

UNIVERSITÉ DE NANTES  
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

---

INSTITUT UNIVERSITAIRE DE TECHNOLOGIE DE NANTES

Année 2011

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

# Effet de la pression sur le comportement en mise en œuvre des polymères

---

**THÈSE DE DOCTORAT**  
Discipline : Science pour l'Ingénieur  
Spécialité : Thermique

*Présentée  
et soutenue publiquement par*

**Minh Cuong LE**

*Le 25 octobre 2011, devant le jury ci-dessous*

Rapporteurs	J-Y. CHARMEAU	Professeur, INSA de Lyon
	G. RIO	Professeur, Université de Bretagne Sud
Examineurs	A. LE BAIL	Professeur, ONIRIS
	S. BOYER	Chargé de Recherche, Université de Poitiers
	R. DETERRE	Professeur, Université de Nantes (Directeur de thèse)
	S. BELHABIB	Maître de Conférences, IUT de Nantes (Co-encadrant)
Membre invité	C. NICOLAZO	Maître de Conférences, IUT de Nantes (Co-encadrant)

ED : SPIGA.....  
(Uniquement pour STIM et SPIGA)

---

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Etude bibliographique</b>	<b>5</b>
1.1	Introduction . . . . .	5
1.2	Rappels sur les polymères . . . . .	5
1.2.1	Classement selon les procédés de synthèse des polymères . . . . .	6
1.2.2	Classement selon la structure des polymères . . . . .	7
1.2.3	Les polymères utilisés dans nos travaux . . . . .	8
1.3	Le procédé de mise en œuvre par injection . . . . .	9
1.3.1	Les procédés de mise en œuvre . . . . .	9
1.3.2	Le procédé d'injection . . . . .	10
1.3.3	Description et modélisation des phénomènes mis en jeu durant le cycle d'injection . . . . .	16
1.4	Les propriétés de la matière mises en jeu lors de la mise en œuvre . . . . .	37
1.4.1	Propriétés thermiques des polymères . . . . .	39
1.4.2	Propriétés thermodynamiques des polymères . . . . .	50
1.5	Conclusion . . . . .	58
<b>2</b>	<b>Partie expérimentale</b>	<b>59</b>
2.1	Introduction . . . . .	59
2.2	Dispositif expérimental . . . . .	60
2.2.1	Presse à injecter . . . . .	60
2.2.2	Le moule et les capteurs . . . . .	60
2.2.3	Acquisition et traitement des mesures . . . . .	68
2.2.4	Conclusion . . . . .	71
2.3	Description et caractérisation des matériaux étudiés . . . . .	71
2.3.1	Matériaux étudiés . . . . .	71
2.3.2	La conductivité thermique . . . . .	72
2.3.3	Calorimètre - DSC . . . . .	75
2.4	Résultats des mesures lors du cycle d'injection . . . . .	80
2.4.1	Les paramètres d'injection . . . . .	80
2.4.2	Résultats de température au sein de la pièce . . . . .	84
2.4.3	Influence de la pression et de l'ensemencement . . . . .	88
2.5	Conclusion . . . . .	93
<b>3</b>	<b>Modélisation du cycle d'injection</b>	<b>95</b>
3.1	Introduction . . . . .	95
3.2	Modèle de calcul . . . . .	96

3.3	Géométrie et hypothèses . . . . .	96
3.3.1	Modes de transferts thermiques . . . . .	98
3.4	Résolution numérique des équations régissant le refroidissement du polymère injecté . . . . .	104
3.4.1	Programme de calcul . . . . .	106
3.4.2	Validation des modèles . . . . .	106
3.4.3	Influence de la résistance thermique de contact (RTC) . . . . .	108
3.5	Détection des paramètres influents . . . . .	108
3.5.1	Etude de l'influence des propriétés du matériau sur le refroidissement de la pièce injectée . . . . .	110
3.6	Conclusion . . . . .	116
<b>4</b>	<b>Exploitations des résultats : Confrontation Calculs–Mesures</b>	<b>119</b>
4.1	Introduction . . . . .	119
4.2	Piézo-dépendance de la cinétique de cristallisation . . . . .	120
4.2.1	La piézo-dépendance expérimentale du plateau de cristallisation	120
4.2.2	Modélisation de la piézo-dépendance du plateau de cristallisation	121
4.2.3	Identification des températures de fusion thermodynamique ( $T_f$ ) et de transition vitreuse ( $T_g$ ) . . . . .	121
4.3	Description de la piézo-dépendance des propriétés thermo-physiques .	124
4.3.1	Identification de la thermo-dépendance de la conductivité thermique à différentes pressions . . . . .	125
4.3.2	Identification de la piézo-dépendance de la conductivité thermique . . . . .	127
4.4	Origine de la piézo-dépendance du temps de maintien . . . . .	128
4.4.1	Piézo-dépendance expérimentale . . . . .	128
4.4.2	Piézo-dépendance simulée . . . . .	129
4.5	Conclusions . . . . .	131
<b>5</b>	<b>Conclusion générale et Perspectives</b>	<b>133</b>
5.1	Conclusion générale . . . . .	133
5.2	Perspectives . . . . .	135

# Table des figures

1.1	Monomère avec deux fonctions chimiques (Acide 6-amino hexanoïque)	6
1.2	Monomère difonctionnel . . . . .	6
1.3	Monomère avec double liaison (propylène) et monomère cyclique (oxyde d'éthylène) . . . . .	6
1.4	Structure d'un polymère amorphe - chaîne moléculaire compacte et désordonnée (pelote statistique) . . . . .	7
1.5	Evolution du module de Young en fonction de la température . . . . .	8
1.6	Structure du polymère semi-cristallin. . . . .	8
1.7	Schéma d'une presse à injecter. . . . .	10
1.8	Schéma d'un cycle d'injection. . . . .	11
1.9	Phase de plastification . . . . .	11
1.10	Phase de remplissage . . . . .	12
1.11	Phase de maintien en pression . . . . .	13
1.12	Phase de refroidissement. . . . .	14
1.13	Courbe de pression d'un cycle d'injection. . . . .	16
1.14	Schématisation d'un sphérolite [14] . . . . .	18
1.15	Différentes zones de cristallisation de la pièce injectée . . . . .	18
1.16	Confrontation des températures mesurées et modélisées utilisant le modèle de Nakamura [13]. . . . .	22
1.17	Calcul de l'influence de la pression initiale sur l'évolution de la température à cœur du polymère [11]. . . . .	23
1.18	Définition de la résistance thermique de contact (RTC) [33]. . . . .	25
1.19	Evolution de la RTC à deux côtés du moule [33]. . . . .	26
1.20	Variation de température dans la pièce à une position donnée en fonction du temps de cycle pour deux valeurs de RTC [43]. . . . .	27
1.21	L'évolution des courbes lissées de RTC calculée avec 4 conditions de moulage différentes [44]. . . . .	28
1.22	Evolution de la RTC à l'interface polymère-moule [46]. . . . .	29
1.23	Evolution de la conductance thermique en fonction de la rugosité de la surface du moule [46]. . . . .	30
1.24	Retrait thermique et celui dû à la pression en fonction du temps selon la longueur et selon l'épaisseur respectivement [52]. . . . .	32
1.25	Retrait en fonction de la distance du seuil d'injection pour différents matériaux : (a) PS, PC, PBT et (b) HDPE [51]. . . . .	33
1.26	L'effet des conditions du moulage sur le retrait pour le polymère amorphe PS [51]. . . . .	34

1.27	L'effet des conditions du moulage sur le retrait pour les polymères semi-cristallins [51]. . . . .	35
1.28	a – Influence de la pression dans le moule sur la déformation de la cavité ; b – Influence de la déformation du moule sur le retrait volumique de la pièce moulée ( <i>carré</i> – retrait simulé par Moldflow ; <i>cercle</i> – retrait mesuré par rapport à la cavité originelle ; <i>disque plein</i> - retrait mesuré par rapport à la cavité déformée) [56]. . . . .	36
1.29	L'évolution de la pression dans la cavité mesurée par différents capteurs de pression et l'évolution du retrait mesurée par la jauge de contrainte (à $P_m = 40\text{MPa}$ et $t_m = 10\text{s}$ ) [53]. . . . .	37
1.30	L'évolution du retrait en fonction du changement du temps de maintien (a) (à $P_m=40\text{MPa}$ ) et de la pression de maintien (b) [53]. . . . .	38
1.31	L'évolution du retrait mesurée et calculée le long de la direction de l'écoulement en fonction de la pression de maintien à $t_m = 10\text{s}$ [54]. . . . .	38
1.32	Evolution de la température au cœur du polymère dans trois cas différents [31]. . . . .	40
1.33	Profil de pressions expérimentales (a) et de pressions numériques simulées avec (b) et sans (c) l'effet de la pression sur la viscosité de PS [60]. . . . .	42
1.34	Ordres de grandeur de la conductivité thermique de quelques matériaux [3]. . . . .	42
1.35	Evolution de la conductivité thermique du PP en fonction de la température mesurée par Dos Santos et al. [64]. . . . .	43
1.36	Conductivité thermique du PP de $23^\circ\text{C}$ à $242^\circ\text{C}$ [11]. . . . .	43
1.37	Conductivité thermique de LDPE à différentes pressions en refroidissement [59]. . . . .	45
1.38	Conductivité thermique du PP de $250^\circ\text{C}$ à $50^\circ\text{C}$ à 20, 80 et 120 MPa de pression [66]. . . . .	45
1.39	Schéma d'une DSC à flux de chaleur . . . . .	46
1.40	Une courbe de DSC mesurée sur le polymère semi-cristallin. . . . .	47
1.41	Modèle de variation de $C_p$ du PP avec la pression [31]. . . . .	49
1.42	Thermo-dépendance de capacité calorifique de PP et leurs composites à pression constante [71]. . . . .	49
1.43	Piézo-dépendance de capacité calorifique de PP et leurs composites à température constante [71]. . . . .	49
1.44	Courbes pvT lissées à partir des données expérimentales (symboles) à une vitesse de refroidissement de l'ordre de $2,4^\circ\text{C}/\text{min}$ [76]. . . . .	51
1.45	Diagrammes pvT du PP mesurée et modélisée par la loi de mélange [11]. . . . .	53
1.46	Enthalpie libre d'un système diphasique cristal/fondu [78]. . . . .	54
1.47	Résultats expérimentaux pour la température de fusion de iPP [28] . . . . .	55
1.48	Influence de la pression sur la température de fusion thermodynamique d'iPP de différents modèles. . . . .	56
2.1	Presse à injecter utilisée . . . . .	60
2.2	Les moules d'OPERP : ancien moule (a) et nouveau moule (b) . . . . .	61
2.3	Nouveau moule avec la sonde de température . . . . .	62

