<b>2.2. ESTIMATION DE LA CINETIQUE DE CRISTALLISATION SOUS PRESSION</b>	<b>166</b>
<b>2.3. EVALUATION DES PROFILS DE TEMPERATURE DANS L'ECHANTILLON</b>	<b>169</b>
<b><u>3. CONCLUSION PARTIELLE</u></b>	<b><u>171</u></b>
<b><u>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 5</u></b>	<b><u>172</u></b>

*Le dispositif PvT-xT présenté précédemment permet les mesures quasi-directes du volume spécifique et de l'enthalpie de cristallisation. Comme nous avons pu le voir, la mesure du volume spécifique sous pression doit être réalisée à basse vitesse de refroidissement pour limiter les gradients thermiques dans l'échantillon. Pour des vitesses plus élevées, on parle alors de volume spécifique apparent.*

*Dans le but de rendre notre dispositif multifonctionnel, nous allons décrire dans ce chapitre une méthodologie permettant d'identifier la cinétique de cristallisation sous pression à différentes températures. Cette méthode présente aussi l'avantage d'être non-intrusive, car le critère de minimisation est basé sur le volume spécifique apparent mais requiert par contre la prise en compte précise des gradients.*

*La première partie de ce chapitre est dédiée à la description et à la validation du modèle de transfert thermique dans l'échantillon du PvT-xT. La méthode inverse permettant l'identification de la cinétique de cristallisation à partir du volume apparent est présentée dans le cas d'une expérience numérique pour validation.*

*Dans la seconde partie, cette méthode est appliquée dans le cadre d'essais expérimentaux sur du PP HV252 dont les résultats sont comparés avec la littérature. L'appréciation des profils de température dans les échantillons subissant une grande vitesse de refroidissement démontrera l'importance de la prise en compte des gradients thermiques lors de l'identification de la cinétique.*

## **1. Description du modèle et validation de l'identification de la cinétique de cristallisation**

### **1.1. Problème direct : Transfert de chaleur et cristallisation dans un échantillon PvT**

#### **1.1.1. Equations à résoudre et discrétisation**

Les transferts de chaleur dans l'échantillon cylindrique sont modélisés par l'équation de conduction de la chaleur en tenant compte des variations de volume et du couplage avec un modèle de cristallisation. Le transfert est considéré 1D selon le rayon de l'échantillon. Toutefois, comme mentionné dans le chapitre précédent, les éléments en céramique au bout des pistons ont été retirés, engendrant ainsi des pertes thermiques selon la direction longitudinale. Celles-ci sont modélisées par un coefficient effectif de pertes  $h_{pertes}$  qui sera estimé par méthode inverse. Le contact imparfait avec le moule est pris en compte par une résistance thermique de contact. A l'instant initial, le champ de température est considéré uniforme et connu.

La cristallisation est modélisée par la forme différentielle de Nakamura [1]. Suite aux essais DSC, l'exposant d'Avrami a été fixé à 3, correspondant à une germination instantanée et à une croissance sphérolitique. La fonction cinétique  $K_{Nak}(T)$  sous pression sera estimée par méthode inverse.

$$\begin{aligned}
 (\rho \cdot C_p)(P, T, \alpha) \frac{\partial T}{\partial t} &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ \lambda(T, \alpha) \cdot r \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right] + \rho(P, T, \alpha) \cdot \Delta H \frac{\partial \alpha}{\partial t} \\
 r &\in ]0, R[ \text{ et } t \in ]0, t_f] \\
 \frac{\partial \alpha}{\partial t} &= n \cdot K_{Nak}(P, T) \cdot [1 - \alpha] \cdot [-\ln(1 - \alpha)]^{\frac{n-1}{n}}, \quad r \in ]0, R[ \text{ et } t \in ]0, t_f] \\
 -\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R} &= \frac{T_m - T}{R t c}, \quad t \in ]0, t_f] \\
 -\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=0} &= 0, \quad t \in ]0, t_f] \\
 \phi_{pertes} &= h_{pertes}(t) S(r) (T_{pertes} - T), \quad r \in ]0, R[ \text{ et } t \in ]0, t_f] \\
 T(r, t = 0) &= T_{ini}, \quad r \in ]0, R[
 \end{aligned}
 \tag{Eq. (V.1)}$$

### 1.1.2. Discrétisation du problème

Le système formé par le système d'équation Eq.(V.1) est résolu par la méthode des volumes finis avec un schéma numérique implicite. Pour cela, le domaine spatial est discrétisé par un schéma 2D axisymétrique à frontières mobiles présenté sur la Figure V- 1 pour trois mailles. Le domaine comporte  $N_x + 1$  mailles dont les nœuds sont centrés hormis pour les deux demi-mailles aux extrémités où le nœud est positionné à la frontière extérieure.

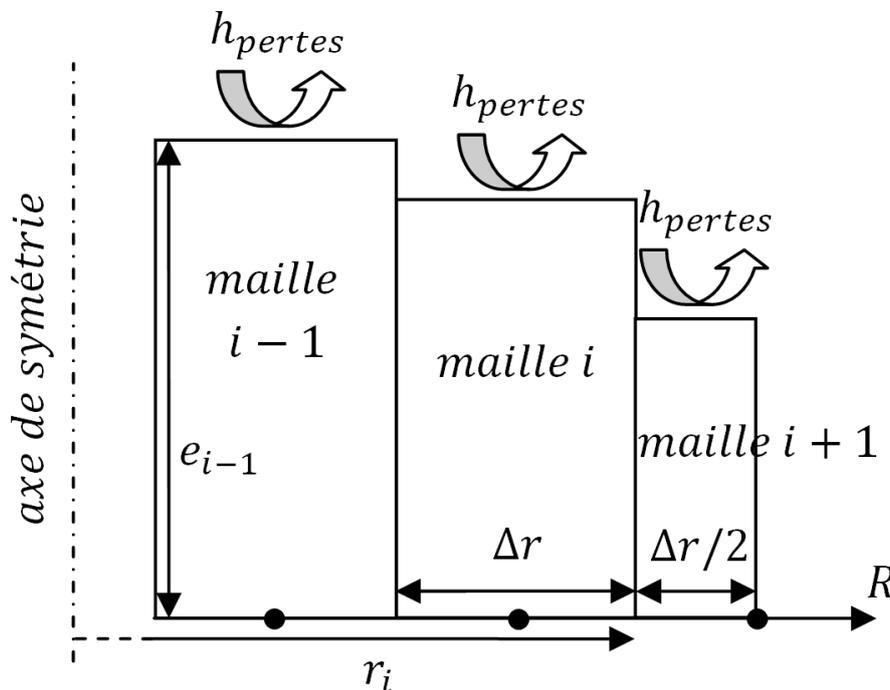


Figure V- 1 Discrétisation spatiale

Un bilan de flux est réalisé sur chaque maille isotherme de volume  $V_i$ . La variation d'énergie d'une maille correspond aux échanges avec les mailles voisines, aux pertes par les extrémités et à l'exothermie de la cristallisation.

$$\begin{aligned}
 dm_i^{k+1} Cp_i^{k+1} \frac{\Delta T_i^{k,k+1}}{\Delta t} &= \Phi_{i,i-1}^{k+1} + \Phi_{i,i+1}^{k+1} + h_{\text{pertes}}^{k+1} S_{\text{toire}_i} (T_{\text{pertes}}^{k+1} - T_i^{k+1}) + dm_i^{k+1} \Delta H \frac{\Delta \alpha_i^{k,k+1}}{\Delta t} \quad \text{Eq. (V.2)} \\
 &\text{avec } S_{\text{toire}_i} = \pi(r_i^2 - r_{i-1}^2)
 \end{aligned}$$

Le volume spécifique varie avec la température et le retrait de cristallisation. Nous supposons que la variation de volume se fait selon l'épaisseur de l'échantillon. Pour cela, la variation de la hauteur de la maille  $e_i$  est donnée Eq (V.3) entre les temps  $t^k$  et  $t^{k+1}$ , en considérant la masse et le rayon de chaque maille constants pour chaque volume  $V_i$ .

$$e_i^{k+1} = \frac{e_i^k \rho_i^k}{\rho_i^{k+1}} \quad \text{Eq. (V.3)}$$

Le flux de chaleur entre la maille  $i$  et  $i + 1$  est obtenu à partir de la discrétisation de la loi de Fourier en fonction de la conductivité moyenne  $\lambda_{i,i+1}$ , de la distance entre les nœuds  $\Delta r$  et de la surface de passage du flux  $S_{i,i+1}$ .

$$\begin{aligned}
 \phi_{i,i+1}^{k+1} &= -\lambda_{i,i+1}^{k+1} S_{i,i+1}^{k+1} \frac{\partial T_i^{k,k+1}}{\partial r} = \frac{\lambda_{i,i+1}^{k+1} S_{i,i+1}^{k+1} (T_{i+1}^{k+1} - T_i^{k+1})}{\Delta r} \\
 S_{i,i+1}^{k+1} &= \min(S_i^{k+1}, S_{i+1}^{k+1}) \text{ avec } S_i = 2\pi r_i e_i \quad \text{Eq.(V.4)} \\
 \lambda_{i,i+1}^{k+1} &= \frac{\lambda_{i+1}^{k+1} + \lambda_i^{k+1}}{2}
 \end{aligned}$$

Pour les mailles centrales ( $i \in [2, N_x]$ ), le bilan du flux est discrétisé temporellement par un schéma implicite pour arriver à la formule suivante:

$$\begin{aligned}
 dm_i^{k+1} Cp_i^{k+1} \frac{T_i^{k+1} - T_i^k}{\Delta t} &= \frac{\lambda_{i,i-1}^{k+1} S_{i,i-1}^{k+1} (T_{i-1}^{k+1} - T_i^{k+1})}{\Delta r} + \frac{\lambda_{i,i+1}^{k+1} S_{i,i+1}^{k+1} (T_{i+1}^{k+1} - T_i^{k+1})}{\Delta r} \\
 &+ h_{\text{pertes}}^{k+1} S_{\text{toire}_i} (T_{\text{pertes}}^{k+1} - T_i^{k+1}) + dm_i^{k+1} \Delta H \frac{\Delta \alpha_i^{k,k+1}}{\Delta t} \quad \text{Eq. (V.5)}
 \end{aligned}$$

L'équation est ordonnée de façon que les termes à l'instant  $t^k$  soient à gauche et que ceux à  $t^{k+1}$  soient à droite.

$$\begin{aligned}
 T_i^k &= \frac{\Delta t}{dm_i^{k+1} Cp_i^{k+1}} \left[ -\frac{\lambda_{i,i-1}^{k+1} S_{i,i-1}^{k+1}}{\Delta r} T_{i-1}^{k+1} \right. \\
 &+ \left( \frac{dm_i^{k+1} Cp_i^{k+1}}{\Delta t} + \frac{\lambda_{i,i-1}^{k+1} S_{i,i-1}^{k+1}}{\Delta r} + \frac{\lambda_{i,i+1}^{k+1} S_{i,i+1}^{k+1}}{\Delta r} + h_{\text{pertes}}^{k+1} S_{\text{toire}_i} \right) T_i^{k+1} \\
 &\left. - \frac{\lambda_{i,i+1}^{k+1} S_{i,i+1}^{k+1}}{\Delta r} T_{i+1}^{k+1} \right] \\
 &- \frac{\Delta t \Delta H \Delta \alpha_i^{k,k+1}}{Cp_i^{k+1} \Delta t} - h_{\text{pertes}}^{k+1} S_{\text{toire}_i} T_{\text{pertes}}^{k+1} \frac{\Delta t}{dm_i^{k+1} Cp_i^{k+1}} \quad \text{Eq. (V.6)}
 \end{aligned}$$

De la même façon, nous arrivons à l'équation suivante pour la première maille avec la condition de symétrie:

$$\begin{aligned}
 T_1^k = & \frac{\Delta t}{dm_1^{k+1} Cp_1^{k+1}} \left[ \left( \frac{dm_1^{k+1} Cp_1^{k+1}}{\Delta t} + \frac{\lambda_{1,2}^{k+1} S_{1,2}^{k+1}}{\Delta r} + h_{\text{pertes}}^{k+1} S_{\text{store}_1} \right) T_1^{k+1} \right. \\
 & \left. - \frac{\lambda_{1,2}^{k+1} S_{1,2}^{k+1}}{\Delta r} T_2^{k+1} \right] \\
 & - \frac{\Delta t}{dm_1^{k+1} Cp_1^{k+1}} \left[ dm_1^{k+1} \Delta H \frac{\Delta \alpha_1^{k,k+1}}{\Delta t} + h_{\text{pertes}}^{k+1} S_{\text{store}_1} T_{\text{pertes}}^{k+1} \right]
 \end{aligned} \tag{V.7}$$

La maille  $N_x + 1$  est de la forme suivante avec la condition de troisième espèce pour tenir compte du contact imparfait :

$$\begin{aligned}
 T_{N_x+1}^k = & \frac{\Delta t}{dm_{N_x+1}^{k+1} Cp_{N_x+1}^{k+1}} \left[ - \frac{\lambda_{iN_x+1, N_x}^{k+1} S_{N_x+1, N_x}^{k+1}}{\Delta r} T_{N_x}^{k+1} \right. \\
 & + \left( \frac{dm_{N_x+1}^{k+1} Cp_{N_x+1}^{k+1}}{\Delta t} + \frac{\lambda_{iN_x+1, N_x}^{k+1} S_{N_x+1, N_x}^{k+1}}{\Delta r} + \frac{S_{N_x+1}^{k+1}}{R_{tc}} \right. \\
 & \left. \left. + h_{\text{pertes}}^{k+1} S_{\text{store}_{N_x+1}} \right) T_{N_x+1}^{k+1} \right] \\
 & - \frac{\Delta t}{dm_{N_x+1}^{k+1} Cp_{N_x+1}^{k+1}} \left[ \frac{S_{N_x+1}^{k+1}}{R_{tc}} T_{\text{ext}}^{k+1} + dm_{N_x+1}^{k+1} \Delta H \frac{\Delta \alpha_{N_x+1}^{k,k+1}}{\Delta t} + h_{\text{pertes}}^{k+1} S_{\text{store}_{N_x+1}} \right]
 \end{aligned} \tag{V.8}$$

Le système peut alors être écrit sous forme matricielle dans laquelle  $A$  est une matrice tridiagonale contenant les termes de conduction et  $B$  un vecteur rassemblant les conditions à la limite et le terme source lié à la cristallisation.