2.4	Signaux de la température mesurée au cœur de la pièce injecté avant l'élargissement du seuil d'alimentation . . . . .	62
2.5	Signaux de la température mesurée au cœur de la pièce injecté après l'élargissement du seuil d'alimentation . . . . .	64
2.6	Capteur de pression-température . . . . .	64
2.7	Positions des capteurs sur la partie mobile et la partie fixe du moule .	64
2.8	Signaux acquis par les capteurs P-T . . . . .	65
2.9	Capteur de flux et son conditionneur . . . . .	65
2.10	Flux de chaleur mesuré à l'interface pièce/moule par le capteur de densité de flux . . . . .	66
2.11	Schéma du thermocouple . . . . .	66
2.12	(a) détail du système de maintien de la sonde de température dans le moule, (b) sonde de température, (c) le point de soudure des fils de thermocouple . . . . .	67
2.13	La pièce moulée avec sonde de température . . . . .	67
2.14	Sonde de température . . . . .	68
2.15	Températures simulées avec et sans présence de la sonde volante au cœur de la pièce injectée . . . . .	69
2.16	Enregistreur 16 voies DAS 1000 . . . . .	69
2.17	Chaîne d'acquisition pour les mesures expérimentales . . . . .	70
2.18	Signaux mesurés lors d'un cycle de moulage . . . . .	70
2.19	Le conductivimètre HotDisk (TPS 2500) . . . . .	72
2.20	Principe du montage HotDisk . . . . .	72
2.21	La sonde en Kapton de HotDisk . . . . .	73
2.22	Schéma d'un échantillon de PP instrumenté . . . . .	74
2.23	Evolution de la conductivité thermique du PP ensemencé et non ensemencé en fonction de la température . . . . .	74
2.24	DSC - Mettler Toledo . . . . .	75
2.25	Programme de température . . . . .	77
2.26	Courbe DSC mesurée avec le PP <sub>e</sub> . . . . .	77
2.27	Evolution de l'enthalpie de fusion du PP <sub>e</sub> en fonction de la pression hydraulique de consigne . . . . .	78
2.28	Protocole expérimental de la mesure de la capacité thermique du PP <sub>e</sub>	79
2.29	Evolution de la chaleur spécifique en fonction de la température . . .	79
2.30	Influence de la température du moule sur la durée d'application de la pression de maintien pour le PP <sub>e</sub> . . . . .	81
2.31	Influence de la température du moule sur la durée d'application de la pression de maintien pour le PP <sub>ne</sub> . . . . .	82
2.32	Influence de la pression sur le temps de figeage du seuil du polymère PP <sub>e</sub> . . . . .	83
2.33	Influence de la pression sur le temps de figeage du seuil du polymère PP <sub>ne</sub> . . . . .	83
2.34	Influence de la pression sur le temps de figeage du seuil du polymère PS	84
2.35	Détermination de la position du thermocouple : a) pièce découpée, b) repérage de la position par analyse d'images. . . . .	85

2.36	Position du thermocouple lors des divers moulages réalisés différentes pressions de maintien des pièces injectées en $PP_{enc}$ . . . . .	86
2.37	Evolution de la température près de la surface de la pièce injectée . . . . .	87
2.38	Evolution de la température au cœur de la pièce injectée . . . . .	87
2.39	Evolution de la température mesurée au cœur de la pièce injectée en $PP_e$ à différentes pressions de maintien (a) courbes de température obtenues ; (b) zoom sur les plateaux de cristallisation . . . . .	88
2.40	Dérivation de la température mesurée au cœur de la pièce injectée . . . . .	89
2.41	Evolution de la température mesurée au cœur de la pièce injectée en $PP_{ne}$ à différentes pressions de maintien . . . . .	89
2.42	Evolution de la température mesurée au cœur de la pièce injectée en $PP_{enc}$ à différentes pressions de maintien . . . . .	90
2.43	Evolution de la température du plateau de cristallisation en fonction de la pression des matériaux : $PP_e$ , $PP_{ne}$ et $PP_{enc}$ . . . . .	92
2.44	Positions des thermocouples dans l'épaisseur des pièces injectées . . . . .	92
2.45	Profil de température du $PP_e$ et $PP_{ne}$ mesurée à $P_m=5\text{MPa}$ , $y=1,83\text{mm}$ . . . . .	92
2.46	Profil de température du $PP_e$ , $PP_{ne}$ et $PP_{enc}$ mesurée à $P_m=25\text{MPa}$ , $y=2,1\text{mm}$ . . . . .	94
2.47	Profil de température du $PP_{enc}$ et $PP_{ne}$ mesurée à $P_m=35\text{MPa}$ , $y=1,64\text{mm}$ . . . . .	94
3.1	Géométrie et dimensions de la pièce injectée . . . . .	97
3.2	Modèle décrivant le refroidissement de la pièce (dimensions en mm) (a) avant et (b) après éjection . . . . .	97
3.3	Comparaison des expressions du tableau 3.1 utilisées pour décrire la thermo-dépendance de la chaleur spécifique avec les mesures de DSC. . . . .	101
3.4	Thermo-dépendance de la conductivité d'un polypropylène isotactique : comparaison des expressions données dans le tableau 3.2 . . . . .	102
3.5	Diagramme pVT du polypropylène ensemencé (PP9642) . . . . .	103
3.6	Signaux acquis par les capteurs P-T . . . . .	105
3.7	Evolution de la pression de maintien lissée. . . . .	105
3.8	Organigramme du programme de simulation développé. . . . .	106
3.9	Evolution de la température mesurée et simulée au cœur de la pièce injectée en PS. . . . .	107
3.10	Mise en évidence du plateau de cristallisation à l'aide de l'outil de simulation développé . . . . .	109
3.11	Courbes de température au cœur et près de la peau de la pièce injectée obtenues pour trois valeurs de RTC (la RTC de référence est prise égale à $5 \times 10^{-4} \text{ W}/(\text{K} \cdot \text{m}^2)$ ). . . . .	109
3.12	Evolution de la température simulée au cœur de la pièce en fonction de la chaleur spécifique ( $C_p$ ) . . . . .	110
3.13	Evolution de la température simulée au cœur de la pièce en fonction la chaleur spécifique . . . . .	111
3.14	Evolution de la température simulée au cœur de la pièce en variant la conductivité thermique ( $\lambda$ ) . . . . .	112
3.15	Evolution de la température simulée au cœur de la pièce en fonction de la conductivité thermique ( $\lambda$ ) . . . . .	112

3.16	Evolution de la température et de la vitesse de refroidissement simulés au cœur de la pièce pour différentes valeurs d'enthalpie de cristallisation ( $\Delta H$ ) . . . . .	113
3.17	Evolution de la température simulée au cœur de la pièce pour différentes valeurs de la température de fusion thermodynamique . . . . .	115
3.18	Evolution de la température simulée au cœur de la pièce pour différentes valeurs de la température de transition vitreuse . . . . .	115
4.1	Evolution de la température du plateau de cristallisation en fonction de la pression . . . . .	120
4.2	Température simulée au cœur de la pièce avec différentes expression de la température de fusion thermodynamique ( $T_f$ ) [28, 30, 69] à même pression de maintien ( $P = 6$ MPa). . . . .	121
4.3	Organigramme de la procédure d'identification suivie pour identifier la piézo-dépendance de $T_m$ et $T_g$ . . . . .	122
4.4	Evolution de $(T_f - T_f^{atm})$ en fonction de la pression, comparaison des résultats d'identification avec ceux rapportés dans littérature. . . . .	123
4.5	Evolution de $(T_g - T_g^{atm})$ en fonction de la pression, comparaison des résultats d'identification avec ceux rapportés dans littérature. . . . .	124
4.6	Comparaison entre les courbes simulées et mesurées sous différentes valeurs de la pression de maintien. Les simulations ont été réalisées avec différentes expressions de conductivité thermique rapportées dans littérature. . . . .	125
4.7	Comparaison des courbes de température simulées avec la conductivité identifiée et celles mesurées sous différentes valeurs de la pression de maintien. . . . .	126
4.8	Thermo-dépendance de la conductivité thermique du $PP_e$ identifiée sur des courbes de température obtenues sous diverses pressions de maintien ( $RTC = 5 \times 10^{-4}$ m <sup>2</sup> K/W). . . . .	127
4.9	Thermo-dépendance de la conductivité thermique du $PP_e$ identifiée sur des courbes de température obtenues sous diverses pressions de maintien ( $RTC = 10^{-3}$ m <sup>2</sup> K/W). . . . .	128
4.10	Piézo-dépendance des paramètres $A_{\lambda_a}$ et $C_{\lambda_{sc}}$ identifiée pour deux valeurs différentes de RTC ( $10^{-3}$ et $5 \times 10^{-4}$ m <sup>2</sup> K/W). Les lignes continues correspondent au lissage des valeurs identifiées. . . . .	129
4.11	Modèle décrivant le refroidissement du seuil d'alimentation ( $R=1,5$ mm). 129	
4.12	Evolution de la surface figée normée $S_n$ ( $T_{figeage} = 60^\circ$ C). . . . .	130
4.13	Evolution du temps de figeage mesuré et simulé avec et sans prise en compte de la piézo-dépendance de la température de fusion thermodynamique et de la conductivité thermique ( $T_{figeage} = 60^\circ$ C). . . . .	130
5.1	Soudeuse par point. . . . .	146



# Liste des tableaux

1.1	Les phénomènes dominants du procédé d'injection. . . . .	15
1.2	Equation de chaleur dans différentes phases d'injection . . . . .	24
1.3	Les différents modèles de la résistance thermique de contact (RTC). . . . .	31
1.4	Température de cristallisation de PP à différentes pressions [66]. . . . .	44
1.5	Piézo-dépendance de la conductivité thermique du polymère semi-cristallin. . . . .	46
1.6	Les différents modèles de température de fusion thermodynamique . . . . .	56
1.7	Bilan de l'effet de la pression. . . . .	57
2.1	Les différents matériaux étudiés . . . . .	71
2.2	Caractéristiques de la DSC du laboratoire OPERP . . . . .	76
2.3	Echantillon pour les mesures par DSC . . . . .	76
2.4	Conditions de moulage . . . . .	80
2.5	Pression de maintien mesurée . . . . .	81
2.6	Température du plateau de cristallisation ( $T_c$ ) des pièces injectées en $PP_e$ en fonction de la pression de maintien . . . . .	89
2.7	Température du plateau de cristallisation ( $T_c$ ) des pièces injectées en $PP_{ne}$ en fonction de la pression de maintien . . . . .	90
2.8	Température du plateau de cristallisation ( $T_c$ ) des pièces injectées en $PP_{enc}$ en fonction de la pression de maintien . . . . .	90
2.9	Les positions comparables des trois séries d'injection . . . . .	91
3.1	Coefficients de la chaleur spécifique relatifs à différentes références pour du polypropylène isotactique . . . . .	101
3.2	Coefficients de la conductivité thermique relatifs à différentes références pour le polypropylène isotactique . . . . .	102
3.3	Coefficients de la loi des mélanges décrivant l'évolution du pvT du polypropylène ensemencé (PP9642) . . . . .	103
3.4	Exemple de paramètres d'injection nécessaires pour effectuer une simulation . . . . .	104
3.5	Paramètres utilisés pour l'étude de sensibilité . . . . .	110
3.6	Sensibilité des propriétés de matériau . . . . .	114
3.7	Influence l'augmentation des propriétés du matériau sur la courbe de refroidissement de la pièce injectée . . . . .	116
4.1	Paramètres de la température de fusion thermodynamique et de transition vitreuse identifiés. . . . .	123

## Liste des tableaux

---

4.2	Valeurs moyennes des paramètres identifiés. . . . .	123
4.3	Paramètres identifiés décrivant l'évolution de la thermo-dépendance de la conductivité thermique à différentes pressions de maintien. . . . .	126
4.4	Temps de figeage du seuil d'alimentation du $PP_e$ en fonction de la pression. . . . .	128

## Résumé

Le présent travail s'intéresse à l'analyse de l'effet de la pression sur les paramètres de mise en œuvre dans le cas d'un polymère semi-cristallin (polypropylène isotactique). Un outil de mesure de température in situ développé par le laboratoire et amélioré au cours de cette étude permet de faire des mesures sous diverses pressions de maintien (jusqu'à 60 MPa). Les mesures de température effectuées au cœur d'une pièce injectée à diverses pressions de maintien ont montré une piézo-dépendance de la température et plus particulièrement du plateau de cristallisation. La piézo-dépendance du plateau de cristallisation est en accord avec ce qui a été déjà observé par d'autres auteurs. Les résultats montrent également une accélération du refroidissement de la pièce moulée en fonction de la pression. Afin de prédire le comportement en refroidissement de la pièce, un outil numérique faisant appel au code Comsol pour le calcul par éléments finis a été développé. Cet outil nous permet de faire des simulations du refroidissement de la pièce injectée de la fin du remplissage jusqu'au refroidissement hors du moule. Il dispose également d'options permettant de réaliser des identifications par recalage par éléments finis des propriétés du matériau injecté. Il a été ainsi utilisé avec succès pour identifier la piézo-dépendance des paramètres  $T_f$  et  $T_g$ . Il a permis également de mesurer la piézo-dépendance de la conductivité thermique avec des résultats en accord avec la littérature. Les résultats montrent que la prise en compte de la piézo-dépendance des propriétés thermo-physiques et de cristallisation est indispensable afin d'obtenir une prédiction fiable du refroidissement.

**Mots-clefs** : injection, moulage, cristallisation, transfert thermique, identification, pression de maintien, polypropylène.

## Abstract

This work deals with the influence of the holding pressure in the case of the injection moulding of a semi-crystalline polymer (isotactic polypropylene). A suitable embedded thermocouple probe, build in-house, is used to measure the moulded part temperature under different values of the holding pressure (up to 60 MPa). The performed measurements show that the core temperature is piezo-dependent especially the crystallization plateau area. The crystallization plateau piezo-dependency is in good agreement with what was already observed by some authors. The results show that an increase of the holding pressure level leads to a quicker cooling of the moulded part. In order to predict the part cooling, a numerical tool that calls Comsol Multiphysics for the finite element analysis was developed. This tool permits one to simulate the part cooling from the end of the cavity filling to the complete freeze out of the mould. In addition to this, the developed tool can be used to identify the thermo and piezo-dependence of the injected polymer properties. Thus, the tool is used successfully to identify the piezo-dependence of the crystallization parameters  $T_f$  and  $T_g$  as well the thermal conductivity. The obtained results are in good agreement with those reported in literature. This study shows that taking into account the piezo-dependence of some material properties is necessary in order to achieve accurate prediction of the moulded part cooling.

**Keywords** : injection, moulding, crystallization, heat transfer, parameters identification, holding pressure, polypropylene.

# Remerciement

J'ai mené ce travail de thèse au laboratoire Outillages et Procédés d'Elaboration Réactifs des Polymères (OPERP ERT1086) de l'Université de Nantes. Je tiens en premier lieu à remercier la région Pays de la Loire pour avoir financé cette étude.

Je remercie chaleureusement Monsieur Rémi DETERRE, directeur de thèse, Monsieur Sofiane BELHABIB et Madame Cécile NICOLAZO, co-encadrants de thèse, de m'avoir accompagné avec leur soutien précieux et avec patience pour mener à bien cette thèse. Grâce à eux, j'ai pu surmonter les difficultés de la langue afin de réussir la rédaction de la thèse. J'ai apprécié et appris beaucoup de leurs méthodes de travail qui seront nécessaires aussi dans ma vie professionnelle.

Je tiens à remercier sincèrement les membres du laboratoire OPERP, Monsieur Alain SARDA, Monsieur Philippe VACHOT, Monsieur Pierre MOUSSEAU, pour leurs disponibilités, leurs aides et leurs collaborations précieuses dans ce travail.

J'adresse un grand merci à Monsieur Yannick MADEC, technicien du laboratoire OPERP, pour ses supports techniques qui m'a aidé pour la partie expérimentale de ce travail.

Je remercie Messieurs Zied CHEHEB, Anouar SOUID et Julien LAUNAY, pour leurs aides et leurs encouragements pendant mes trois ans de thèse, grâce à eux, j'ai eu une bonne ambiance de travail.

J'exprime également mes remerciements aux membres du Jury qui ont accepté de venir débattre autour de mon sujet.

Merci à tous ceux que j'ai connu et qui m'ont encouragé durant cette période de thèse.

Je tiens à remercier très sincèrement mes parents et mon petit frère, pour leurs encouragements, même dans les moments difficiles.



# Nomenclature

$T_g$  : la température de transition vitreuse  
 $C_p$  : la capacité calorifique à pression constante  
 $T_c$  : la température de cristallisation  
 $T_f$  : la température de fusion thermodynamique  
 $\lambda$  : la conductivité thermique du polymère  
 $a$  : la diffusivité thermique du polymère  
 $\eta$  : la viscosité dynamique  
 $\Delta H_f$  : l'enthalpie de fusion  
 $K(T)$  : la fonction de la cinétique de cristallisation  
 $\rho$  : la masse volumique  
 $v$  : le volume spécifique  
 $\alpha$  : le taux de cristallinité  
 $t_m$  : le temps de maintien  
 $t_{ref}$  : le temps de refroidissement  
 $x$  : la direction de la largeur de la pièce moulée  
 $y$  : la direction de l'épaisseur de la pièce moulée  
 $z$  : la direction de l'écoulement matière dans l'empreinte du moule  
 $V$  : le vecteur vitesse  
 $\sigma$  : le tenseur des contraintes de *Cauchy*  
 $\beta$  : le coefficient de dilatation  
 $h$  : le coefficient d'échange thermique  
 $RTC$  : la résistance thermique de contact  
 $T$  : la température  
 $T_{inj}$  : la température d'injection  
 $T_m$  : la température du moule  
 $P_m$  : la pression de maintien  
 $v_{inj}$  : la vitesse de la vis d'injection  
 $T_\infty = T_g - 30$   
 $p$  : la pression  
 $t$  : le temps  
 $X_c$  : la fraction volumique cristallisée  
 $X_\infty$  : la fraction volumique cristallisable  
 $N_0$  : le nombre de germes de cristallisation initiaux  
 $G_0$  : le coefficient pré-exponentiel de la vitesse de germination  
 $U^*$  : l'énergie d'activation  
 $R$  : la constante universelle de gaz parfait

$K_g$  : le paramètre de nucléation relatif à l'énergie nécessaire pour la formation d'un germe de taille critique

$k_{\text{Avrami}}$  : la constante d'Avrami

$n$  : l'exposant d'Avrami

$k_{\text{Ozawa}}$  : la constante cinétique d'Ozawa

$m$  : la masse

$r$  : le retrait

PP<sub>e</sub> : le polypropylène ensemencé

PP<sub>ne</sub> : le polypropylène non ensemencé

PP<sub>enc</sub> : le polypropylène nano charges



# Introduction générale

L'usage des matériaux polymères, présents dans quasiment tous les domaines, est devenu incontournable à l'homme depuis le début du XXème siècle. Leur synthèse et leur mise en forme représentent un enjeu capital. Dans le cadre de ce travail on s'intéresse à la mise en œuvre par injection. L'injection est le processus de mise en œuvre le plus largement utilisé en termes de sites utilisateurs. Ce procédé permet des cadences de fabrication élevées et un coût de revient relativement faible. Le recours aux simulations numériques est de grande importance, il permet notamment de prédire les phénomènes physiques au cours du processus de moulage, ce qui permet donc d'optimiser le procédé d'injection. Les résultats de la simulation dépendent de la qualité des lois gérant les différents phénomènes mis en jeu lors des transformations subies par le matériau utilisé. Un premier travail a été réalisé au sein du laboratoire sur l'analyse du comportement thermique et dimensionnel des pièces moulées par injection [1]. Lors de cette étude, nous avons pu mettre en évidence la présence d'un plateau sur la courbe de refroidissement mesurée au cœur d'une pièce moulée en polypropylène. Ce plateau a été associé à la cristallisation du polymère semi-cristallin. La mesure directe de ce plateau de cristallisation, nous a permis de vérifier divers modèles de cinétique de cristallisation. Cependant, pour aboutir à une bonne concordance entre l'expérience et le calcul, il s'est avéré nécessaire de modifier certains paramètres de la loi que nous avons retenue (cinétique de Hoffmann-Lauritzen). Cette modification pouvait être associée à une piezo dépendance de certains paramètres. Il reste maintenant à confirmer et vérifier l'origine physique de la piezo dépendance de ces paramètres aux conditions de mise en œuvre.

Ainsi, l'objectif fixé dans cette thèse est d'étudier l'influence de la pression sur l'évolution des propriétés thermo-physiques des polymères lors de leur mise en forme par injection afin d'améliorer la prédiction du refroidissement des pièces moulées.

Cette étude concerne la simulation de l'injection des polymères semi-cristallins, essentiellement divers types de polypropylènes. Elle comporte deux parties : une partie expérimentale et une partie numérique. La partie expérimentale a pour objectif de mesurer l'évolution des propriétés sous diverses pressions lors de l'injection. La pièce moulée lors de l'étude est une plaque rectangulaire injectée dans un moule instrumenté en pression, température et flux thermique. Le moule est également équipé d'une sonde volante développée par au laboratoire OPERP pour la mesure de la température dans l'épaisseur de la pièce étudiée [2]. L'objectif de la partie numérique est de simuler le comportement de la pièce moulée durant tout le cycle de l'injection à partir du remplissage jusqu'au refroidissement complet de la pièce éjectée. Le logiciel Comsol Multiphysics est utilisé pour les calculs éléments finis. Les paramètres du procédé d'injection et les propriétés du polymère, décrits en fonction de la tempéra-

ture et de la pression, sont les données nécessaires pour réaliser les calculs et sont introduites grâce à un programme écrit en langage Matlab. Une procédure numérique d'identification basée sur la confrontation des résultats numériques et expérimentaux permet de mettre en évidence l'influence de la pression sur les propriétés de mise en œuvre du polymère.