$$T^k = A^{k+1} * T^{k+1} - B^{k+1} \tag{V.9}$$

Le schéma numérique implicite impose la résolution du système linéaire ci-dessus pour déterminer la température à l'instant  $k + 1$  ;

### 1.1.3. Convergence et algorithme

La non-linéarité entraînée par la dépendance des propriétés thermophysiques à la température et à la cristallinité relative ainsi que le couplage avec la cristallisation impose une procédure itérative à chaque pas de temps pour converger. L'algorithme de résolution est présenté sur la Figure V- 2. Deux critères sont utilisés pour vérifier la convergence du problème. Le premier est homogène à une énergie et le second est relatif à l'avancement de la cristallisation.

$$\left\| [dm(r)C_p(T(r))T(r)]_{it}^{k+1} - [dm(r)C_p(T(r))T(r)]_{it-1}^{k+1} \right\| \leq \epsilon_1 \tag{V.10}$$

$$\left\| \alpha(r)_{it}^{k+1} - \alpha(r)_{it-1}^{k+1} \right\| \leq \epsilon_2 \tag{V.11}$$

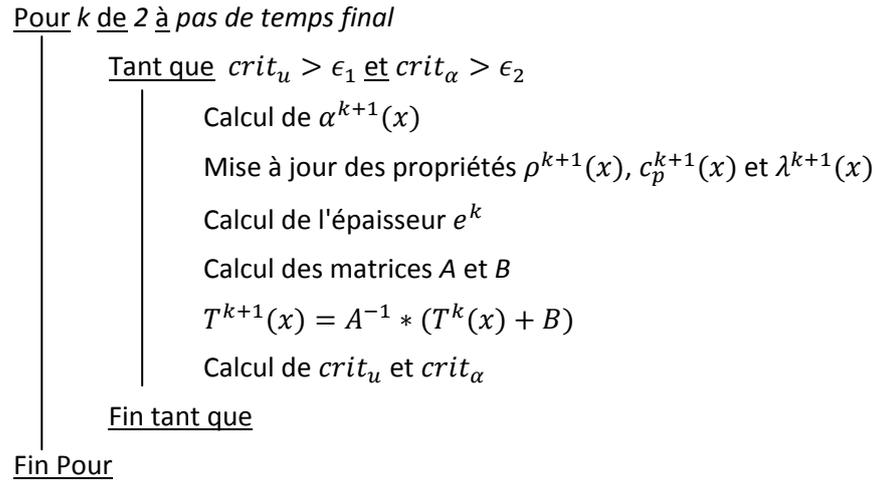


Figure V- 2 Algorithme de résolution du problème direct

### 1.1.4. Validation du modèle numérique

La validation de notre modèle en volumes finis a été faite en comparant sa solution, sans pertes thermiques par les extrémités ( $h_{pertes} = 0$ ), avec celle du logiciel commercial d'éléments finis Comsol<sup>®</sup>. Dans celui-ci, deux physiques ont été couplées fortement : un modèle de transfert de chaleur et un modèle de résolution d'équation aux dérivées partielles pour estimer la cinétique de cristallisation. Dans les deux cas, le pas le temps a été fixé à 0,05s et la taille d'une maille à  $8.10^{-6}$ m.

Ces méthodes ont été comparées dans le cas du refroidissement d'un échantillon cylindrique de 0,5g et de 4mm de diamètre sous 20MPa. Le moule est refroidi de 225°C à 20K/min et le contact thermique avec le polymère représenté par une résistance de  $5.10^{-4}$  m<sup>2</sup>K/W [2].

Le polymère est du polypropylène dont l'enthalpie de cristallisation est de 90J/g. Sa conductivité est prise dépendante de l'état de la matière, mais constante avec la température à un état donné. Sa capacité thermique massique est issue de la thèse de Le Goff[3] et son volume spécifique est calculé à partir du modèle linéaire de Luyé[4].

$$\lambda [W.m^{-1}.K^{-1}] = 0,25 * \alpha + 0,175 * (1 - \alpha) \quad \text{Eq. (V.12)}$$

$$c_p [J.kg^{-1}.K^{-1}] = \alpha * c_{p_{sc}} + (1 - \alpha) * c_{p_a} \quad \text{Eq. (V.13)}$$

Avec  $c_{p_a} = 3,10 * T[°C] + 2124$  et  $c_{p_{sc}} = 10,68 * T[°C] + 1451$

$$\begin{aligned} v_a &= A_1(P) + A_2(P)T \\ v_{sc} &= A_3(P) + A_4(P)T \end{aligned} \quad \text{Eq. (V.14)}$$

Tableau V- 1 Coefficients du modèle linéaire de Luyé [4].

P [MPa]	40	60	80	120
A1 [m <sup>3</sup> /g]	1.126E-03	1.131E-03	1.112E-03	1.099E-03
A2 [m <sup>3</sup> /(g.°C)]	6.237E-07	5.575E-07	5.107E-07	4.324E-07
A3 [m <sup>3</sup> /g]	1.071E-03	/	1.065E-03	1.059E-03
A4 [m <sup>3</sup> /(g.°C)]	4.071E-07	/	3.066E-07	2.459E-07

Le coefficient cinétique de Nakamura pour l'étude numérique a été calculé à partir de l'expression de Hoffman-Lauritzen dont les coefficients sont donnés dans le Tableau V- 2. La cristallisation est considérée sphérolitique (3D) avec une nucléation instantanée impliquant un exposant  $n$  d'Avrami égal à 3 .La dépendance à la pression de la température de fusion thermodynamique est donnée par le polynôme d'ordre 2 donné par Fulchiron [5].

$$K_{Nak}(T) = \left[ \frac{4}{3} \pi N_0(T) \left[ G_0 \exp\left(-\frac{U^*}{R(T - T_\infty)}\right) \exp\left(-\frac{K_g}{T(T_f^0(P) - T)}\right) \right]^3 \right]^{1/3} \quad \text{Eq. (V.15)}$$

$$N_0 = \exp(a(T_f^0(P) - T) + b) \quad \text{Eq. (V.16)}$$

$$T_f^0(P) = T_{f,atm}^0 + 2.87 \cdot 10^{-7} \cdot P + 2.08 \cdot 10^{-18} \cdot P^2 \quad \text{Eq. (V.17)}$$

Tableau V- 2 Coefficients de l'expression d'Hoffman-Lauritzen du PP[6]

Coefficients de G		Coefficients de N0	
$U^*$	6270 J/mol	$a$	0.156 K <sup>-1</sup>
$T_\infty$	(Tg-30) °C	$b$	15.1
$G_0$	282.87 m/s		
$K_g$	5.5e5 K <sup>-2</sup>		

La comparaison du modèle numérique en volumes finis développé avec le code d'éléments finis est présentée pour l'évolution de la température sur la Figure V- 3 et pour la cristallinité relative sur la Figure V- 4. Dans les deux cas, les résultats des deux méthodes sont superposés avec des résidus inférieurs à 0.7°C à la fin de la cristallisation et de 0,02 sur la cristallinité relative. Nous pouvons donc considérer le modèle direct comme validé. L'avantage de notre code est de pouvoir reconstruire directement le volume qui va nous servir de paramètre à minimiser pour les méthodes inverses d'identification qui vont suivre dans ce chapitre.

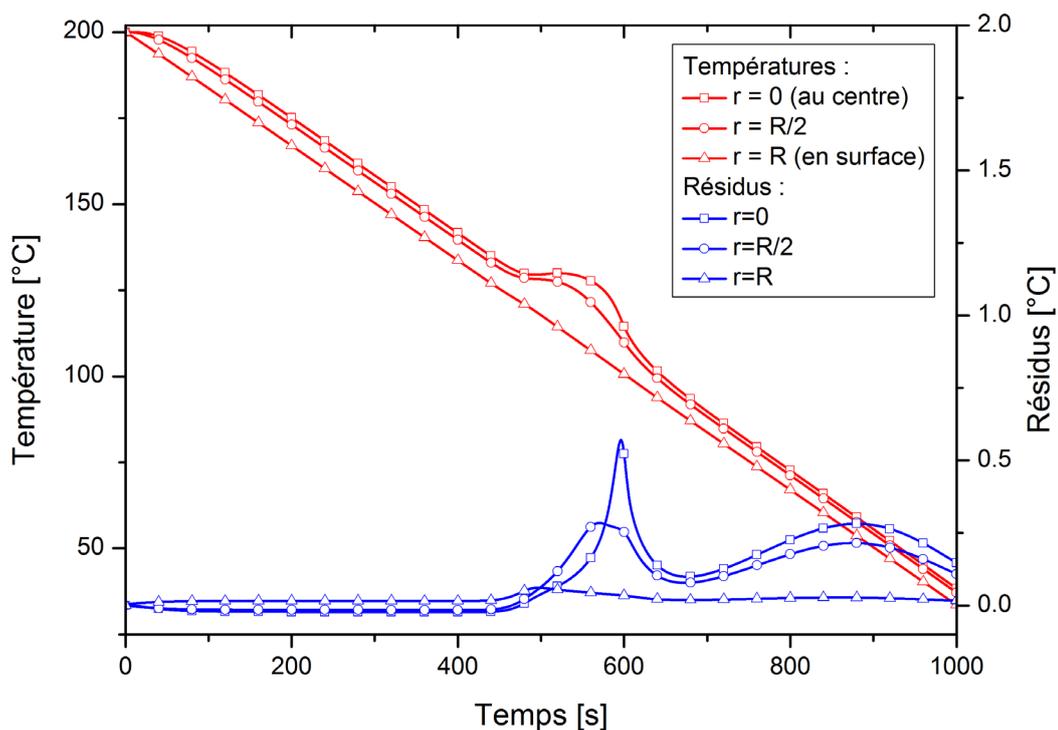


Figure V- 3 Comparaison des températures entre les modèles en volumes finis et éléments finis

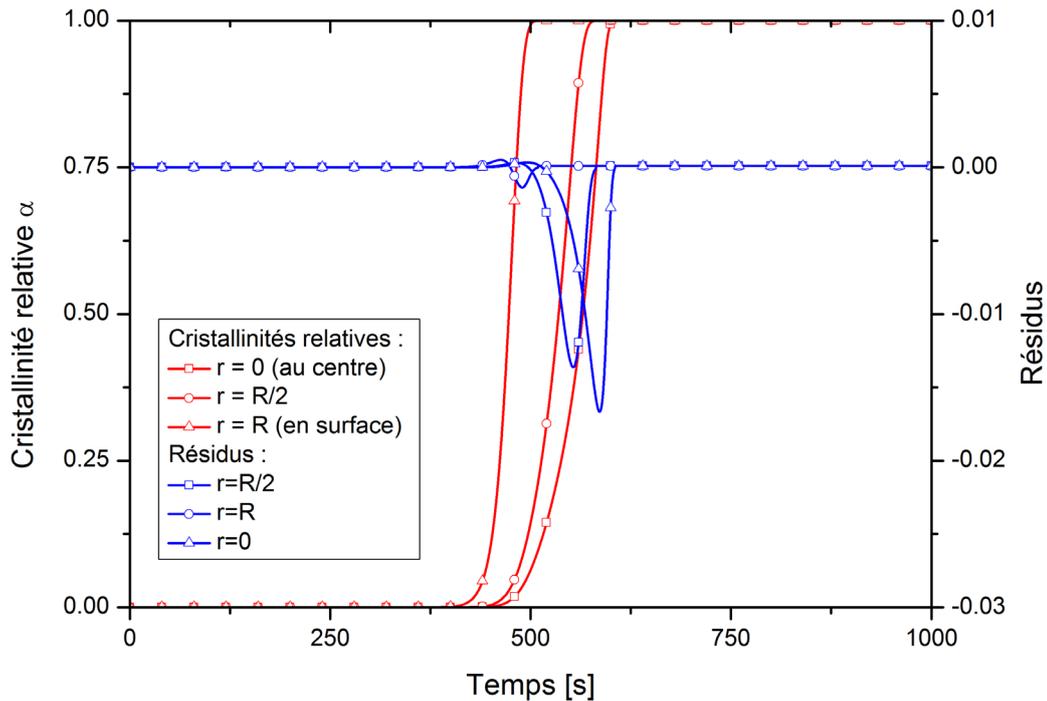


Figure V- 4 Comparaison des cristallinités relatives entre les modèles en volumes finis et éléments finis

## 1.2. Etude numérique de l'identification de la cinétique de cristallisation

La cinétique de cristallisation est identifiée en tenant compte des gradients thermiques dans l'échantillon à partir de la variation du volume. Dans un premier temps, nous allons valider la méthodologie à partir d'un essai numérique. Pour cela, un échantillon de 0,5g de PP, dont les propriétés sont données dans le paragraphe 1.1.4, est refroidi à 100K/min depuis 200°C jusqu'à un plateau isotherme de 25°C. La température du moule imposée et le volume apparent issus de la résolution du problème direct seront utilisés pour la validation de la méthode inverse (Figure V- 5).