La thèse comporte quatre chapitres. Le premier chapitre donne une revue bibliographique sur l'état de l'art concernant l'étude des matériaux polymères semi-cristallins. L'accent a été mis sur les travaux concernés par l'étude des différentes transformations subies par le matériau depuis la trémie jusqu'au refroidissement complet à l'air libre. On y trouvera également des références aux travaux ayant traité l'influence de la pression sur les différentes propriétés du matériau et aux différents stades de la transformation.

Le deuxième chapitre présente le dispositif expérimental utilisé afin de mettre en évidence l'effet de la pression sur le refroidissement des pièces moulées par injection. Les mesures sont réalisées sur trois variantes de polypropylènes : le PP ensemencé, le PP non ensemencé et le PP nano-charges. Les résultats expérimentaux obtenus sont également présentés dans ce chapitre.

Le troisième chapitre, quant à lui, présente le modèle utilisé pour décrire le refroidissement de la pièce au cours de l'injection. La validation du modèle permet ensuite d'analyser l'influence de certaines propriétés du matériau sur le refroidissement de la pièce injectée.

Le dernier chapitre comporte une procédure d'identification qui permet de déterminer les paramètres dont la piezo dépendance donne un bon accord entre les résultats expérimentaux et numériques.

# Chapitre 1

## Etude bibliographique

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>5</b>
<b>1.2</b>	<b>Rappels sur les polymères</b>	<b>5</b>
1.2.1	Classement selon les procédés de synthèse des polymères . . .	6
1.2.2	Classement selon la structure des polymères . . . . .	7
1.2.3	Les polymères utilisés dans nos travaux . . . . .	8
<b>1.3</b>	<b>Le procédé de mise en œuvre par injection</b>	<b>9</b>
1.3.1	Les procédés de mise en œuvre . . . . .	9
1.3.2	Le procédé d'injection . . . . .	10
1.3.3	Description et modélisation des phénomènes mis en jeu durant le cycle d'injection . . . . .	16
<b>1.4</b>	<b>Les propriétés de la matière mises en jeu lors de la mise en œuvre</b>	<b>37</b>
1.4.1	Propriétés thermiques des polymères . . . . .	39
1.4.2	Propriétés thermodynamiques des polymères . . . . .	50
<b>1.5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>58</b>

---

### 1.1 Introduction

Ce chapitre présente les polymères thermoplastiques (amorphe et semi-cristallin) et les procédés de mise en forme des polymères, plus particulièrement le procédé d'injection. Nous décrivons les différents phénomènes mis en jeu lors du cycle d'injection, tels que les transferts thermiques, le retrait et la cristallisation du polymère, ainsi que leur modélisation. Ces phénomènes font intervenir des propriétés thermo-physiques du matériau polymère susceptibles de dépendre de la température et de la pression.

### 1.2 Rappels sur les polymères

Après un rappel de la définition et de la classification des polymères, nous présentons les polymères utilisés lors de nos travaux.

Les polymères synthétiques sont obtenus par réactions chimiques appelées polymérisations, ces réactions chimiques produisent des macromolécules à partir de nombreuses petites entités répétitives appelées “monomères”. On parle d’homopolymère lorsque les macromolécules sont constituées d’un seul type de monomère et de copolymère lorsqu’elles sont constituées de plusieurs types de monomères.

Les matériaux polymères peuvent être classés en différentes familles à partir de leur structure chimique, de leur mode d’élaboration ou de leurs propriétés. La limite entre ces classifications est souvent arbitraire. On présentera dans ce qui suit deux classifications : la première repose sur les procédés de synthèse et la deuxième sur la structure [3].

### 1.2.1 Classement selon les procédés de synthèse des polymères

Il existe deux types de polymérisation : la polycondensation (ou polymérisation pas à pas) et la polymérisation en chaîne.

La polycondensation intervient entre des monomères possédant deux fonctions chimiques capables de réagir entre elles. Ce mode de synthèse nécessite d’avoir une molécule qui porte deux fonctions chimiques (cf. figure 1.1) ou alors deux monomères difonctionnels (cf. figure 1.2).

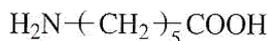


FIG. 1.1 – Monomère avec deux fonctions chimiques (Acide 6-amino hexanoïque)

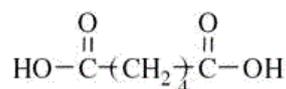
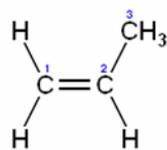
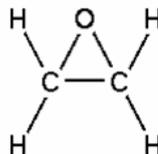


FIG. 1.2 – Monomère difonctionnel

La polycondensation produit les macromolécules et souvent un sous produit comme l’eau. La polymérisation en chaîne concerne les monomères possédant une double liaison entre deux atomes de carbone (par ex : propylène (cf. figure 1.3(a) ), ou des monomères cycliques, comme l’oxyde d’éthylène (cf. figure 1.3(b)).



a) Propylène



b) Oxyde d’éthylène

FIG. 1.3 – Monomère avec double liaison (propylène) et monomère cyclique (oxyde d’éthylène)

Dans cette réaction, les monomères s’associent sans réaction d’élimination simultanée.

## 1.2.2 Classement selon la structure des polymères

Les polymères sont souvent classés en deux grandes familles suivant leurs propriétés à savoir : les thermodurcissables et les thermoplastiques.

Les thermodurcissables sont des polymères qui comportent des liaisons chimiques covalentes entre les macromolécules. Ils ne peuvent pas être refondus lors d'une élévation de la température. A titre d'exemple, le caoutchouc vulcanisé et les résines polyimides font partie de la famille des thermodurcissables.

Les thermoplastiques sont constitués de chaînes macromoléculaires reliées entre elles par des interactions de type *Van der Waals* (interactions faibles). Les thermoplastiques se ramollissent sous l'effet de la chaleur et reprennent leur rigidité lors du refroidissement : il s'agit d'un processus réversible. Selon la morphologie des polymères thermoplastiques, on peut distinguer deux catégories : les polymères amorphes et les polymères semi-cristallins.

Les polymères amorphes (ex. : polystyrène, polycarbonate,...) sont constitués d'un empilement de chaînes moléculaires compactes et désordonnées (cf. figure 1.4).

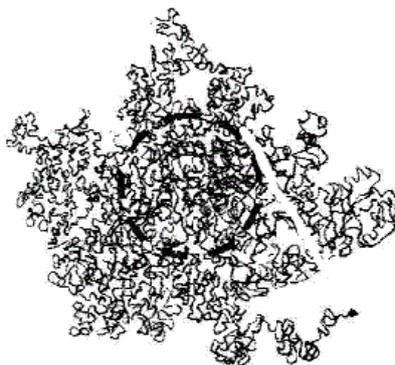


FIG. 1.4 – Structure d'un polymère amorphe - chaîne moléculaire compacte et désordonnée (pelote statistique)

Les polymères amorphes sont caractérisés par une température de transition vitreuse ( $T_g$ ). Au dessous de cette température, ils présentent le comportement d'un solide élastique (l'état vitreux). L'agitation moléculaire dans un polymère amorphe n'est pas suffisante pour provoquer une diffusion comme dans un liquide, donc, les molécules vibrent autour de leurs positions initiales mais restent relativement attachées à leurs sites. Quand la température passe au dessus de  $T_g$ , les polymères amorphes passent d'un état vitreux rigide à un état caoutchoutique (cf. figure 1.5).

Les polymères amorphes ont un point de transition vitreuse  $T_g$ , mais pas de point de fusion (température de fusion,  $T_f$ ).

Dans un polymère semi-cristallin, il existe une phase dans laquelle les molécules sont empilées de façon parfaitement ordonnée dans des lamelles cristallines (cf. figure 1.6). Cependant l'encombrement moléculaire empêche souvent la reproduction parfaite du cristal dans un grand volume. Ainsi, les polymères utilisés dans l'industrie n'ont pas un taux de cristallinité de 100 %, ils possèdent une fraction non cristallisée. Le taux de cristallisation dépend fortement des paramètres de mise en œuvre

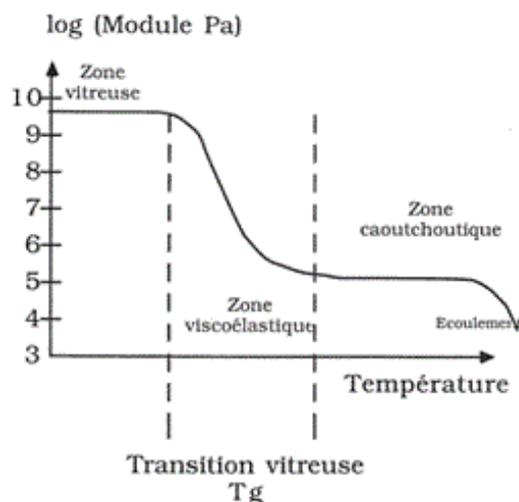


FIG. 1.5 – Evolution du module de Young en fonction de la température

du polymère. Les polymères semi-cristallins couramment utilisés sont le polyéthylène (PE), le polyamide (PA), le polypropylène (PP), ...

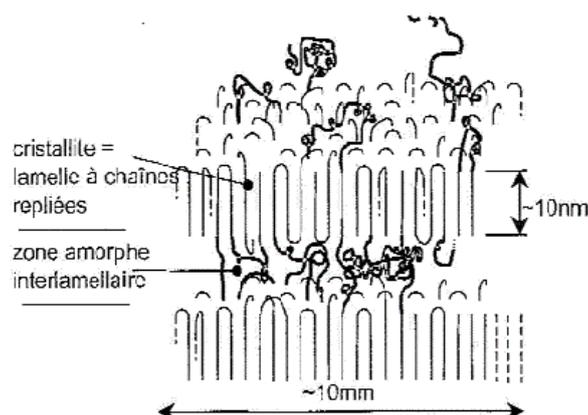


FIG. 1.6 – Structure du polymère semi-cristallin.

Les polymères semi-cristallins ont une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) pour la phase amorphe et une température de fusion ( $T_f$ ) pour la phase cristalline. Ils sont souvent utilisés à une température qui se situe entre la  $T_g$  de leur phase amorphe et la  $T_f$  de leur phase cristalline, ce qui permet de profiter de la souplesse de la phase amorphe et de la rigidité de la phase cristalline.

### 1.2.3 Les polymères utilisés dans nos travaux

Dans ce travail, nous avons choisi d'étudier le polystyrène et le polypropylène respectivement représentatifs des polymères amorphes et semi-cristallins. Tous les deux sont des polymères de grande diffusion et largement utilisés en injection. Ils ont fait l'objet de nombreuses études et certaines caractéristiques sont connues.

Le polystyrène utilisé dans nos travaux est le PS de référence Lacqrene 1541 fourni par la société Atofina dont le comportement thermique en injection a été étudié dans

les travaux de thèse de Y.Farouq [1].

Nous avons utilisé plusieurs types de polypropylènes : le polypropylène PPC9760 [4], le polypropylène PPC9642 [5] de la société Total Petrochemicals et un PP nanochargé fourni par le laboratoire LiMATB [6]. Le PPC9642 est un polypropylène ensemencé qui contient des micro-charges de talc et le PP nanochargé contient des charges encore plus petites. Ces charges dans le polymère semi-cristallin sont des sites favorisant la germination qui vont donc être initiateurs de la cristallisation.

Dans les parties suivantes, nous allons présenter les procédés de mise en œuvre des polymères et décrire plus particulièrement le procédé d'injection.

## 1.3 Le procédé de mise en œuvre par injection

Il existe plusieurs procédés de mise en œuvre des polymères. Cette partie présente plus particulièrement le procédé de mise en œuvre par injection qui est utilisé largement dans la plasturgie et dans ce travail de thèse.

### 1.3.1 Les procédés de mise en œuvre

La mise en œuvre des polymères consiste à mettre en forme la matière issue de la synthèse (sous forme de poudre, granulés ou liquide) pour lui donner la géométrie de l'objet fini répondant aux propriétés d'usage. Généralement, les procédés de mise en forme des polymères comportent trois étapes principales [3] :

- La plastification, qui représente le passage de la matière de l'état solide à l'état liquide.
- La mise en forme ou le remplissage, qui est souvent un écoulement de matière sous pression.
- Le maintien en forme et le refroidissement pour les thermoplastiques ou le chauffage pour les thermodurcissables.

Plusieurs procédés sont utilisés pour la mise en forme des polymères comme l'extrusion, le calandrage, le thermoformage et l'injection.

L'extrusion est une technique de transformation des matières thermoplastiques qui permet d'obtenir des objets finis ou semi-ouvrés [7]. Elle est largement utilisée pour la fabrication des composés transformés ensuite par d'autres méthodes et des produits semi-ouvrés tels que : plaques, feuilles, films, tubes. Le calandrage est une technique de fabrication de feuilles, de plaques ou des films par laminage d'une matière thermoplastique entre plusieurs cylindres parallèles constituant la machine appelée « calandre » [7]. La technique de thermoformage utilise des matériaux semi-ouvrés tels que les plaques ou les feuilles rigides en matière thermoplastique pour les transformer en objets tridimensionnels avec une épaisseur de paroi proche de l'épaisseur du matériau de départ [7].

L'injection des polymères permet d'obtenir en une seule opération des pièces finies, de formes complexes, dans une gamme de poids de quelques grammes à plusieurs kilogrammes. Le procédé d'injection est utilisé largement en raison des avantages suivants : grande cadence, grande régularité, procédé automatique [7].

Dans ce travail, nous utilisons l'injection pour mettre en forme le polymère. En effet, nous voulons étudier l'influence de la pression sur les propriétés des polymères,

et l'injection est le procédé de mise en œuvre qui génère les pressions les plus importantes.

### 1.3.2 Le procédé d'injection

La première machine de moulage par injection a été brevetée par John Wesley Hyatt [8] en 1872. Cette machine est relativement simple comparée à celles utilisées actuellement, mais le principe de base consistant à injecter le plastique dans un moule à travers un cylindre chauffé est le même. Les modifications du processus de moulage par injection ont été apportées pour le moulage des thermodurcissables pendant les années 40. En 1946, James Hendry a commencé à commercialiser une machine à injecter à vis. Actuellement, ce type de machine constitue 95% environ des machines d'injection utilisées (cf. figure 1.7).

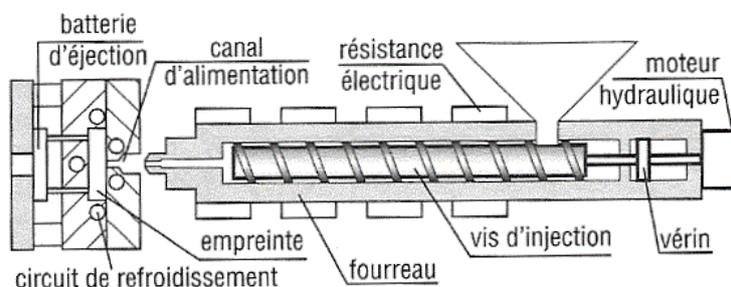


FIG. 1.7 – Schéma d'une presse à injecter.

Le principe général de l'injection est de transformer les matières initialement en poudre, en granules en un objet final qui a la forme et les propriétés souhaitées [8]. La forme du produit final est celle de la cavité du moule utilisé. Le procédé commence par une phase de plastification qui permet de porter les granules de matière à une température supérieure à la température de fusion. Le polymère plastifié est transporté à l'intérieur du moule sous une pression appliquée durant la phase de remplissage. La phase de maintien permet au polymère dans le moule de se refroidir et se solidifier avec une pression de maintien contrôlée. Après la phase de maintien, la pièce figée est éjectée et finit de se refroidir à l'air libre. Pendant ce temps, la machine dose une nouvelle quantité de matière plastifiée et le cycle d'injection recommence.

La figure 1.8 rappelle les phases principales du procédé d'injection.

L'analyse de chacune de ces phases permet de faire le bilan des divers phénomènes physiques qui accompagnent les transformations que subit la matière depuis la trémie jusqu'à la solidification du produit fini. Ces phénomènes physiques sont décrits à l'aide d'équations mathématiques reliant l'évolution dans le temps et/ou dans l'espace des propriétés thermiques et physico-chimiques du matériau.

Les paragraphes qui suivent sont consacrés à la description détaillée des différentes phases du procédé en mettant l'accent sur les phénomènes physiques prépondérants subis par la matière.

#### Phase de plastification

Le but de la phase de plastification est de transformer le polymère de l'état solide

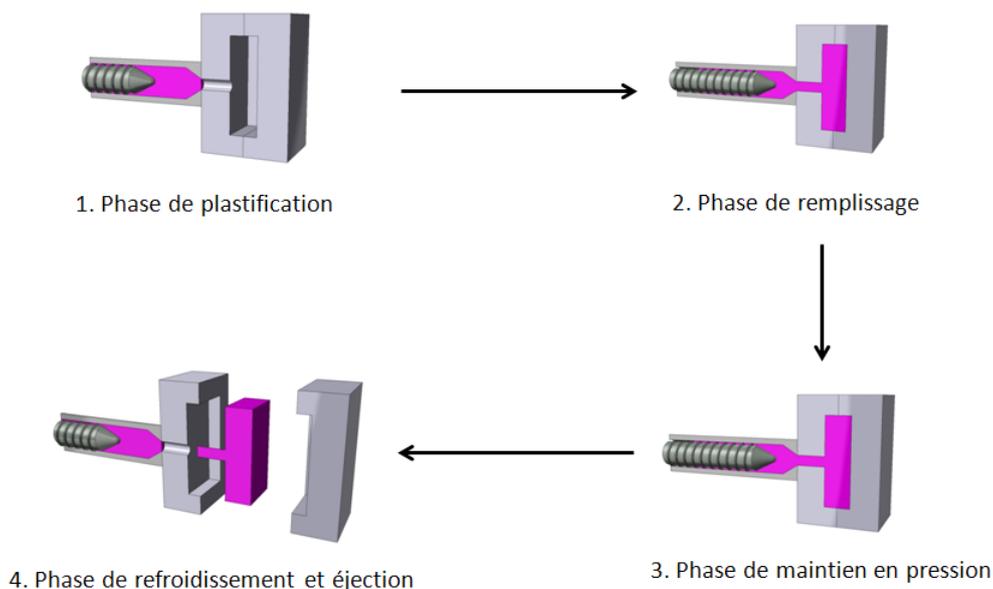


FIG. 1.8 – Schéma d'un cycle d'injection.

à l'état fondu (plastification). Cette phase se déroule entièrement dans le groupe d'injection de la presse (cf. a) figure 1.9). Le polymère sous forme de granulés mis dans la trémie, est transporté dans le fourreau par la rotation de la vis. Des températures croissantes sont appliquées le long du fourreau vers la buse pour que le polymère se transforme progressivement. Durant cette phase, le polymère subit un chauffage de la température ambiante jusqu'à la température d'injection en passant la température de transition vitreuse pour les polymères amorphes ou la température de fusion pour les polymères semi-cristallins.

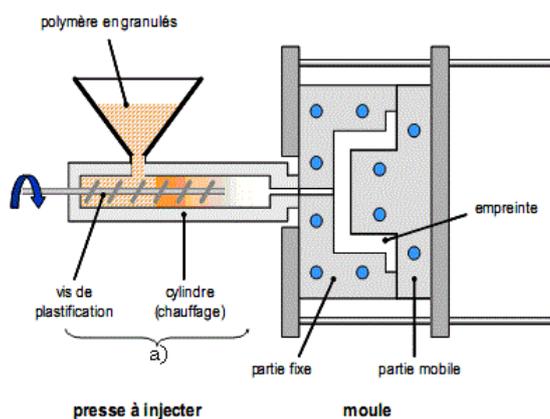


FIG. 1.9 – Phase de plastification

Une quantité de matière fondue, déterminée selon la taille de la pièce à injecter (volume de cavité), est transportée et accumulée en tête du fourreau lors du recul généré par la rotation de la vis : c'est la phase de dosage.

La vitesse de recul de la vis est contrôlée par la valeur de pression appelée contre-pression exercée sur la vis pendant la rotation. La valeur de la contre-pression et la vitesse de rotation de la vis déterminent l'homogénéité de la matière dosée [1].

Durant cette phase, le phénomène physique prépondérant est l'écoulement du polymère dans le fourreau, qui passe progressivement de l'état solide à l'état liquide. Le changement de phase est engendré par la dissipation visqueuse et la température du fourreau.

### Phase de remplissage

Une fois la matière accumulée en tête du fourreau, celle-ci est injectée dans l'empreinte de l'outillage par l'avancée de la vis. La qualité de l'écoulement dans l'empreinte conditionne l'aspect et parfois les qualités mécaniques des pièces moulées. Un vérin hydraulique pousse la vis, le clapet d'étanchéité est plaqué sur son siège et la matière ne peut plus refluer vers l'arrière de la vis. La matière est convoyée vers le moule par un canal d'alimentation qui est relié à l'empreinte par un seuil d'alimentation (cf. figure 1.10). Le flux de matière est contrôlé par une augmentation de la pression hydraulique. La vis continue d'avancer jusqu'au remplissage complet de l'empreinte. Avant la fin du remplissage, la régulation du mouvement de la vis, commute d'un contrôle de vitesse à un contrôle en pression (commutation en pression de maintien).