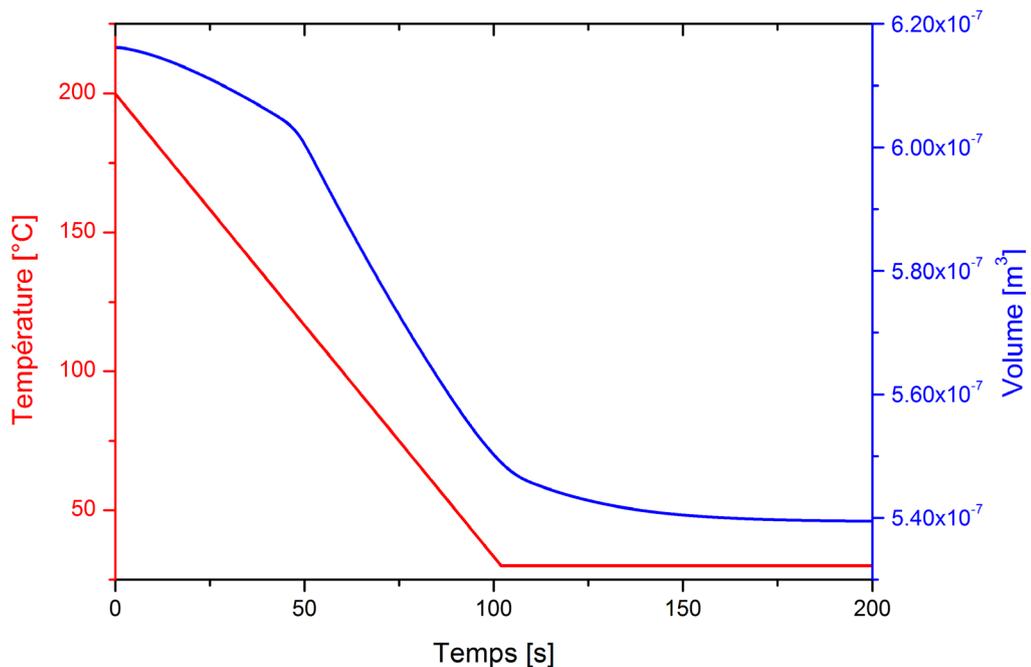


Figure V- 5 Condition à la limite et volume apparent issus du modèle direct pour l'expérience numérique d'identification de la cinétique de cristallisation

La fonction cinétique de Nakamura que nous cherchons à identifier est définie par un vecteur  $\overline{K_{Nak}}$  associé à un vecteur température  $\overline{T}$  à  $jp$  composantes. Entre deux valeurs  $K_{Nak_j}$  et  $K_{Nak_{j+1}}$  la fonction est approximée par un spline d'Hermite cubique.

$$\overline{K_{Nak}} = [K_{Nak_1} \cdots K_{Nak_j} \cdots K_{Nak_{jp}}] \quad \text{Eq. (V.18)}$$

$$\overline{T} = [T_1 \cdots T_j \cdots T_{jp}] \quad \text{Eq. (V.19)}$$

Le critère de minimisation  $J_{Nak}$  est basé sur la différence des moindres carrés entre le volume expérimental et celui calculé à partir des paramètres  $\overline{K_{Nak}}$ .

$$J_{Nak} = \frac{1}{t_f} \int_0^{t_f} (V_{exp}(t) - V'(t, \overline{K_{Nak}}))^2 dt \quad \text{Eq. (V.20)}$$

Tout d'abord, il est nécessaire d'effectuer une analyse de sensibilité pour vérifier si l'identification est possible. Ensuite, celle-ci permet de choisir le jeu de paramètres identifiables. Cependant il est clair que cette analyse requiert la connaissance préalable de la gamme d'identification. Lorsque le problème est non-linéaire, il est plus simple d'utiliser une dérivée numérique pour obtenir les sensibilités.  $X_{K_{Nak_i}}$  représente la sensibilité du volume  $V$  par rapport au paramètre  $K_{Nak_i}$ . Aussi la sensibilité réduite  $X_{K_{Nak_i}}^*$  est utilisée pour comparer les sensibilités de paramètres d'ordres de grandeurs différents.

$$X_{K_{Nak_i}} = \lim_{\delta K_{Nak} \rightarrow 0} \frac{V(K_{Nak_i} + \delta K_{Nak_i}) - V(K_{Nak_i})}{\delta K_{Nak}} \quad \text{Eq. (V.21)}$$

$$X_{K_{Nak_i}}^* = K_{Nak_i} * X_{K_{Nak_i}} \quad \text{Eq. (V.22)}$$

Les sensibilités réduites sont présentées sur la Figure V- 6. Les trois paramètres, choisis dans la gamme des températures de cristallisation, sont rapidement sensibles à la variation de volume induite par le retrait de cristallisation. La sensibilité du paramètre  $K_{Nak}$  à 135°C reste importante jusqu'à la fin de la cristallisation compte tenu de l'élévation de température liée à l'exothermie.

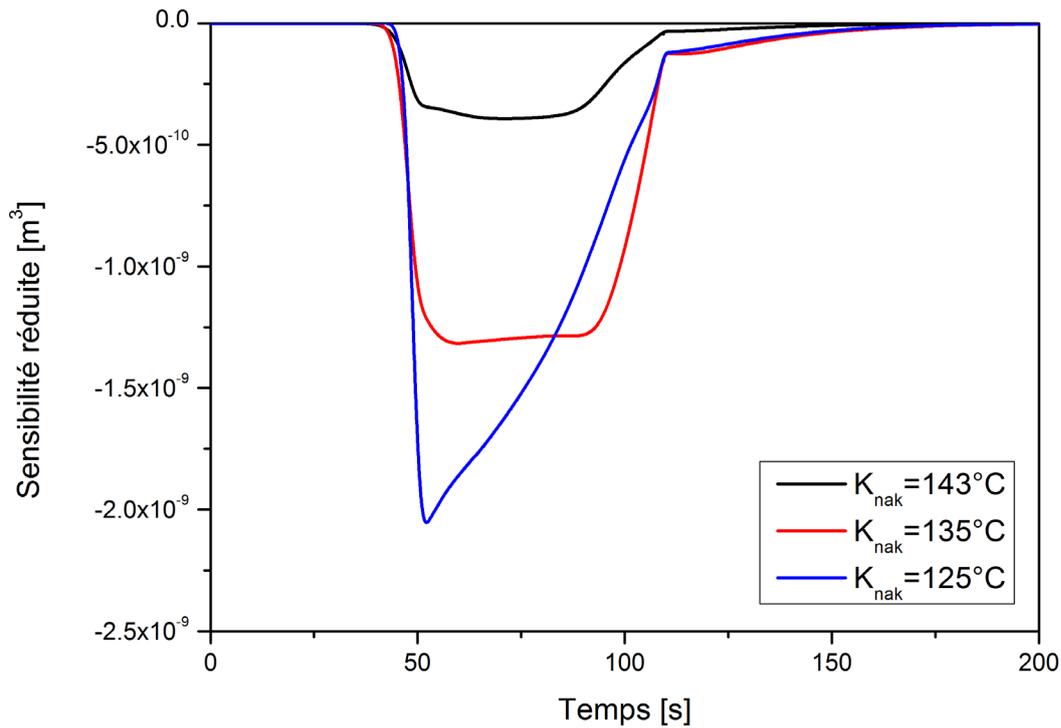


Figure V- 6 Sensibilité réduite du volume à la cristallisation

La matrice de corrélation (Eq.(V.23)) permet de connaître le lien entre les paramètres et l'influence du bruit de mesure sur ceux-ci. Une valeur de 1 indique que les paramètres sont totalement corrélés et qu'une erreur sur l'un des paramètres est reportée sur l'autre. A l'inverse une valeur de 0 indique que les paramètres sont indépendants.

$$C(K_{Nak_i}, K_{Nak_j}) = \frac{Cov(i, j)}{\sqrt{Cov(i, i) * Cov(j, j)}} \quad \text{Eq. (V.23)}$$

La matrice de covariance est calculée à partir du bruit de mesure  $\varepsilon$ . Dans notre cas, le bruit du capteur de déplacement LVDT est de  $1\mu\text{m}$  que nous rapportons à un volume pour un échantillon de 4mm de rayon.

$$Cov(K_{Nak}) = \varepsilon^2 (X_{K_{Nak}}^{*t} * X_{K_{Nak}}^*)^{-1} \quad \text{Eq. (V.24)}$$

La matrice de corrélation (Eq. (V.25)) montre que les paramètres sont assez fortement corrélés, particulièrement entre les coefficients à 143 et 135°C. La corrélation entre les paramètres devient cependant plus faible pour des températures plus éloignées. Cela indique, à priori, que l'on ne peut estimer que deux paramètres  $K_{Nak}$  à 125°C et 143°C.

$$C_{K_{Nak}} = \begin{pmatrix} 143^\circ\text{C} & 135^\circ\text{C} & 125^\circ\text{C} \\ 1 & -0.98 & 0.48 & 143^\circ\text{C} \\ & 1 & -0.63 & 135^\circ\text{C} \\ & & 1 & 125^\circ\text{C} \end{pmatrix} \quad \text{Eq. (V.25)}$$

L'erreur sur l'identification de chaque paramètre est calculée à partir du bruit et des sensibilités par la formule suivante :

$$re(K_{Nak}) = \frac{\varepsilon}{K_{Nak}} \sqrt{\text{diag} \left[ \left( X_{K_{Nak_i}}^t * X_{K_{Nak_i}} \right)^{-1} \right]} \quad \text{Eq. (V.26)}$$

La méthode inverse que nous utiliserons est la méthode du gradient conjugué dont l'algorithme est présenté sur la Figure V- 7. Elle permet d'identifier le vecteur paramètre à partir du calcul d'une direction de descente  $w$  obtenue à partir du gradient de la fonctionnelle  $\nabla J$ . La profondeur de descente  $p$  est optimisée par la méthode du simplex de la fonction « *fminsearch* » de la bibliothèque Matlab<sup>®</sup>[7], pouvant être remplacée par la fonction « *fminbnd* »[8] pour contraindre la solution. La fonction  $J_{Nak}$  est alors minimisée à chaque itération.

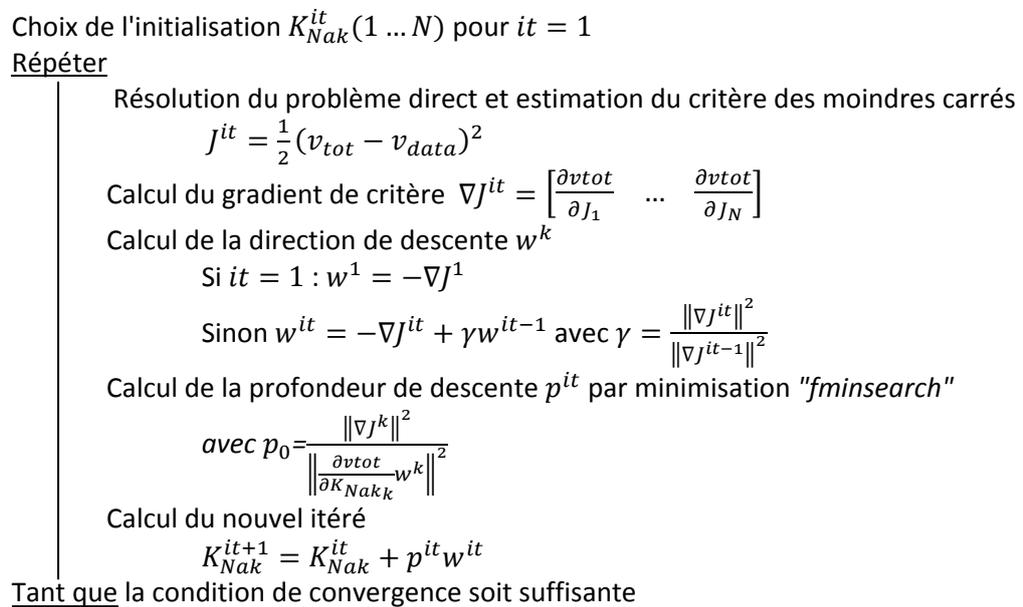


Figure V- 7 Algorithme de résolution du gradient conjugué

Après minimisation de la fonctionnelle, la reconstruction du volume estimé à partir des paramètres cinétiques identifiés est superposée avec le volume issu de l'expérience numérique (Figure V- 8). Les résidus relatifs sont faibles et ne dépassent pas 0.015%, montrant que la méthode a convergé. Cela valide la faisabilité de cette approche qui a le mérite de ne pas être intrusive.

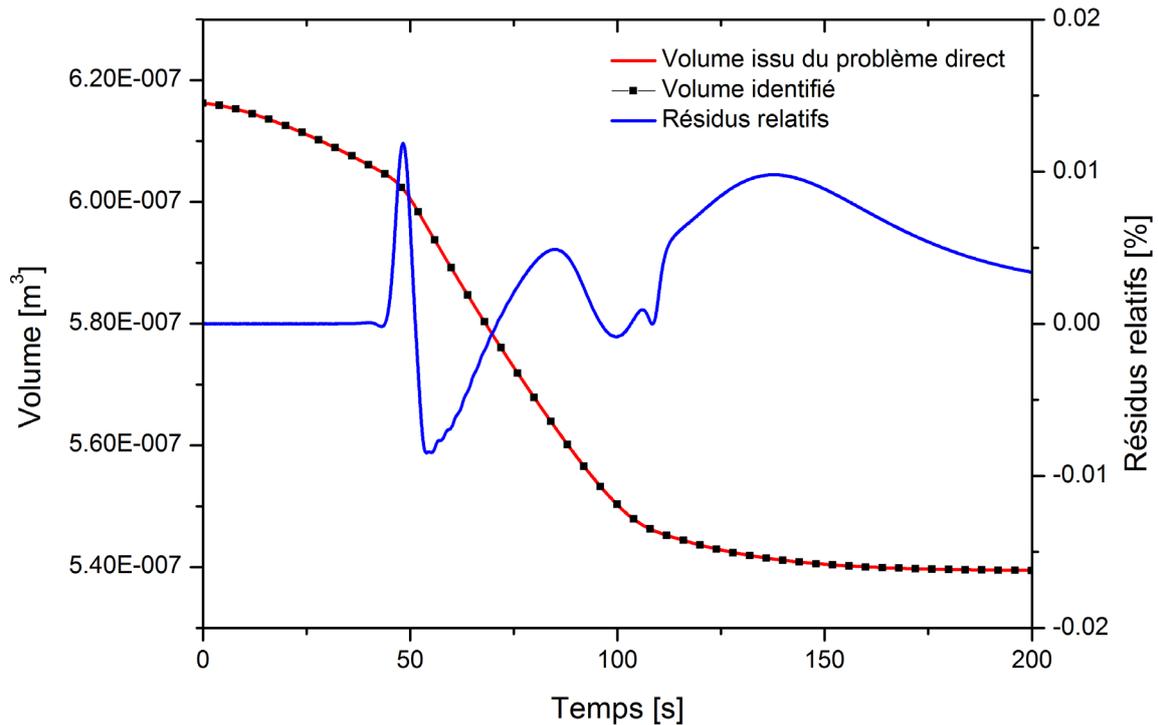


Figure V- 8 Comparaison du volume issu du problème direct et du volume calculé après identification

La Figure V- 9 présente les coefficients cinétiques de Nakamura identifiés à partir du volume en comparaison avec la valeur imposée pour l'expérience numérique dans le problème direct et le vecteur initial. Les points identifiés sont en bon accord avec les valeurs imposées. Les erreurs d'inversion sont faibles à cause du faible bruit de mesure. En effet, le capteur LVDT possède un bruit de  $1\mu\text{m}$  correspondant à un bruit sur le volume de  $5.10^{-11}\text{m}^3$ . Or ce bruit est très faible devant la variation de volume ( $7.7.10^{-8}\text{m}^3$ ) de l'échantillon sur l'ensemble de l'expérience.