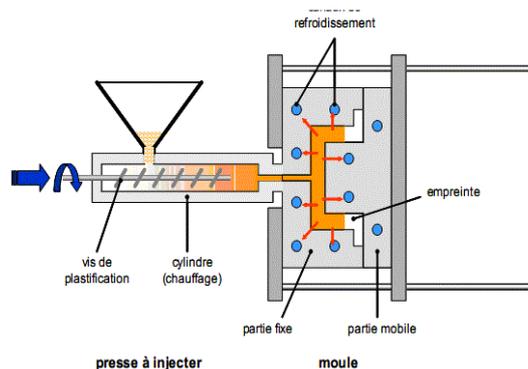


FIG. 1.10 – Phase de remplissage

Le polymère se refroidit et se fige immédiatement au contact du moule. La température du moule est régulée à l'aide des canaux de refroidissement connectés à un thermorégulateur.

Les phénomènes prépondérants dans cette phase sont :

- Le mouvement du flux de matière
- Le transfert thermique gérant le refroidissement de la matière plastique
- La cristallisation de la matière

### Phase de maintien en pression

Une fois la commutation en pression enclenchée, la pression dans la cavité est réglée à la valeur de pression de maintien choisie. Cette pression a pour objectif de maintenir un afflux de matière dans la cavité afin de compenser le phénomène de retrait volumique de la matière. Le retrait volumique de la matière commence dès la phase de remplissage et se poursuit jusqu'au refroidissement complet de la pièce à la température ambiante. Ce maintien en pression permet au polymère d'occuper

le volume de la cavité en assurant un bon contact avec les parois du moule (cf. figure 1.11).

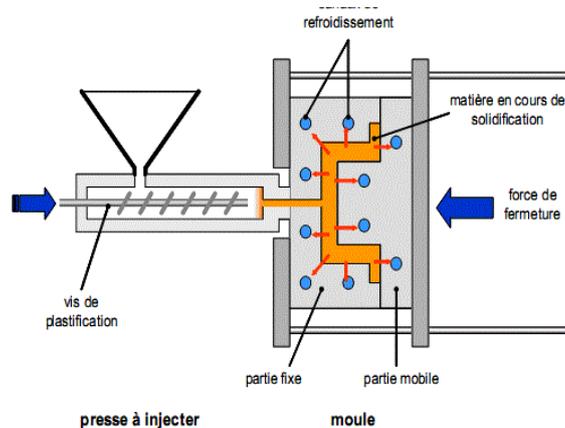


FIG. 1.11 – Phase de maintien en pression

Le figeage du seuil d'alimentation entraîne la fin de la phase de maintien, la pression dans la cavité diminue alors, jusqu'à atteindre la pression atmosphérique. Étant donné que le retrait volumique de la pièce n'est plus compensé, on assiste alors à un décollement entre la pièce et les parois du moule. L'apparition d'une lame d'air entre la pièce et les parois du moule modifie le transfert thermique. La mauvaise conductivité de l'air provoque un accroissement de la résistance thermique de contact (RTC) entre la pièce et le moule, qui se traduit par un réchauffement de la peau de la pièce à la fin du maintien [1].

Les phénomènes physiques apparaissant dans la phase de maintien sont donc :

- Le transfert thermique du polymère/moule et la résistance thermique de contact
- La cristallisation pour les polymères semi-cristallins
- Le retrait

Ces phénomènes jouent un rôle très important et déterminant quant à la forme finale de la pièce moulée et ses propriétés.

### Phase de refroidissement et éjection

Après la phase de maintien en pression, la pièce continue de se refroidir dans le moule avant d'être expulsée de la cavité par le système d'éjecteurs du moule (cf. figure 1.12).

Lors de son éjection la pièce est en contact avec l'air et finit de se refroidir jusqu'à la température ambiante. Le changement de conditions limites thermiques lors de l'ouverture du moule peut engendrer un deuxième réchauffement en surface de la pièce, visible sur la courbe de la température [1] Les phénomènes mis en jeu sont les mêmes que ceux de la phase précédente.

Les phénomènes physiques intervenant dans la phase de refroidissement sont :

- La cristallisation pour les polymères semi-cristallins
- Le retrait

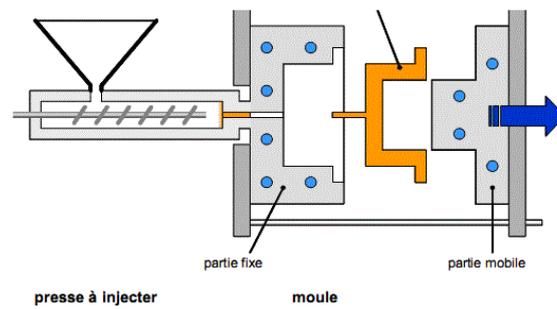


FIG. 1.12 – Phase de refroidissement.

### Synthèse et conclusion

Le tableau 1.1 présente une synthèse des phénomènes physiques mis en jeu et des paramètres matière importants mis en évidence lors des diverses phases du cycle d'injection.

Phase	Phénomènes dominants	Paramètres matière	Paramètres de mise en œuvre
Phase de plastification dosage	-Ecoulement de matière (rhéologie) -Chauffage (transfert thermique)	-Viscosité -Température de transition vitreuse	-Température d'injection -Température du moule
Phase de remplissage	-Ecoulement de matière (rhéologie) -Refroidissement (transfert thermique) -Cristallisation en peau (changement de phase)	-Viscosité -Taux de cristallinité -Température de la pièce	-Pression hydraulique
Phase de maintien	-Refroidissement (transfert thermique, RTC) Cristallisation (changement de phase) Retrait	-Taux de cristallinité -Température de la pièce -Volume spécifique	-Pression de maintien -Température du moule -Temps de maintien
Phase de refroidissement	- Refroidissement (transfert thermique) -Retrait	-Température de la pièce -Volume spécifique	-Temps de refroidissement

TAB. 1.1 – Les phénomènes dominants du procédé d'injection.

La succession des diverses phases du procédé d'injection peut être illustrée par la courbe de pression mesurée dans l'empreinte pendant le cycle d'injection (cf. figure 1.13).

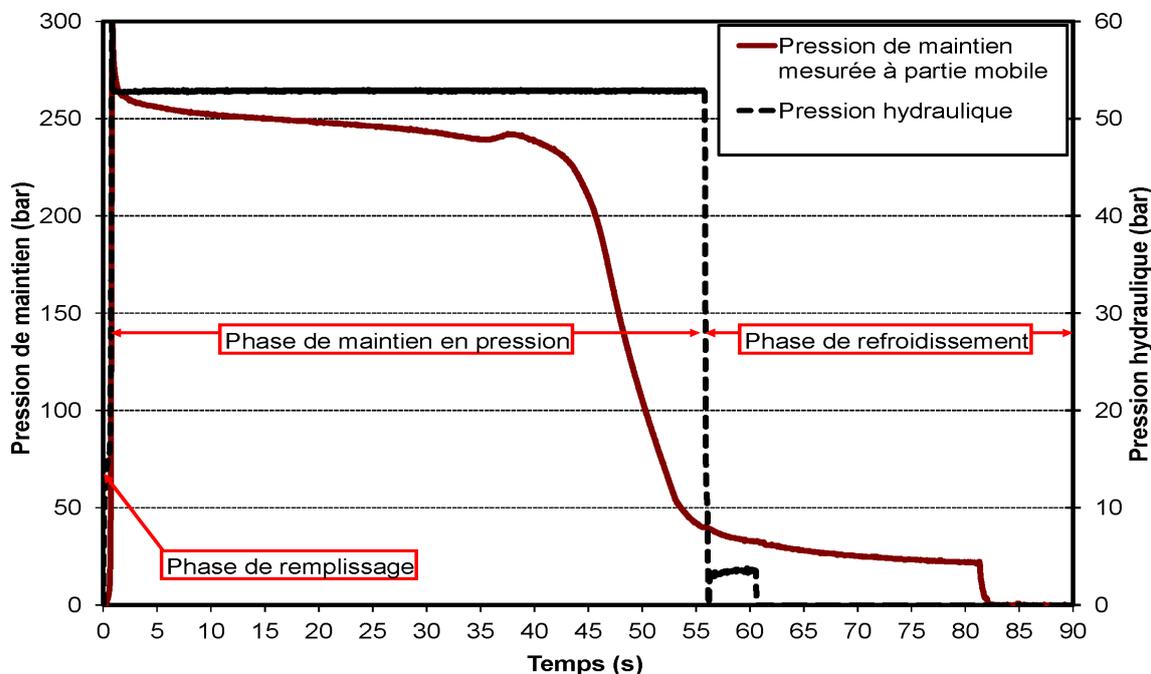


FIG. 1.13 – Courbe de pression d'un cycle d'injection.

La phase de remplissage dure très peu de temps. Elle se traduit par une montée et un pic sur la courbe de pression. On observe ensuite la phase de maintien durant laquelle on impose une pression dans l'empreinte pour compenser le retrait du matériau. Lorsque la pression dans l'empreinte revient à la pression atmosphérique on entre dans la phase de refroidissement. Durant la phase de maintien, il est possible de faire varier la durée et la valeur de la pression appliquée dans l'empreinte. Afin d'étudier l'effet de la pression sur le comportement de mise en œuvre de la pièce injectée, nous nous intéresserons plus particulièrement à la phase de maintien et la phase de refroidissement.

### 1.3.3 Description et modélisation des phénomènes mis en jeu durant le cycle d'injection

La description détaillée des différentes phases constituant un cycle d'injection, nous a permis de faire le bilan des phénomènes qui contrôlent l'évolution de l'état de la matière plastique. Afin de simuler correctement chacune des phases, il est nécessaire d'écrire des modèles permettant de rendre compte de ces phénomènes.

Comme indiqué dans la partie précédente, un phénomène mis en jeu au cours de tout le cycle d'injection est le transfert thermique. Les échanges thermiques sont

modélisés par l'équation de la chaleur (cf. équation 1.1) [9].

$$\rho.C_p.\frac{\partial T}{\partial t} + \rho.C_v.(\vec{V}.\vec{\nabla})T = \vec{\nabla}.\lambda\vec{\nabla}T + \bar{\sigma}:\vec{\nabla}\vec{V} + \dot{Q}(\Delta H, \alpha, \dots) \quad (1.1)$$

Cette équation fait apparaître des termes de convection, de conduction, de dissipation de puissance. . . Suivant les conditions aux limites dans chaque phase du procédé d'injection, certains de ces termes peuvent être négligés.

Dans ce travail, nous nous intéressons aux phases de compactage (maintien) et de refroidissement en insistant sur l'influence de la pression sur les phénomènes mis en jeu dans chacune de ces phases.