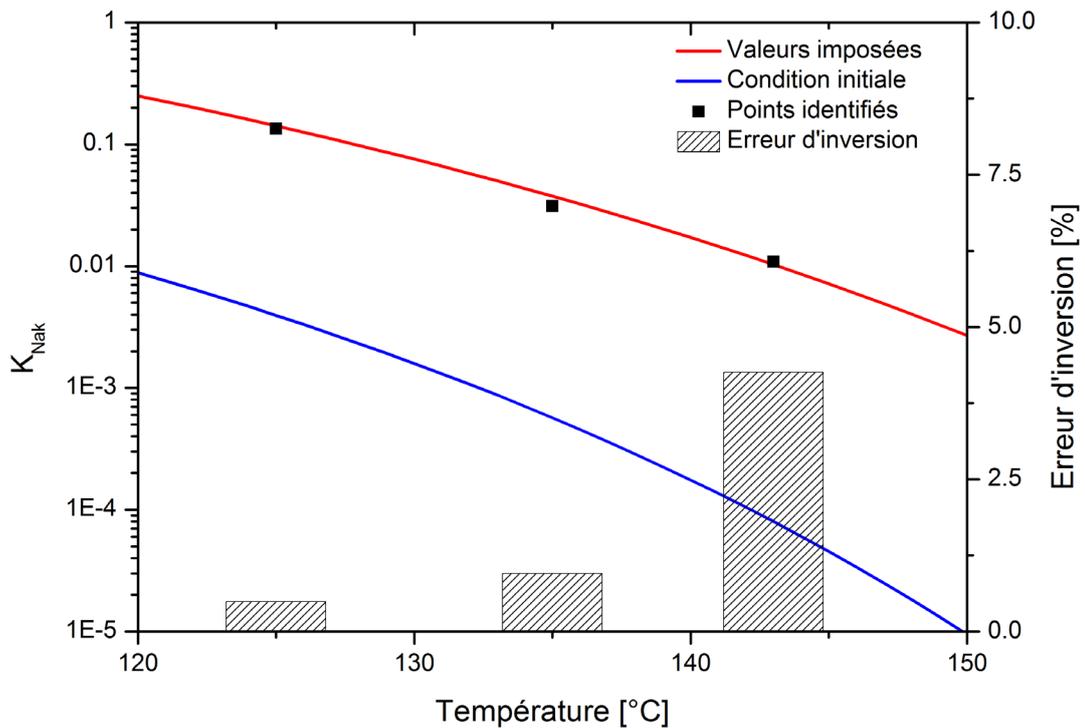


Figure V- 9 Paramètres cinétiques identifiés et erreurs d'identification associées

Finalement il est possible de présenter le champ de température et l'évolution de la cristallinité relative issus de la résolution du problème (Figure V- 10). Cela met en évidence les gradients thermique et de cristallinité relative au sein de l'échantillon. La différence de température entre le moule et la surface du polymère est liée à la résistance thermique de contact, imposée à la valeur de  $5.10^{-4}m^2.K/W$ .

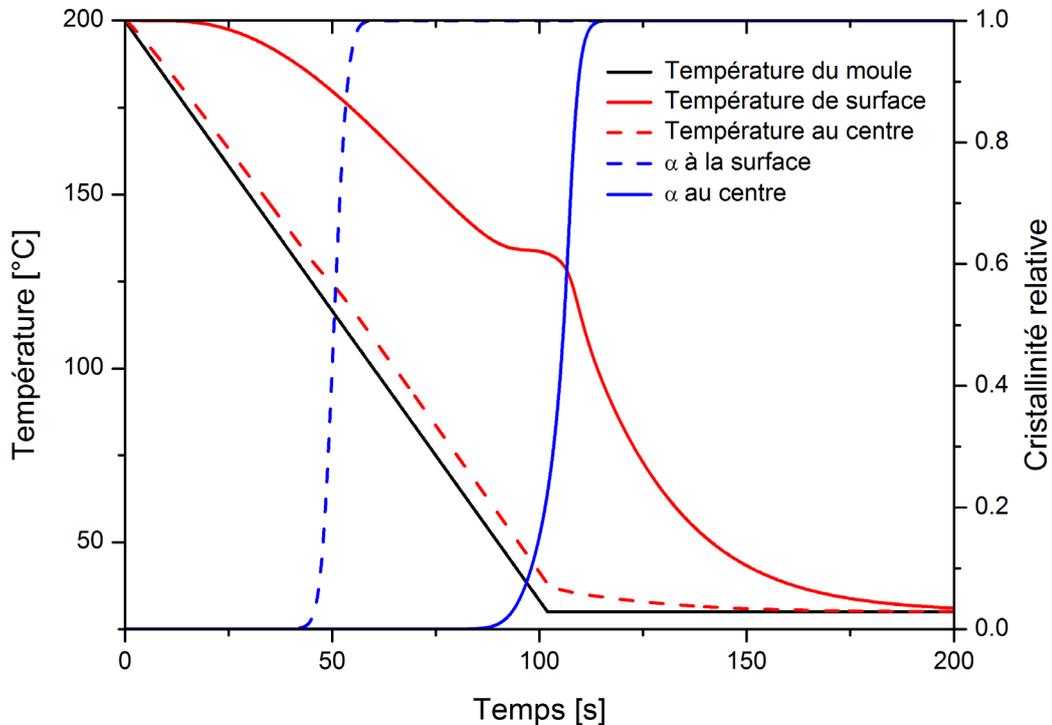


Figure V- 10 Champs de température et de cristallinité relative

## 2. Application à la cristallisation sous pression du PP HV252

Dans le chapitre précédent, nous avons mesuré dans le cas du PP VH252 le volume spécifique à 2K/min et les volumes spécifiques apparents pour différentes vitesses de refroidissement à une pression imposée de 100MPa (Figure IV-18). Ceux-ci forment un faisceau de courbes s'expliquant par deux phénomènes couplés : le gradient thermique et le gradient de cristallinité relative dans l'échantillon.

A présent, nous allons identifier la fonction cinétique de Nakamura, en tenant compte des gradients thermiques, à partir de la mesure du volume spécifique. Cependant durant les essais, certaines céramiques isolantes ont été retirées (voir chapitre IV), ce qui entraîne des pertes thermiques plus importante par les extrémités de l'échantillon. Nous allons donc chercher à les identifier dans un premier temps lorsque le polymère est à l'état fondu.

## 2.1. Estimation des pertes thermiques

$$\begin{aligned}
 (\rho \cdot C_p)(P, T, \alpha) \frac{\partial T}{\partial t} &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ \lambda(T, \alpha) \cdot r \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right] + \rho(P, T, \alpha) \cdot \Delta H \frac{\partial \alpha}{\partial t} \\
 r &\in ]0, R[ \text{ et } t \in ]0, t_f] \\
 -\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R} &= \frac{T_m - T}{Rtc}, \quad t \in ]0, t_f] \\
 -\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=0} &= 0, \quad t \in ]0, t_f] \\
 \phi_{pertes} &= h_{pertes}(t) S(r) (T_{pertes} - T), \quad r \in ]0, R[ \text{ et } t \in ]0, t_f] \\
 T(r, t = 0) &= T_{ini}, \quad r \in ]0, R[
 \end{aligned}
 \tag{V.27}$$

Avant de pouvoir identifier la cinétique de cristallisation, il est nécessaire de quantifier les pertes thermiques s'échappant par les extrémités supérieure et inférieure de l'échantillon cylindrique. Ne connaissant pas à ce stade, l'allure de ces pertes au cours du temps, nous les avons quantifiées en utilisant l'algorithme séquentiel de Beck, présenté dans le chapitre précédent pour le fluxmètre.

Le problème direct (système d'équations V.27) décrit ici les transferts de chaleur dans l'échantillon. Le critère à minimiser est alors construit à partir de la différence entre les volumes spécifiques apparents mesuré  $v_{exp}$  et estimé aux temps futurs  $v'$ . Comme le problème est non-linéaire, les sensibilités  $X^{k+nf}$  et les coefficients de sensibilité  $K^{k+nf}$  sont déterminés dans la boucle temporelle, comme présenté dans l'algorithme Figure V- 11.

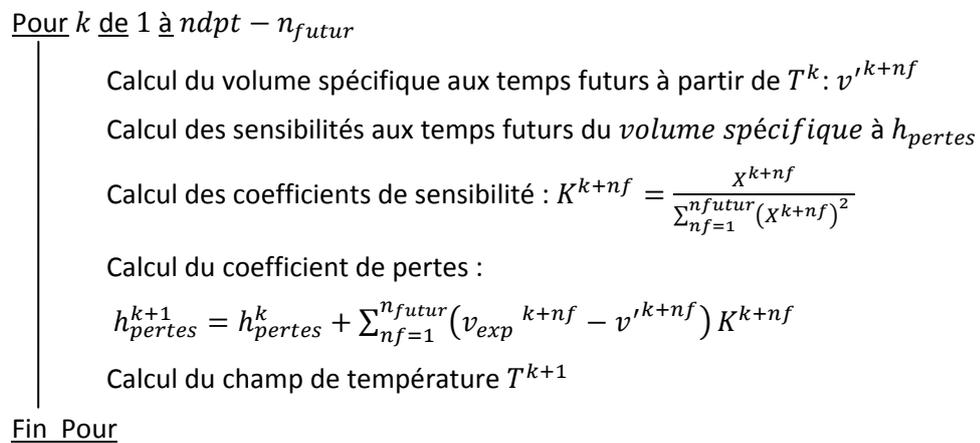


Figure V- 11 Algorithme de Beck pour l'identification du coefficient de perte thermique

Cette méthode est illustrée dans le cas du PP à l'état amorphe pour une vitesse de refroidissement de 25K/min à 100MPa. La comparaison entre les volumes spécifiques apparents identifié et mesuré est présentée sur la Figure V- 12. Le début de la mesure expérimentale (en rouge) présente un plateau dû au blocage du piston dû à la dilatation différentielle moule/piston, comme indiqué dans le chapitre précédent. Pour éviter ce phénomène, l'identification du coefficient de perte thermique sera réalisée pendant le régime thermique glissant (après 100s dans ce cas). Avant 100s, le volume spécifique apparent est calculé sans tenir compte des pertes thermiques par les extrémités de l'échantillon ( $h_{pertes} = 0 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ ). Après 100s, la minimisation commence et le volume

spécifique apparent calculé se superpose avec la mesure expérimentale avec des résidus relatifs très faibles de  $8,5.10^{-4}\%$  en moyenne.

Après identification, il s'avère que les coefficients effectifs de pertes thermiques sont constants avec le temps. La moyenne et l'écart-type sont donnés dans le Tableau V- 3. Le coefficient de perte thermique augmente avec la vitesse de refroidissement. Cela s'explique par le fait qu'à refroidissement rapide, le centre de l'échantillon est à une température plus importante, à cause de sa faible conductivité, entraînant des pertes plus grandes. En accord avec ce résultat, nous allons faire l'hypothèse par la suite que le coefficient de perte thermique est uniquement fonction de la vitesse de refroidissement et constant dans le temps.

Dans le modèle de volumes finis, nous avons considéré que les transferts de chaleur étaient uniquement 1D selon le rayon de l'échantillon et qu'une maille était isotherme dans son épaisseur. Il est donc possible de vérifier cette hypothèse en calculant le nombre Biot selon la demi-épaisseur d'un échantillon de 14mm de hauteur en considérant des pertes thermiques symétriques à ses extrémités. Le nombre de Biot, donné Eq.(V.28), représente le rapport entre sa résistance thermique de conduction et sa résistance superficielle. Un nombre de Biot faible démontrerait que la conduction est négligeable et que l'échantillon est isotherme dans l'épaisseur. Dans notre cas, le nombre de Biot est compris entre 0,21, pour un échantillon semi-cristallin à 10K/min, et 0,61, pour un échantillon amorphe à 75K/min. Cela indique bien que ce sont les pertes thermiques qui gouvernent le transfert de chaleur devant la conduction, ce qui confirme notre hypothèse. Cependant le nombre de Biot n'est pas suffisamment petit pour considérer la maille purement capacitive. Des travaux futurs seront donc à réaliser en réduisant expérimentalement les pertes du moule et en les prenant en compte dans un modèle 2D axisymétrique de l'échantillon.

$$Bi = \frac{h_{pertes} \cdot \frac{e}{2}}{\lambda} \tag{Eq. (V.28)}$$

avec  $e$  l'épaisseur de l'échantillon

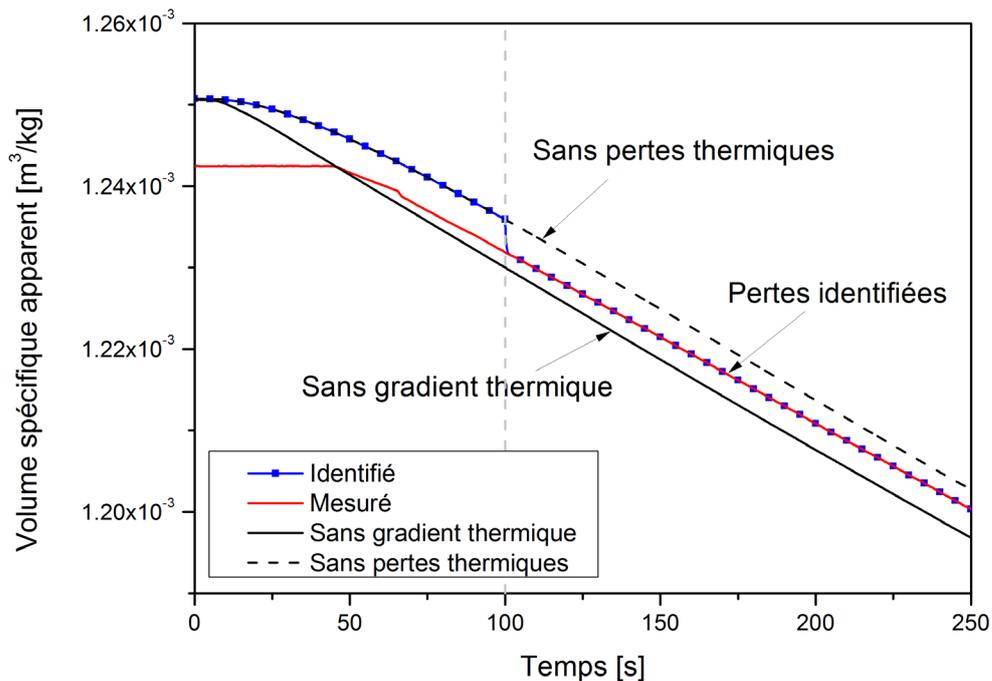


Figure V- 12 Comparaison des volumes spécifiques identifié et mesuré pour l'estimation des pertes thermiques à 25K/min

Tableau V- 3 Coefficients de perte thermique identifiés pour différentes vitesses de refroidissement

Vitesse de refroidissement [K/min]	Coefficient de perte thermique [W.m <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup> ]	Ecart-type [W.m <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup> ]
10	14.8	2.4
25	24.1	5.3
50	28.8	4.9
75	30.7	5.9

## 2.2.Estimation de la cinétique de cristallisation sous pression

Lorsque les propriétés thermophysiques et les pertes thermiques sont connues, la fonction cinétique de Nakamura  $K_{Nak}(T)$  peut être estimée par la méthode du gradient conjugué, présentée dans la section 1.2 de ce chapitre. Le critère de minimisation  $J_{Nak}$  est basé sur la différence aux moindres carrés entre le volume spécifique apparent mesuré et celui calculé par le problème direct à partir des paramètres  $\overline{K_{Nak}}$ .

$$J_{Nak} = \frac{1}{t_f} \int_0^{t_f} \left( v_{exp}(t) - v'(t, \overline{K_{Nak}}) \right)^2 dt \quad \text{Eq. (V.29)}$$

La méthodologie est illustrée dans le cas d'un essai réalisé sur du PP refroidi à 75K/min sous une pression de 100MPa. La sensibilité réduite du paramètre cinétique  $K_{Nak}$  au volume spécifique est présentée Figure V- 13 pour deux températures 130 et 140°C. La corrélation entre ces paramètres est visible vers 100s puis 150s, comme en témoigne aussi la matrice de corrélation (Eq (V.30)). Toutefois, entre ces temps, l'identification est possible. L'erreur d'inversion reste faible, inférieure à 1%, à cause du faible bruit sur la mesure du volume spécifique.

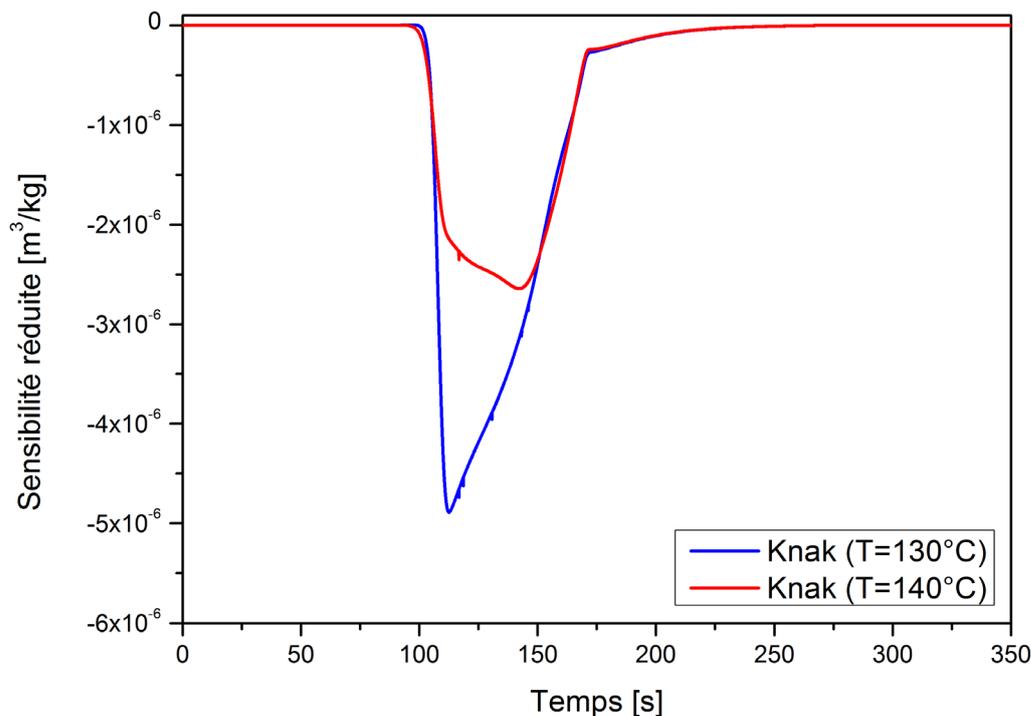


Figure V- 13 Sensibilité réduite du volume spécifique apparent aux coefficients cinétiques à 75K/min et 100MPa

$$C_{K_{NAk}} = \begin{pmatrix} 130^{\circ}C & 140^{\circ}C \\ 1 & -0.96 & 130^{\circ}C \\ & 1 & 140^{\circ}C \end{pmatrix} \quad \text{Eq. (V.30)}$$

Après la minimisation, les volumes spécifiques apparents mesuré et calculé sont superposés, comme le présente la Figure V- 14, avec des résidus relatifs inférieurs à 0,2%. La résolution du modèle direct souligne le fort gradient de cristallinité relative au travers de l'échantillon (courbes bleues). Un écart de 45s est observable entre le démarrage de la cristallisation entre la surface et le cœur de l'échantillon. Nous pouvons bien observer que le début de la cristallisation à l'interface et la fin de la cristallisation au centre de l'échantillon encadrent bien le changement de pente du volume spécifique.

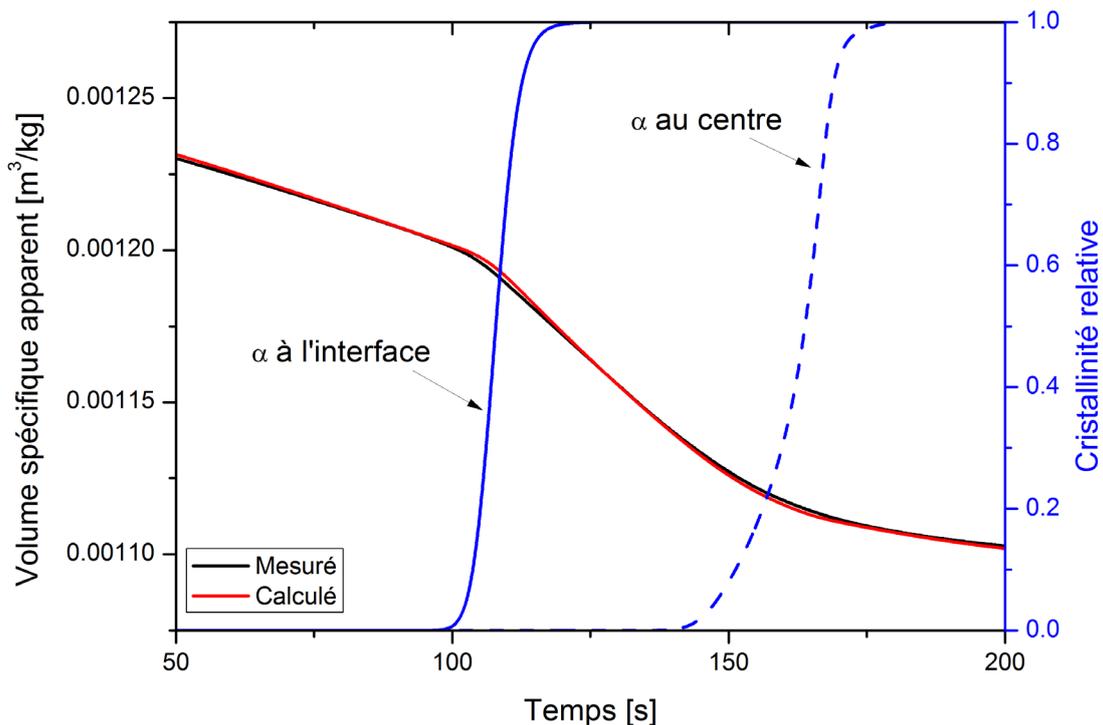


Figure V- 14 Evolution du volume spécifique apparent expérimental et identifié après estimation de la cristallisation à 75K/min

Les paramètres cinétiques de Nakamura identifiés pour le PP à 25, 50 et 75K/min sous une pression de 100MPa sont comparés avec les données de Fulchiron [5] pour le même polymère sur la Figure V-15. Ces résultats sont en bon accord, permettant de valider la méthode d'identification de la cinétique de cristallisation sous pression avec un critère basé sur la mesure du volume spécifique apparent. La prise en compte des gradients thermiques dans l'échantillon permet d'étudier plusieurs vitesses de refroidissement pour étendre de quelques degrés Celsius la gamme d'identification. De plus, cette méthode est, rappelons-le, non-intrusive contrairement à la méthode classique où un thermocouple est positionné dans l'échantillon.

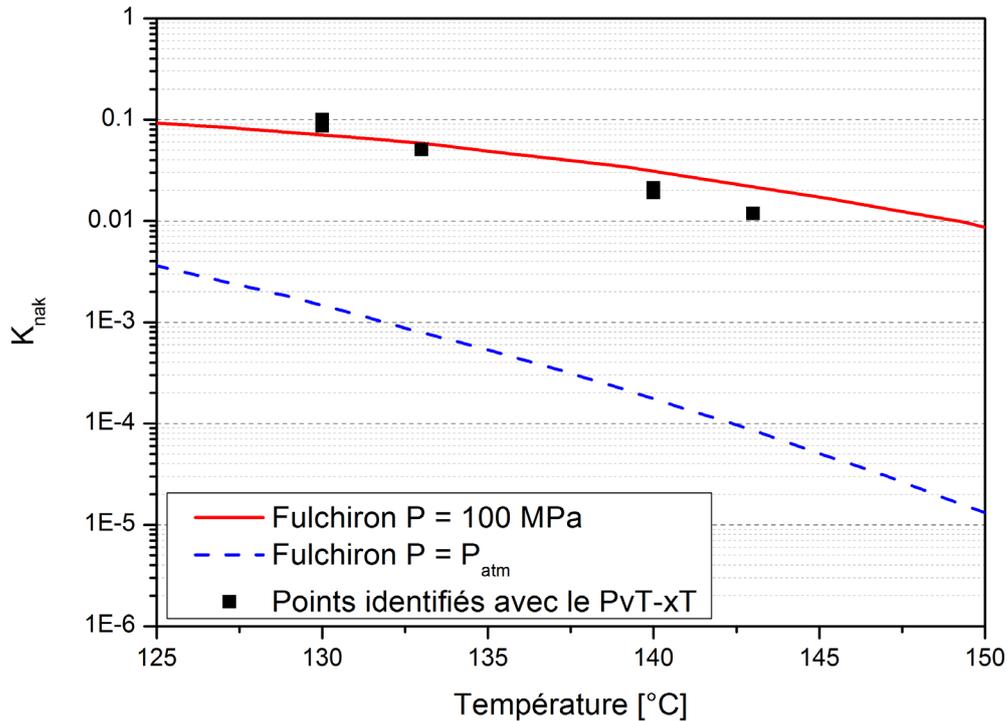


Figure V- 15 Fonction cinétique identifiée (symboles) comparée avec Fulchiron[5]

Après identification de la cinétique de cristallisation, les évolutions des températures calculées à la surface de la cavité moulante et au centre de l'échantillon sont tracées pour chaque vitesse de refroidissement sur la Figure V- 16. Ces courbes soulignent le gradient thermique selon le rayon de l'échantillon et la chaleur dégagée par la cristallisation. Les allures des températures sont cohérentes avec celles obtenues dans des travaux précédents où un thermocouple a été positionné au centre de l'échantillon du PvT $\alpha$  [9]. Les zones hachurées en bleu indiquent les zones d'identification de la cinétique de Nakamura à [133°C-143°C] pour 25K/min et à [130°C-140°C] pour 50K/min et 75K/min. Nous pouvons noter qu'un quasi-plateau pourrait définir une « température effective de cristallisation » qui dépend faiblement de la vitesse de refroidissement. Celle-ci peut servir pour des modèles simplifiés, tel que celui de Sobotka *et al.*[10] permettant de calculer rapidement le temps de solidification d'une pièce thermoplastique.

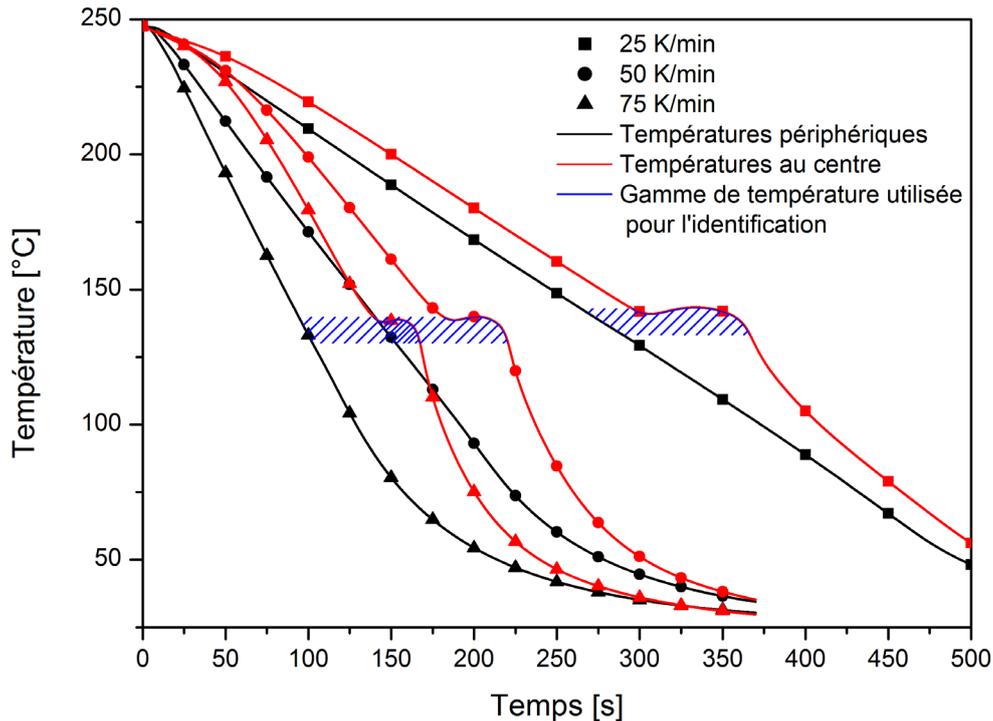


Figure V- 16 Champs de température pour le PP à 100MPa

### 2.3. Evaluation des profils de température dans l'échantillon

Les profils de température dans l'échantillon pour des vitesses de refroidissement de 2K/min et 75K/min sont présentés sur la Figure V- 17 et la Figure V- 18. Les températures à 2K/min sont calculées à partir de la résolution du problème direct avec un coefficient de perte de  $3 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$  correspondant à l'extrapolation suivant sa variation avec la vitesse de refroidissement. Les températures à 75K/min proviennent du résultat de la méthode inverse.