### Transferts thermiques lors de la phase de maintien

Durant la phase de maintien, le polymère est maintenu en pression à l'intérieur du moule. Ce maintien garantit un bon contact entre le polymère initialement chaud et le moule régulé à basse température. La différence de température entre le polymère et le moule engendre le refroidissement immédiatement du polymère dans le moule. Dans cette phase, le mode de transfert dominant est de type conductif [10]. En supposant que le matériau dans le moule est un milieu quasi-immobile (le vecteur de vitesse est très petit) [11], le terme convectif  $\rho C_v(\vec{V}.\vec{\nabla})T$  et le terme de dissipation visqueuse  $\bar{\sigma}:\vec{\nabla}\vec{V}$  dans l'équation de la chaleur (cf. équation 1.1) sont négligeables. L'équation de transfert thermique dans la phase de compactage devient donc :

$$\rho.C_p.\frac{\partial T}{\partial t} = \vec{\nabla}.\lambda\vec{\nabla}T + \dot{Q}(\Delta H, \alpha, \dots) \quad (1.2)$$

Le phénomène de cristallisation, s'il existe, joue un rôle important à prendre en compte dans cette phase de compactage [11–13]. La cristallisation intervient dans l'équation de chaleur, au travers du terme  $\dot{Q}$ . Après une description du phénomène de cristallisation dans les polymères semi-cristallins et plus particulièrement lors de la mise en œuvre par injection, nous verrons comment la cinétique de cristallisation a été modélisée par différents auteurs.

### La cristallisation

La cristallisation, est le passage d'un état désordonné liquide (composé fondu, dissous dans un solvant), à un état ordonné solide, contrôlé par des lois cinétiques complexes.

La cristallisation du polymère commence par la formation de lamelles cristallines. La lamelle cristalline est l'entité de base de la cristallisation statique [1]. Les lamelles sont constituées d'alignements de segments de chaîne macromoléculaires. Le sphérolite, la plus grosse entité de microstructure lors de la solidification du polymère, est un agglomérat approximativement sphérique constitué des lamelles monocristallines radiales, séparée par des zones amorphes (cf. figure 1.14) [14].

Selon Chenot et Delamare [15], dans le procédé d'injection, on peut décrire de façon simplifiée la cristallisation du polymère en distinguant 3 zones dans l'épaisseur d'une pièce injectée (cf. figure 1.15) :

- La peau (à proximité de la surface) où la cristallisation est unidirectionnelle et immédiate, initiée par l'acier du moule et orientée par la direction du remplissage, indépendamment de la température du moule.

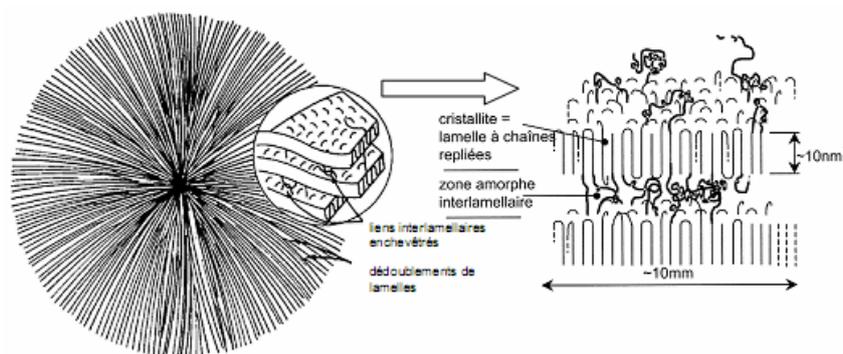


FIG. 1.14 – Schématisation d'un sphérolite [14]

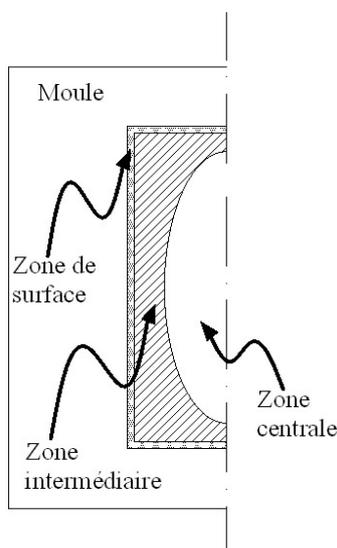


FIG. 1.15 – Différentes zones de cristallisation de la pièce injectée

- La zone centrale, où la cristallisation dépend uniquement de la nucléation. Cette zone est isolée thermiquement de la paroi du moule et la vitesse de croissance des lamelles diminue de façon importante (lamelles épaisses et stables).
- La zone intermédiaire, influencée par le gradient thermique entre la matière fondue et le moule, qui cristallise sous forme lamellaire mais sans orientation parce que la cristallisation de cette zone s'opère au début de la phase de maintien lorsque l'écoulement de remplissage a cessé. Si le gradient thermique est grand (moule froid), le processus de repliement sera très rapide mais la longueur de repliement beaucoup plus faible (6 nm) ; en revanche, si le gradient thermique est faible (moule chaud), le processus sera plus lent et les longueurs de repliement plus grandes (jusqu'à 10nm).

L'étude de la cinétique de cristallisation est abordée différemment selon l'échelle à laquelle le phénomène est observé. A l'échelle moléculaire, la théorie de la germination et de la croissance s'appuie sur des principes thermodynamiques. Cette théorie décrit l'évolution de la cristallisation d'un polymère depuis l'apparition des premiers germes cristallins dans le fondu (phase de germination) jusqu'à la croissance des cristaux pour obtenir une structure cristalline complète [16]. A l'échelle macroscopique, la théorie globale de la cinétique de cristallisation s'intéresse à la description de la transformation progressive de la matière à l'état fondu en entités cristallines. Cette

théorie peut donner lieu à deux types d'approches : l'approche géométrique, calcul du volume de sphérolite, et l'approche probabiliste, calcul de la probabilité qu'un élément de volume soit transformé. La partie qui suit, décrit l'approche géométrique de la cinétique de cristallisation.

La cinétique de cristallisation est représentée par l'évolution du taux de cristallisation en fonction du temps  $\alpha(t)$ . Le taux de cristallisation (où la cristallinité relative) qui varie entre les valeurs de 0 (l'état fondu) à 1 (fin de cristallisation) est défini selon la formule ci-dessous [17] :

$$\alpha(t) = \frac{X_c(t)}{X_\infty} = \frac{V_0 - V_t}{V_0 - V_\infty} \quad (1.3)$$

Avec :

$X_c(t)$  : fraction volumique cristallisée à l'instant  $t$ .

$X_\infty$  : fraction volumique cristallisable.

$V_0$  : volume spécifique initial du matériau.

$V_t$  : volume spécifique à l'instant  $t$  du matériau.

$V_\infty$  : volume spécifique final du matériau.

Les hypothèses de base pour les théories de cinétiques sont identiques pour les deux types d'approches [13, 18]. Première hypothèse : il existe des germes potentiels répartis aléatoirement dans le polymère fondu. Le nombre initial de ces germes potentiels ( $N_o$ ) est défini par la température et la durée de la fusion avant la cristallisation. Deuxième hypothèse : chaque germe peut être activé et donner naissance à une entité en croissance. La fréquence d'activation ( $q$ ) est la probabilité par unité de temps qu'un germe quelconque soit activé. Troisième hypothèse : la croissance des entités semi-cristallines démarre immédiatement après l'activation des germes sans période d'incubation (temps d'induction). La vitesse de croissance ( $G$ ) ne dépend que de la température. Quatrième hypothèse : la collision de deux cristaux en croissance bloque leur évolution en leur point de rencontre. Un germe absorbé ne peut plus être activé. Cinquième hypothèse : le volume total de polymère considéré est constant durant la transformation. Sixième hypothèse : les théories globales de cinétique de cristallisation ne prennent pas en compte la cristallisation secondaire du fait de l'hypothèse de non variation de volume durant la transformation [14].

Une des premières modélisations des cinétiques de cristallisation est l'étude de Kolmogorov [19]. Cette approche néglige les interactions entre cristaux en croissance. Johnson et Mehl [20] ont modifié cette approximation pour traiter un cas de germination sporadique (vitesse de germination constante dans le temps) qu'Avrami retrouve comme un cas particulier de sa théorie.

### Les cristallisations isothermes

La théorie d'Avrami [21–23] considère que la cristallisation débute en des sites particuliers répartis uniformément dans un volume supposé constant. Une fréquence d'activation est associée à ces germes, correspondant à la probabilité que ce germe puisse croître. Ces entités ont une forme imposée : sphère dans l'espace, disque dans le plans et bâtonnet dans un espace monodimensionnel. Dans le cas isotherme, le

taux de cristallisation ( $\alpha$ ) est calculé par l'expression :

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-k_{Avrami}(T).t^n) \quad (1.4)$$

Où  $k_{Avrami}$  est la constante d'Avrami, dépendant de la température et du mode de croissance ; n est l'exposant d'Avrami dépendant du mode de la germination (hétérogène ou homogène) et de la croissance (monodimensionnelle, bidimensionnelle ou tridimensionnelle).

La théorie d'Avrami est la plus efficace dans l'étude des cinétiques de cristallisation des polymères, dans les formes particulières de germination de type sporadique et instantanée.

Quelques études [24] ont modifié l'expression d'Avrami pour prendre en compte l'induction de la germination ou séparer la nucléation instantanée  $k_i$  et la nucléation de type sporadique  $k_s$ .

### Les cristallisations anisothermes

Les cristallisations isothermes sont limitées à des conditions thermiques simples et ne peuvent pas prétendre à simuler convenablement des variations thermiques plus complexes. Des modèles prenant en compte une histoire thermique complexe ont été développés lors de plusieurs études.

Ozawa [25] propose un modèle de la cinétique de cristallisation anisotherme, dans le cas d'une vitesse de refroidissement constante :

$$\alpha(t) = 1 - \exp\left(-\frac{k_{Ozawa}(T)}{|\phi|^n}\right) \quad (1.5)$$

Où  $\Phi$  est la vitesse de refroidissement constante, n est l'exposant d'Avrami et  $k_{Ozawa}$  est la constante cinétique.

Nakamura et al. [26, 27] ont étendu la théorie d'Avrami dans le cas où la vitesse de refroidissement est quelconque. Cette théorie est la généralisation anisotherme de la cristallisation d'Avrami. Le taux de cristallinité est donné par l'expression suivante :

$$\alpha(t) = 1 - \exp\left(-\left(\int_0^t K(T)d\tau\right)^n\right) \quad (1.6)$$

Où la constante cinétique de la cristallisation  $K(T)$  représente le comportement de la cristallisation en fonction de la température.