Le régime glissant est observable avant et après la cristallisation par des lignes parallèles. Comme attendu, le gradient thermique est plus important à l'état amorphe qu'à l'état semi-cristallin à cause d'une conductivité plus faible. Toutefois cela est contrebalancé par un flux de pertes thermiques plus important. La cristallisation est bien observable par le changement de pente et l'apparition du quasi-plateau caractéristique de l'exothermie du changement de phase.

La température au centre de l'échantillon de 8mm de diamètre et la température périphérique peuvent être très différentes pour des vitesses de refroidissement élevées. Pour illustrer, on peut observer que la différence centre/périphérie maximum est d'environ 60K pendant la cristallisation à 75K/min et seulement de 3K pour l'essai à 2K/min. Cela souligne l'importance de prise en compte des gradients thermiques dans l'estimation des paramètres cinétiques à partir de la mesure du volume spécifique.

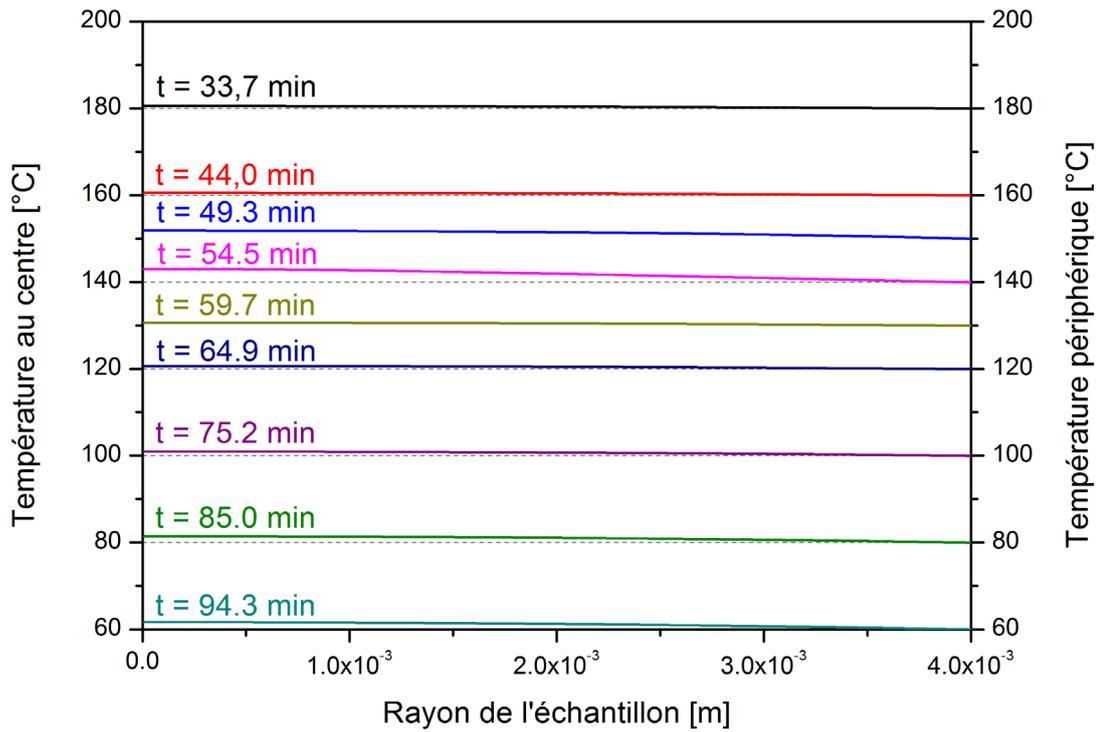


Figure V- 17 Profil de température dans l'échantillon PvT du PP à 2K/min et 100MPa

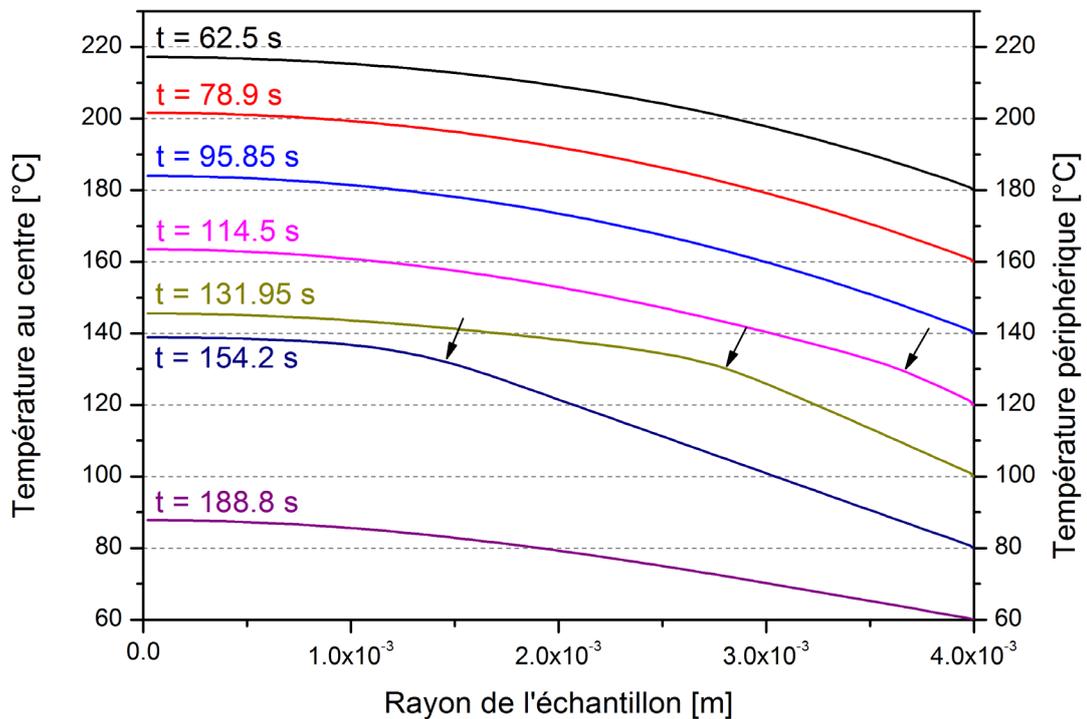


Figure V- 18 Profil de température dans l'échantillon PvT du PP à 75K/min et 100MPa

### 3. Conclusion partielle

Dans ce chapitre, nous avons présenté une méthodologie permettant d'identifier la cinétique de cristallisation sous pression en tenant compte des gradients de température et de la fraction solidifiée dans l'échantillon.

Dans un premier temps, nous avons présenté et validé le modèle direct de transfert de chaleur dans l'échantillon de polymère. Celui-ci est discrétisé en volumes finis dans un maillage mobile permettant ainsi de calculer le volume spécifique apparent de l'échantillon à chaque instant. Nous avons ensuite validé, à l'aide d'un essai numérique, la méthode inverse visant à estimer la cinétique de cristallisation au travers d'un critère de minimisation basé sur le volume spécifique. L'avantage de cette méthode est d'être non-intrusive, contrairement à la méthode plus classique consistant à positionner un thermocouple au centre de l'échantillon. Cette dernière est en effet inutilisable devant la gamme de pression importante (jusqu'à 200MPa) du PvT-xT pour des raisons d'étanchéité.

Dans un second temps, cette méthodologie a été évaluée à partir de mesures du PvT-xT faites avec polypropylène HV252. Pour tenir compte des pertes thermiques par les extrémités de l'échantillon, un coefficient effectif a été identifié à partir du volume spécifique à l'état fondu. La cinétique de cristallisation a pu alors être identifiée à 100MPa à partir de la mesure du volume spécifique apparent. Les résultats obtenus sont en très bon accord avec les données de Fulchiron [5] permettant ainsi de valider la méthodologie. Les profils de températures ont alors été calculés, montrant bien la nécessité de prendre en compte les gradients thermique et de cristallisation pour l'identification des paramètres cinétiques.

Les voies d'améliorations de la méthode passent par la réduction et la meilleure quantification des pertes thermiques du moule. Cela peut être assuré d'une part par le positionnement de chaufferettes électriques régulées et d'autre part par l'instrumentation d'un piston creux avec un thermocouple. Cette information pourra alors être utilisée pour réaliser un modèle 2D axisymétrique de l'échantillon. Par la suite, cette méthode devra être appliquée aux polymères hautes performances comme le PEEK.

Il est aussi à noter qu'une meilleure mesure du volume spécifique et la quantification des pertes thermiques ouvre la voie à l'identification de la conductivité thermique sous pression au travers de la mesure du volume spécifique (voir Annexe A). Cela permettrait d'ajouter un élément supplémentaire au caractère multifonctionnel du dispositif PvT-xT, qui est déjà de mesurer et d'identifier : le volume spécifique, l'enthalpie et la cinétique de cristallisation à haute pression (jusqu'à 200MPa) et à haute température (jusqu'à 400°C).

## Références bibliographiques du chapitre 5

- [1] R. M. Patel and J. E. Spruiell, “Crystallization Kinetics During Polymer Processing -Analysis of Available Approaches for Process Modeling,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 31, no. 10, pp. 730–738, 1991.
- [2] D. Delaunay, P. Le Bot, R. Fulchiron, J.-F. Luyé, and G. Régnier, “Nature of contact between polymer and mold in injection molding. Part I: Influence of a non-perfect thermal contact,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 40, no. 7, pp. 1682–1691, 2000.
- [3] R. Le Goff, “Etude et modélisation des transferts thermiques lors de la solidification de pièces injectées en polymère semi-cristallin chargé de fibres,” Université de Nantes, 2006.
- [4] J.-F. Luyé, G. Régnier, P. Le Bot, D. Delaunay, and R. Fulchiron, “PVT Measurement Methodology for Semicrystalline Polymers to Simulate Injection-Molding Process,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 79, pp. 302–311, 2000.
- [5] 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.
- [6] E. Koscher, “Effets du cisaillement sur la cristallisation du polypropylène : aspects cinétiques et morphologiques,” Université “Claude Bernard” Lyon 1, 2002.
- [7] J. C. Lagarias, J. A. Reeds, M. H. Wright, and P. E. Wright, “Convergence properties of the nelder-mead simplex method in low dimensions,” *SIAM J. Optim.*, vol. 9, no. 1, pp. 112–147, 1998.
- [8] R. P. Brent, “Algorithms for Minimization without Derivatives,” *Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey*, 1973.
- [9] 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,” *Polym. Test.*, vol. 31, no. 6, pp. 819–827, Sep. 2012.
- [10] V. Sobotka, A. Agazzi, N. Boyard, and D. Delaunay, “Parametric model for the analytical determination of the solidification and cooling times of semi-crystalline polymers,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 50, no. 1, pp. 416–421, 2013.

## Conclusion générale et perspectives

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont eu pour objectif de développer des méthodes et des appareils de mesure permettant de caractériser les polymères thermoplastiques semi-cristallins dans des conditions représentatives des procédés de mise en forme en termes de pression, température et vitesse de refroidissement. Ces données sont cruciales dans les simulations pour pouvoir prédire la géométrie et les propriétés mécaniques de la pièce, pour optimiser les temps de cycle et pour dimensionner les outillages.

Le chapitre bibliographique a permis d'introduire les notions essentielles à la compréhension des problématiques de la caractérisation des polymères thermoplastiques semi-cristallins. La cristallisation est un phénomène complexe décrit selon deux approches : l'approche locale microscopique basée sur la thermodynamique et l'approche globale dont les modèles macroscopiques sont les plus utilisés. Les méthodes et appareils de caractérisation des propriétés thermophysiques (volume spécifique, capacité thermique massique et conductivité thermique) ont également été présentés. Il faut retenir que les mesures obtenues n'ont d'utilité que si elles sont réalisées dans les conditions les plus proches possibles de celles rencontrées dans les procédés. De plus avec l'apparition de nouveaux thermoplastiques hautes performances, ces conditions sont de plus en plus drastiques, dépendamment du procédé, en termes de pression (jusqu'à environ 200MPa), de température (jusqu'à environ 400°C), de vitesse de refroidissement (plusieurs milliers de Kelvin par minute en paroi). Il a aussi été souligné l'importance de développer des appareillages et méthodologies capables de mesurer efficacement voire simultanément ces propriétés pour limiter le temps nécessaire à une campagne de mesures.

Devant ce constat, différents dispositifs expérimentaux, répertoriés dans le tableau suivant, ont été développés et/ou utilisés au cours de cette thèse pour évaluer l'impact de la vitesse de refroidissement et de la pression sur la cristallisation. Il s'agit d'une part de dispositifs disponibles dans le commerce et, d'autre part, de dispositifs originaux conçus et réalisés au Laboratoire de Thermocinétique de Nantes, associés à des méthodes d'identification.

**Tableau Conclusion- 1 Récapitulatif des dispositifs expérimentaux développés et/ou utilisés pour décrire la cinétique de cristallisation**

Dispositif expérimental	Température de fonctionnement	Vitesse de refroidissement	Pression	Grandeur mesurée
DSC	-90°C à 450°C	< 50 K/min	0.1 MPa	Flux de chaleur
PvT-xT	30°C à 400°C	< 100 K/min (en paroi)	20 -200 MPa	Volume spécifique
Lagardère	25°C à 280°C	< 4 000 K/min (en surface)	0.4 MPa	Température de surface
DSC Flash	-90°C à 420°C	< 600 000 K/min	0.1 MPa	Flux de chaleur

Le deuxième chapitre a été consacré à l'étude calorimétrique de la cristallisation du PEEK. Les mesures obtenues en DSC classique ont montré que ce polymère est sujet à une cristallisation secondaire importante, illustrant les limites des modèles issus de la théorie d'Avrami. D'autres modèles ont été utilisés comme le modèle d'Hillier adapté au PEEK mais limité à la cristallisation isotherme, ou comme le modèle de Velisaris et Seferis en anisotherme où les paramètres globaux perdent leurs sens physique. Cette section montre la nécessité d'étendre dans le futur les théories des modèles macroscopiques pour des cristallisations complexes comme la cristallisation secondaire ou la transcristallinité présentes pour certains polymères tels que les PE, PA et PEEK. Cependant les DSC classiques sont limités à l'étude de la cristallisation à de trop hautes températures pour être représentatives des conditions rencontrées par les polymères dans les procédés. Le récent développement de nanocalorimètres permet d'atteindre l'objectif scientifique longtemps recherché : l'identification de la cinétique de cristallisation sur toute la gamme de température entre la transition vitreuse et la fusion. A l'aide de l'appareil Mettler DSC Flash 1 pouvant refroidir jusqu'à 10 000K/s, nous avons présenté la cristallisation isotherme et les paramètres d'Avrami associés du PEEK sur une très large plage de températures entre 170 et 310°C. La cinétique de cristallisation du PEEK comporte un maximum à 230°C. Il est donc à présent possible de simuler un problème thermo-cinétique, lorsque la cristallisation est contrôlée par la température, à partir des paramètres d'Avrami identifiés sans avoir recours à une extrapolation pour les basses températures. Néanmoins, le problème reste encore ouvert pour les études sur l'impact de la pression et du cisaillement sur toute la gamme de température. L'utilisation du nanocalorimètre a aussi permis d'élucider l'origine du double pic de fusion du PEEK comme la réorganisation des cristaux pendant la rampe de chauffage.

Dans le troisième chapitre, nous avons étudié la cristallisation d'un PP nommé ISPLEN par nanocalorimétrie lorsque celui-ci est pur ou contenant des charges. Contrairement au PEEK qui ne compte qu'un maximum, la cristallisation de l'ISPLEN est bimodale. D'après la littérature, des cristaux de phase- $\alpha$  sont formés à haute température par nucléation hétérogène, alors qu'à basse température une mésophase est issue d'une nucléation homogène. Il est important d'observer pour l'ISPLEN que la cinétique mesurée par nanocalorimétrie est plus rapide que celle obtenue en DSC classique, contrairement au PEEK. La cristallisation de l'ISPLEN pourrait être dictée par les effets de surface, illustrée par des exposants d'Avrami indiquant une croissance 2D. La représentativité des mesures pour certains polymères pose donc question. Il sera donc important pour les campagnes de mesures futures de vérifier si le polymère est sujet ou non à la transcristallinité et aux effets du confinement. Dans ce cas, on s'approche de la cristallisation d'un film mince, avec un rapport important surface/volume, où la nucléation de surface devient majoritaire devant celle du volume. Cela s'éloigne alors de l'hypothèse de volume infini utilisée dans la théorie d'Avrami.

Face à cette question de représentativité de la mesure, nous avons ainsi proposé une démarche différente avec le dispositif Lagardère qui permet l'étude de la cristallisation à haute vitesse de refroidissement à la surface d'une pièce massive suite à l'impact d'un piston froid. La température de surface du polymère est mesurée à l'aide d'une fibre optique reliée à un photodétecteur. Cette mesure est non-intrusive suite au positionnement d'une fenêtre de ZnSe devant le piston. Un fluxmètre permet la mesure de la densité de flux et de la température en surface de cette fenêtre. Avant les essais, nous avons présenté différents bancs de mesure utilisés pour l'étalonnage des capteurs. L'impact d'un piston à 30°C sur l'ISPLEN chargé fondu entraîne une vitesse de refroidissement en surface de 64K/s pendant les deux premières secondes. Les allures des flux

mesurés avec le dispositif Lagardère sont similaires avec ceux obtenus en injection thermoplastique. L'avantage de notre dispositif est de pouvoir calculer explicitement la résistance thermique de contact, alors que souvent celle-ci est mesurée par méthode indirecte. Les résultats obtenus sont en bon accord avec la littérature. Pour poursuivre la démarche, il est nécessaire d'améliorer les conditions de contact, notamment en évitant la formation de bulles. Il serait alors intéressant d'étudier l'influence de la pression sur la résistance de contact et de la modéliser. Il s'agirait ensuite de modifier le dispositif pour supporter 400°C et permettre ainsi d'étendre la gamme des polymères étudiés aux matériaux hautes performances. Dans un second temps, pour étudier la cristallisation en surface, nous avons constaté le bon accord entre les flux expérimentaux avec ceux calculés avec le problème direct. Cependant le bruit sur le flux engendré par la fenêtre de ZnSe, obligatoire pour limiter l'intrusivité de l'instrumentation, rend impossible l'identification de la cinétique à partir de la température de surface du polymère. Néanmoins il apparaît qu'une cinétique très rapide et peu exothermique a lieu à la surface du polymère, laissant présager un effet de peau, comme celui observé sur les pièces injectées. Il sera donc nécessaire dans le futur de tenir compte numériquement et expérimentalement des conditions de cristallisation sur le taux de cristallinité. Cela peut se faire par l'observation de découpes réalisées par microtomie et l'estimation de la cristallinité par diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS), comme présenté dans la thèse de R. Mendoza (2005, ENSAM Paris).

Le quatrième chapitre a eu pour but de présenter le moule PvT-xT et les mesures quasi-directes du volume spécifique et de l'enthalpie de cristallisation sous pression. Ce dispositif se place dans le contexte où les deux principaux appareils PvT existants ne sont plus disponibles. En effet, le Gnomix, un dispositif à fluide, est interdit en France car il utilise du mercure et le PvT100 (SWO), un dispositif à pistons, n'est plus commercialisé. Le PvT-xT est dédié à l'étude des thermoplastiques hautes performances jusqu'à 400°C et 200MPa. Sa conception thermique permet d'imposer un transfert de chaleur radial dans l'échantillon. Cependant certains éléments utilisés lors de cette conception, ont dû être retirés en raison d'un manque de tenue mécanique. Nous avons montré que les transferts restent tout de même prépondérants selon le rayon, mais que les pertes thermiques par les pistons doivent être précisément estimées. Dans un second temps, la mesure du volume spécifique du PP HV252, un polymère bien connu, a permis de valider le dispositif. Les mesures de volume spécifiques doivent être réalisées à faibles vitesses de refroidissement pour limiter les gradients thermiques. Les résultats obtenus pour le volume spécifique sont en bon accord avec ceux du PvT100 et du Gnomix, ainsi que du point de vue des onsets de cristallisation. Par la suite, nous avons caractérisé un PA 6-6 basse viscosité prouvant l'étanchéité du système au polymère. Le diagramme PvT du PEEK a été présenté pour la première fois à l'aide d'un dispositif à piston, alors que les seules autres mesures trouvées dans la littérature ont été obtenues par le Gnomix. Des améliorations sont en cours pour pérenniser la mesure en éliminant l'artefact à haute température causé par la dilatation différentielle. La cavité moulante est instrumentée d'un fluxmètre non intrusif permettant la mesure de l'enthalpie de cristallisation. Après avoir validé la méthode à l'aide d'un PE et d'une mesure DSC, celle-ci a été appliquée au PP HV252 donnant des résultats cohérents avec la littérature. Cependant cette mesure est limitée aux cas où l'exothermie de cristallisation est suffisamment importante.

Le cinquième chapitre illustre la volonté de rendre le dispositif PvT-xT multifonctionnel, en présentant une méthodologie d'identification de la cinétique de cristallisation sous pression prenant en compte les gradients thermiques et de cristallisation dans l'échantillon. Nous avons appliqué celle-ci dans le cas des mesures du PP HV252 à 100MPa. Dans une première étape, les pertes

thermiques par les extrémités de l'échantillon ont été estimées à l'état fondu à l'aide d'un coefficient d'échange effectif. Il est ensuite possible d'identifier la cinétique de cristallisation à partir de la mesure du volume spécifique apparent. Les résultats ainsi obtenus sont en bon accord avec la littérature, validant la méthodologie. L'avantage de cette méthode est d'être non-intrusive, contrairement à la méthode classique où l'échantillon est instrumenté d'un thermocouple. De plus, cette dernière n'est pas réalisable sous pression dans le PvT-xT pour des raisons d'étanchéité. Pour finir, les profils de température dans l'échantillon ont été quantifiés, soulignant la nécessité de prendre en compte les gradients thermique et de cristallisation. Les perspectives d'amélioration de cette méthodologie passent par la réduction et la quantification des pertes thermiques dans l'échantillon. Il peut s'agir : d'une part de positionner des chauffeuses électriques régulées et d'autre part d'instrumenter le piston par exemple avec un thermocouple dans un piston creux. Cette information est nécessaire pour passer le modèle numérique en 2D axisymétrique. Cela offre de nouvelles perspectives pour ajouter des fonctions au PvT-xT avec, par exemple : l'identification de la conductivité thermique sous pression à partir volume spécifique (Annexe A). Par la suite, ces méthodologies devront alors être appliquées aux thermoplastiques hautes performances, comme le PEEK. En résumé, le moule PvT-xT est un appareil multifonctionnel qui permet actuellement :

- La mesure du volume spécifique sous pression, à basse vitesse de refroidissement pour limiter les gradients thermiques.
- La mesure de l'enthalpie de cristallisation à l'aide d'un fluxmètre et l'identification de la cinétique de cristallisation sous pression pour différentes vitesses de refroidissement.

Des perspectives plus générales à ce travail sont à envisager, comme la prise en compte des contraintes mécaniques dans le polymère (cisaillement, extension). Il s'agit, d'une part, de l'analyse numérique thermo-mécanique d'un échantillon du PvT-xT. Cela donnerait des informations sur l'état de contrainte, sachant que le défaut des dispositifs à pistons est de ne pas imposer une contrainte hydrostatique lorsque l'échantillon est solide. D'autre part, l'effet des contraintes mécaniques sur la cristallisation pourra être étudié expérimentalement, tout d'abord, à l'aide de rhéomètres régulés en température. Un cisaillement important pendant une courte durée, à partir de géométrie plan-plan ou cône-plan, et une cristallisation statique permettent d'être représentatif de l'injection thermoplastique. Les contraintes mécaniques relatives au procédé d'extrusion peuvent, quant à elles, être approchées en extension à partir d'un rhéomètre de Münstedt. Puis dans un second temps, une approche plus complète peut être envisagée en associant un dispositif PvT et un rhéomètre de Couette, comme l'appareil Pirouette de G. Peters à l'université d'Eindhoven. Cela donnerait des informations sur l'effet de la pression et du cisaillement sur la cinétique de cristallisation et sur les courbes PvT. Cependant, à l'heure actuelle, ce type de dispositif doit être amélioré du point de vue du contrôle de la thermique avant d'être étendu à la mesure à haute température.

Pour finir, il est complémentaire d'étudier l'influence des fibres sur la cristallisation. Cela soulève un nouveau verrou pour les appareils de caractérisation du point de vue du volume élémentaire représentatif. Or, les dispositifs présentés dans cette thèse sont uniquement utilisables pour une matrice seule que ce soit par calorimétrie (DSC, FDSC) ou avec le PvT-xT. La caractérisation de

composites nécessitera donc le développement de nouveaux appareils. Il peut s'agir d'une part de l'instrumentation d'un moule RTM-TP avec des fluxmètres et des capteurs de pression, comme dans la thèse de Jalal Faraj (2016, LTN). Ceux-ci nous permettront d'obtenir des informations sur l'imprégnation et la cristallisation en présence de fibres. De plus, la mise en place d'une fibre optique, comme dans le dispositif Lagardère, est aussi envisageable pour estimer la résistance thermique de contact en condition réelle de procédé. D'autre part, il est intéressant de chercher à quantifier les retraits anisotropes dans le cas des composites. Cette approche est actuellement investiguée dans la thèse de Maël Peron (2016, LTN) pour les thermodurcissables avec le développement d'un PvT-anisotrope. Cependant, cet appareil est limité à 200°C et le problème reste ouvert pour les composites à matrices thermoplastiques.



## **Annexe A**

# Etude numérique de l'identification de la conductivité thermique sous pression à partir de la mesure du volume spécifique

Nous avons pu voir dans le chapitre bibliographique que la mesure de la conductivité thermique est une tâche délicate. Il en témoigne une importante dispersion des résultats à pression atmosphérique [1]. Or, il convient que cette mesure soit réalisée sous pression, pour être représentative de conditions des procédés. Actuellement, l'influence de la pression sur la conductivité thermique n'a pas été clairement énoncée. En effet, certains auteurs [3]–[5] la considèrent indépendante de la pression, alors que Dawson *et al.* [2] montrent qu'une élévation de 100MPa entraîne une augmentation de 20% de la conductivité pour du polypropylène. Ces derniers expliquent cela par la diminution du volume libre entre les chaînes moléculaires due à la pression.

Il est donc intéressant de chercher à lever cette interrogation. Cependant, la mesure de la conductivité des polymères fondus sous pression est peu courante. L'un des rares dispositifs permettant cette mesure est la sonde à chocs, par exemple disponible avec le PvT-100. En effet, les méthodes classiques intrusives où l'échantillon est instrumenté deviennent irréalisables à cause des fuites engendrées par le dégagement des fils.

Dans ce cadre, nous proposons une méthode d'identification non-intrusive de la conductivité thermique des polymères fondus sous pression à partir de la variation de volume imposée par le gradient thermique. La faisabilité de la méthode est présentée dans cette annexe à partir d'un essai numérique. En effet, la réalisation expérimentale implique des modifications sur le dispositif PvT-xT pour annuler ou quantifier les pertes thermiques s'échappant par les pistons.

Pour cela, nous considérons les transferts thermiques dans un échantillon du PvT-xT, selon le modèle présentés Eq (V.1). Une vitesse de refroidissement de 25K/min est imposée en paroi entre 250°C et 150°C. Le contact imparfait est pris en compte par une résistance de contact de  $5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$ . Les propriétés du polymère utilisées sont la capacité thermique massique donnée par Le Goff [6] et le volume spécifique mesuré par Luyé[4]. Bien que la conductivité du PP soit constante avec la température en phase amorphe, nous avons choisi, en guise d'exemple, d'imposer une conductivité linéaire pour présenter la méthode.

$$\lambda_{imposé} = 0.11 + 3.10^{-4} * T[°C] \quad \text{Eq. (A.1)}$$

La Figure A- 1 présente les évolutions du volume calculé par le problème direct et du volume théorique si l'échantillon restait isotherme à la température du moule. L'écart entre ces deux courbes est relatif aux gradients thermiques dans l'échantillon. Celui-ci nous servira pour l'identification de la conductivité thermique.

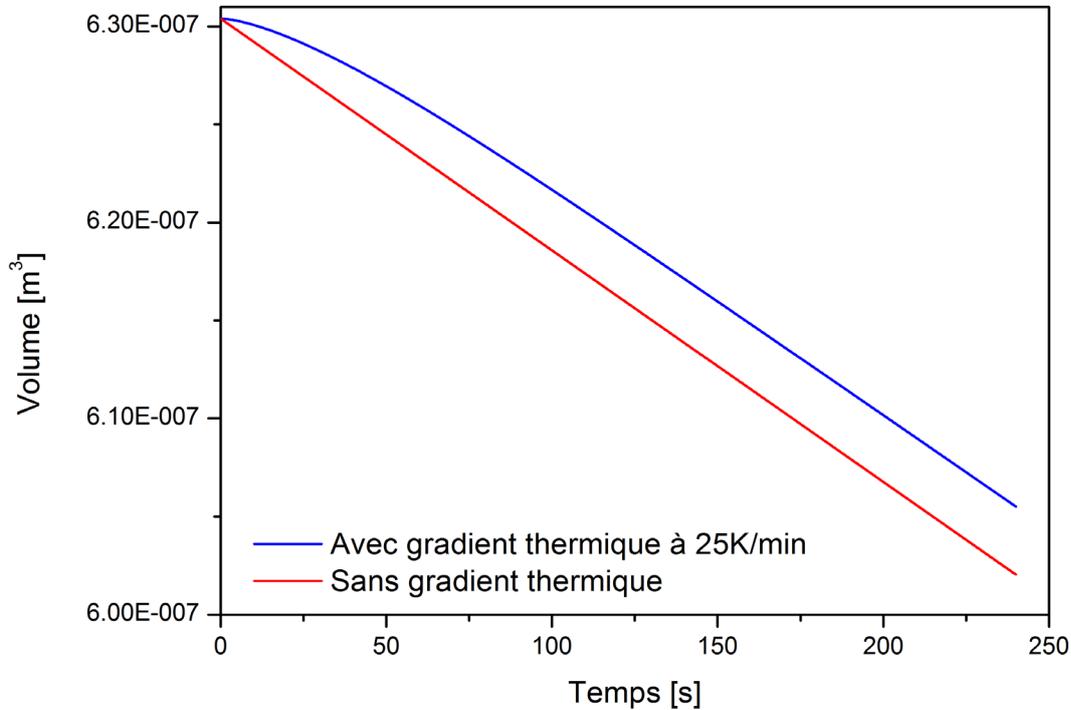


Figure A- 1 Evolution des volumes avec et sans gradient thermique

La conductivité thermique, que nous cherchons à identifier, est paramétrée par le vecteur  $\bar{\lambda}$  associé à un vecteur de température  $\bar{T}$  de  $jm$  composantes. L'évolution entre deux températures sera supposée linéaire.

$$\bar{\lambda} = [\lambda_1 \cdots \lambda_j \cdots \lambda_{jm}] \quad \text{Eq. (A.2)}$$

$$\bar{T} = [T_1 \cdots T_j \cdots T_{jm}] \quad \text{Eq. (A.3)}$$

Le critère de minimisation  $J_\lambda$  est basé sur la différence aux moindres carrés entre le volume expérimental (enregistré, dans ce cas, à partir du modèle direct) et celui calculé à partir des paramètres  $\bar{\lambda}$ . La méthode inverse utilisée est le gradient conjugué, présentée en détail dans le chapitre V.

$$J_\lambda = \frac{1}{t_f} \int_0^{t_f} (V_{exp}(t) - V'(t, \bar{\lambda}))^2 dt \quad \text{Eq. (A.4)}$$

L'étude de la sensibilité de la conductivité thermique sur le volume est présentée sur la Figure A- 2. Les sensibilités réduites forment des « cloches » décalées dans le temps, liées au refroidissement de

l'échantillon. Cette allure est similaire à celle obtenue pour les mesures avec un thermocouple à cœur. Notons que les sensibilités associées aux températures 250°C et 150°C sont plus faibles, car il s'agit des limites en température de notre essai.

La matrice de corrélation, donnée Eq. (A.5), a été calculée à partir d'un bruit de 1µm sur le déplacement. Nous observons que la corrélation diminue au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la diagonale. En effet, celle-ci est, bien entendu, plus importante pour deux températures voisines.

La sensibilité, et par conséquent la faisabilité de la méthode, est directement liée à la présence d'un gradient thermique suffisamment important. Cela implique une vitesse de refroidissement important et une conductivité thermique à estimer faible. Cependant, plus le gradient est important plus les paramètres identifiés sont corrélés.

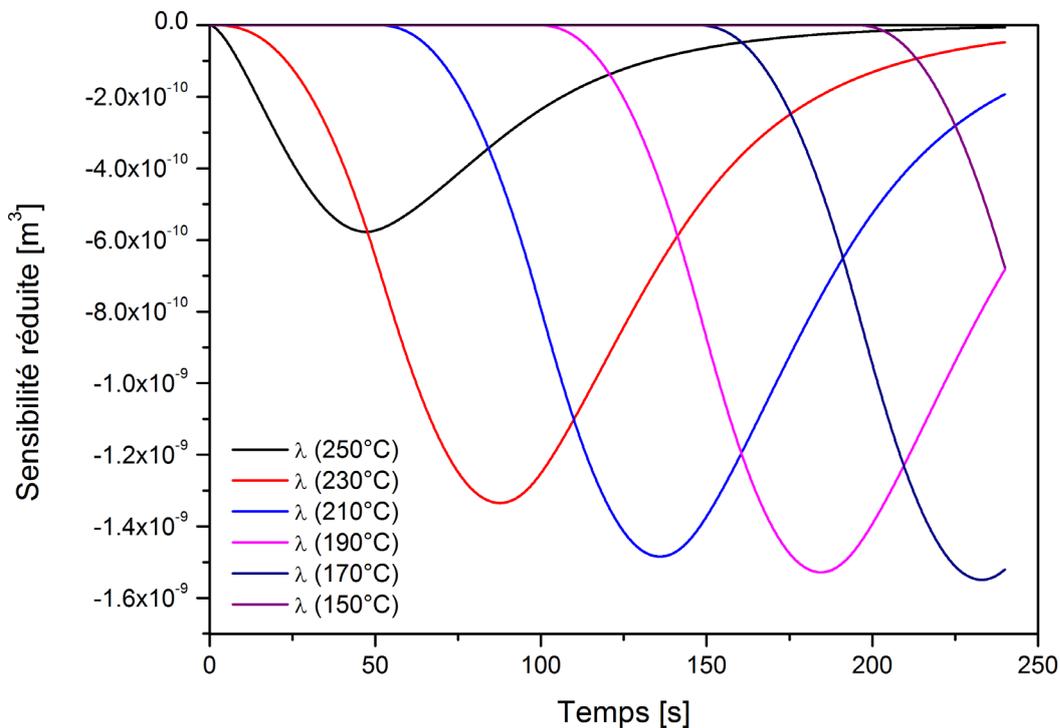


Figure A- 2 Evolution de la sensibilité réduite du volume à la conductivité thermique

$$C_{\lambda} = \begin{pmatrix} T = 250^{\circ}C & T = 230^{\circ}C & T = 210^{\circ}C & T = 190^{\circ}C & T = 170^{\circ}C & T = 150^{\circ}C & \\ 1 & -0.81 & 0.49 & -0.27 & 0.16 & -0.09 & T = 250^{\circ}C \\ & 1 & -0.76 & 0.45 & -0.26 & 0.15 & T = 230^{\circ}C \\ & & 1 & -0.76 & 0.46 & -0.28 & T = 210^{\circ}C \\ & & & 1 & -0.78 & 0.51 & T = 190^{\circ}C \\ & & & & 1 & -0.82 & T = 170^{\circ}C \\ & & & & & 1 & T = 150^{\circ}C \end{pmatrix} \quad \text{Eq. (A.5)}$$

Une fois la minimisation effectuée, le volume issu de la résolution du problème direct et le volume identifié sont superposés. Les résidus relatifs sont très faibles et inférieurs à 2.10<sup>-4</sup>%. La conductivité identifiée est très proche de la conductivité imposée sur la Figure A- 3, validant ainsi la faisabilité de la méthode.

Nous pouvons noter que l'erreur d'inversion associée à chaque paramètre est faible. Cela s'explique par le fait que le bruit de mesure du capteur de déplacement LVDT, correspondant à  $5.10^{-11}m^3$ , est faible devant la variation de volume de l'échantillon ( $3.10^{-8}m^3$ ) durant l'expérience.

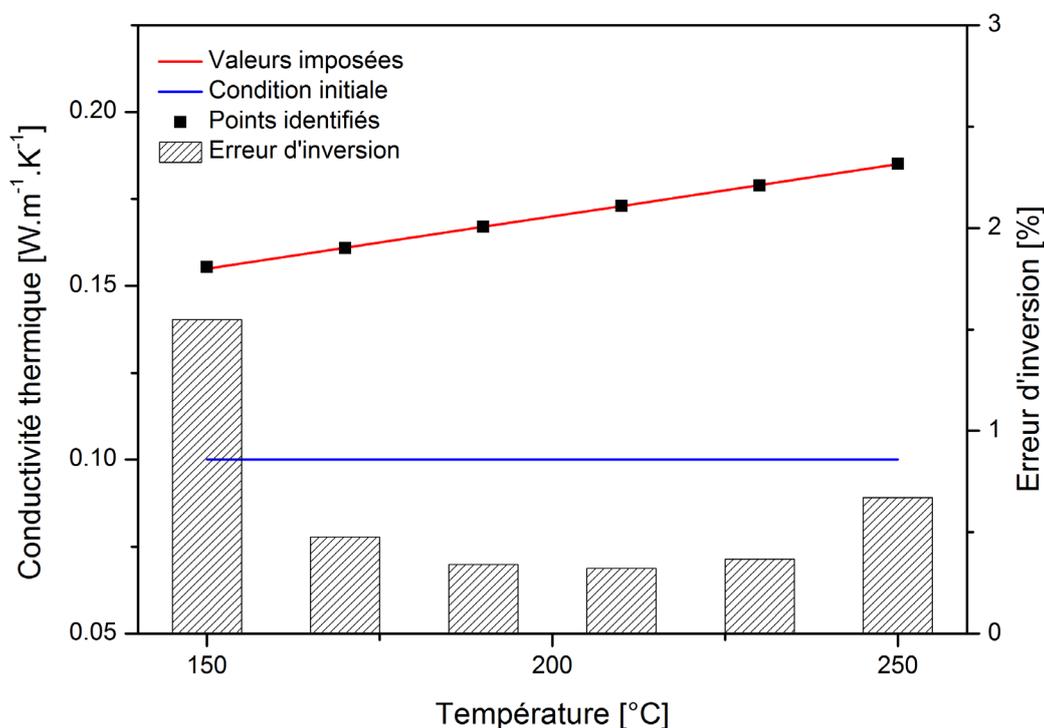


Figure A-3 Conductivités thermiques identifiés et erreurs d'inversion associées

## Références bibliographiques de l'Annexe A

- [1] C. A. Hieber, "Modeling/Simulating the Injection Molding of Isotactic Polypropylene," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 42, no. 7, 2002.
- [2] A. Dawson, M. Rides, and J. Nottay, "The effect of pressure on the thermal conductivity of polymer melts," *Polym. Test.*, vol. 25, no. 2, pp. 268–275, 2006.
- [3] P. Le Bot, "Comportement thermique des semi-cristallins injectés. Application à la prédiction des retraits," Université de Nantes, 1998.
- [4] J.-F. Luyé, G. Régnier, P. Le Bot, D. Delaunay, and R. Fulchiron, "PVT Measurement Methodology for Semicrystalline Polymers to Simulate Injection-Molding Process," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 79, pp. 302–311, 2000.
- [5] 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.
- [6] R. Le Goff, "Etude et modélisation des transferts thermiques lors de la solidification de pièces injectées en polymère semi-cristallin chargé de fibres," Université de Nantes, 2006.



# Thèse de Doctorat

Baptiste PIGNON

## Cristallisation des polymères semi-cristallins en condition thermique extrême

### Résumé

La simulation de la mise en forme des thermoplastiques est indispensable pour prédire les retraits et déformations dans une pièce thermoplastique tout en cherchant à optimiser les temps de cycle. Pour cela, il est nécessaire de connaître précisément les propriétés thermophysiques et la cinétique de cristallisation dans des conditions représentatives de celles rencontrées dans les procédés. L'objectif de cette thèse est de développer des méthodes et des appareils de mesure permettant la caractérisation des thermoplastiques hautes performances dans ces mêmes conditions « extrêmes » ; de pression (200 MPa), de température (400°C) et de vitesses (plusieurs centaines voire plusieurs milliers de Kelvin par minute en refroidissement). Cela passe, d'une part, par l'utilisation de dispositifs commerciaux (DSC, FSC) et d'autre part par le développement de dispositifs originaux associés à des méthodes d'identification.

L'étude de la cristallisation du PEEK est présentée sur toute la gamme de température à l'aide d'un nanocalorimètre (FSC). Cet appareil permet de refroidir un échantillon de quelques centaines de nanogrammes jusqu'à 10 000 K/s. Afin de conforter ces résultats, l'étude de la cinétique de cristallisation à basse température est proposée à partir d'un dispositif spécifique instrumenté d'un capteur de flux de chaleur et d'une fibre optique. Cette dernière permet la mesure de la température de surface d'une pièce thermoplastique massive, servant alors à identifier la cinétique.

Enfin, l'influence de la pression est étudiée à partir du moule PvT-xT dédié aux thermoplastiques hautes performances. Il s'agit d'un dispositif multifonctionnel qui permet la mesure des diagrammes PvT (Pression – volume spécifique - Température), l'enthalpie de cristallisation, ainsi que l'identification de la cinétique de cristallisation sous pression.

### Mots clés

**Transferts thermiques, Cinétique de cristallisation, Caractérisation des polymères semi-cristallins, Diagrammes PvT, Méthode inverse**

### Abstract

The simulation of thermoplastic forming processes is essential to predict shrinkage and warpage in a part while seeking to optimize the cycle time. For this purpose, an accurate knowledge of the thermophysical properties and the crystallization kinetics in conditions representative of the forming processes is required. The aim of this thesis is to develop methods and specific apparatus for the characterization of high performance thermoplastics under these same "extreme" conditions: pressure (200MPa), temperature (400°C) and high cooling rate (several hundreds to thousands Kelvin per minute). It requires, in one hand the use of commercial devices (DSC, FSC) and in the other hand the development of original devices associated to identification methods.

The study of the crystallization of PEEK is presented on the whole temperature range with a nanocalorimeter (FSC). This apparatus allows the cooling a sample of few hundred nanograms at 10 000K/s. In order to confirm these results, the crystallization at low temperature is studied with a specific device instrumented with a heat flux sensor and an optical fibre. This latter allows the surface temperature measurement of a bulk thermoplastic part, which is used to identify the kinetics.

Finally, the influence of pressure is studied from PvT-xT device dedicated to high performance polymers. This is a multifunctional apparatus which allows the measurements of PvT diagram (Pressure – specific volume – Temperature), the crystallization enthalpy and the identification of the crystallization kinetics under pressure.

### Key Words

**Heat transfer, Crystallization kinetics, Characterization of semi-crystalline polymer, PvT Diagrams, Inverse method**