Hieber [28] a comparé les trois expressions et trouvé une relation entre les cinétiques d'Avrami ( $k_{Avrami}$ ), d'Ozawa ( $k_{Ozawa}$ ) et de Nakamura ( $K(T)$ ) :

$$K^n(T) = k_{Avrami} \quad (1.7)$$

$$\left[\int_T^{T_i} K(T')dT'\right]^n = k_{Ozawa}(T) \quad (1.8)$$

Hieber a montré que le taux maximum de cristallisation apparaît pour les deux cinétiques anisothermes (Ozawa [25] et Nakamura [26]) à une température moyenne entre la température de transition vitreuse et la température de fusion :  $\frac{T_g+T_f}{2}$ . En

introduisant le temps de demi-transformation  $t_{1/2}$ ,  $k_{Avrami} = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$ , on obtient la relation :

$$K^n(T) = \ln 2^{\frac{1}{2}} \left( \frac{1}{t_{1/2}} \right) \quad (1.9)$$

La forme différentielle de l'équation de Nakamura a été donnée par Patel et al. [29] en supposant que  $K$  ne dépend que de la température (cf. équation 1.10).

$$\frac{d\alpha(t)}{dt} = n.K(T). [1 - \alpha(t)]. [-\ln(1 - \alpha(t))]^{\frac{n-1}{n}} \quad (1.10)$$

### Différentes formes de constante cinétique

La constante cinétique ( $K$ ) permet de déterminer le taux de cristallisation apparaissant au cours de la cristallisation. Elle va piloter le comportement d'un polymère donné pour des vitesses de refroidissement. Elle peut être exprimée sous différentes formes.

La théorie de Hoffman-Lauritzen [16], qui décrit le phénomène de nucléation, permet de trouver une expression théorique de  $K(T)$  en fonction de la vitesse de croissance  $G(T)$  :

$$K(T) = \left( \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot N_0 \right)^{\frac{1}{3}} G(T) \quad (1.11)$$

Où  $G(T) = G_0 \exp\left(-\frac{U^*}{R(T-T_\infty)}\right) \exp\left(-\frac{K_g}{T(T_f-T)}\right)$

Avec :

$T_\infty = T_g - 30$  et  $T_g$  : température de transition vitreuse

$R$  : constante des gaz parfait

$T_f$  : température de fusion

$U^*$  : énergie d'activation

$N_0, G_0, K_g$  : paramètres qui peuvent être déterminés en DSC.

Il existe, dans la littérature, des lois empiriques décrivant la constante cinétique  $K(T)$ . Fulchiron et al. [30] a proposé une loi de type polynomiale du logarithme de la constante cinétique à partir de données expérimentales :

$$\ln(K(T)) = B_1 + B_2.T + B_3.T^2 \quad (1.12)$$

Avec  $B_1, B_2, B_3$  les paramètres déterminés à partir de résultats expérimentaux.

Il existe différentes expressions pour déterminer le taux de cristallisation d'un polymère semi-cristallin. Le formalisme général s'appuie sur l'écriture du taux de cristallisation en fonction de l'histoire thermique et d'une constante cinétique dépendante du polymère. Cette constante cinétique peut être interprétée comme étant la loi de comportement de la cristallisation. L'équation dépend principalement de la température et de la vitesse à laquelle la cristallisation va s'effectuer. Cependant, d'autres paramètres du processus d'injection peuvent modifier le processus de cristallisation, notamment la pression.

### Prise en compte la cinétique de cristallisation dans l'équation de chaleur

Dans son étude des transferts de chaleur lors de la cristallisation d'un polymère semi-cristallin, Poutot [13] a ajouté dans l'équation de chaleur un terme qui définit l'influence de la cinétique de cristallisation. Elle a utilisé les paramètres de matériaux issus de la thèse de Le Bot [31]. Ces paramètres dépendent de la température et de la pression ( $\rho(P,T)$ ,  $C_p(P,T)$ ,...).

$$\rho(T, \alpha) \cdot C_p(T, \alpha) \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda(T, \alpha) \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \rho(T, \alpha) \cdot \Delta H \cdot \frac{\partial \alpha}{\partial t} \quad (1.13)$$

Les résultats numériques de la température sont très proches des valeurs expérimentales dans la zone liquide et solide. Le plateau de cristallisation simulé est légèrement supérieur au plateau expérimental (cf. figure 1.16).

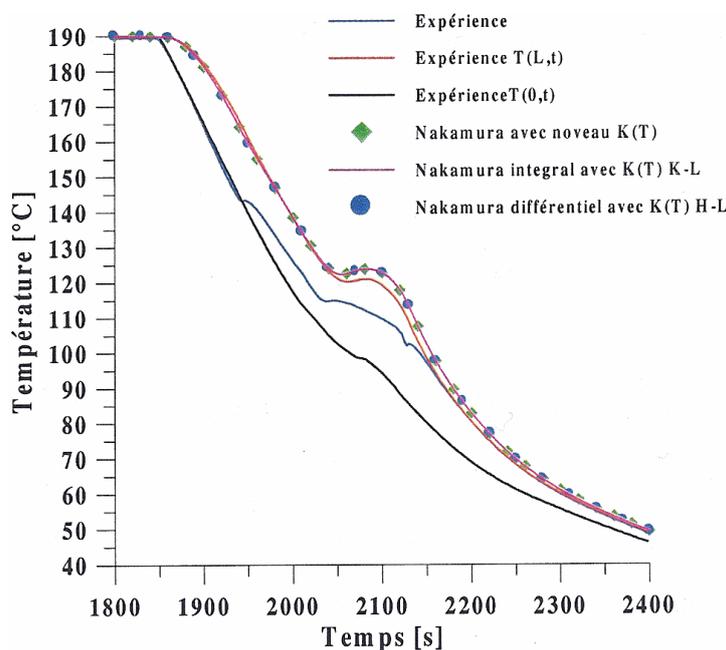


FIG. 1.16 – Confrontation des températures mesurées et modélisées utilisant le modèle de Nakamura [13].

Dans la zone du plateau de cristallisation, l'écart de température entre le modèle numérique et l'expérience est de l'ordre de 6K. Cet écart peut être dû, soit à une mauvaise évaluation de la source de chaleur engendrée par la cristallisation, qui est mesurée par la DSC, soit au déplacement du thermocouple dans l'échantillon. Plus récemment, dans l'étude de la cristallisation des polymères semi-cristallins sous cisaillement, N. Brahmia [11] a utilisé l'équation de chaleur en intégrant deux termes supplémentaires : un terme représentant le dégagement de chaleur dû à la cristallisation et un autre terme, le dégagement de chaleur dû à la compressibilité du polymère (cf. équation 1.14).

$$\frac{C_p(T, \alpha)}{\nu(P, T, \alpha)} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla \cdot (\lambda(T, \alpha) \cdot \nabla T) = \frac{\Delta H}{\nu(P, T, \alpha)} \cdot \frac{\partial \alpha}{\partial t} + \beta \cdot T \cdot \frac{\partial P}{\partial t} \quad (1.14)$$

Brahmia a fait les simulations du refroidissement isochore des pièces moulées. Le calcul est effectué à partir de la fin du remplissage jusqu'au moment où la pression

atteint la pression atmosphérique. En prenant en compte l'influence de la cristallisation du polymère et de la pression de maintien dans l'équation, elle a obtenu des plateaux de cristallisation calculés variant en fonction de la pression (cf. figure 1.17).

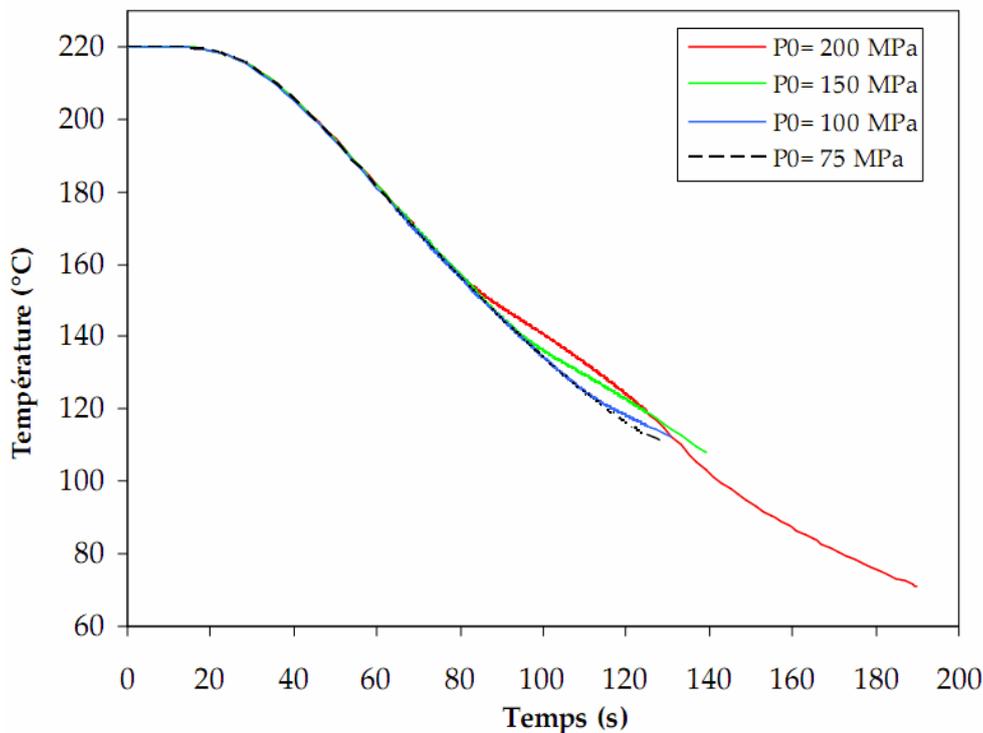


FIG. 1.17 – Calcul de l'influence de la pression initiale sur l'évolution de la température à cœur du polymère [11].

Les courbes incomplètes indiquent un décollement avant la fin du refroidissement (l'hypothèse de comportement isochore n'est plus vérifiée).

Malgré l'application de la pression pendant la phase compactage, le contact entre le polymère et le moule n'est pas parfait. Il existe des interstices à l'interface pièce/moule du fait des imperfections de leurs surfaces. Ceux-ci engendrent une mauvaise conduction thermique entre la pièce et le moule et le refroidissement de la pièce est ralenti. Ce phénomène est assimilé à une résistance thermique de contact (RTC) pièce/moule qui doit être prise en compte dans le calcul du transfert thermique pour obtenir une bonne prédiction du refroidissement de la pièce moulée.

### Transferts thermiques lors de la phase de refroidissement et éjection

Cette phase peut être divisée en deux étapes : un refroidissement de la pièce dans le moule à la pression atmosphérique et un refroidissement de la pièce à l'air libre lors de l'ouverture du moule.

Le transfert thermique lors de la première étape est identique à celui présent dans la phase de maintien, l'équation de chaleur de cette étape est la même que celle l'équation 1.2. La différence provient du retrait de la pièce lors de son refroidissement. Ce retrait entraîne un décollement de la pièce par rapport à la surface du moule qui engendre une forte dégradation du contact pièce/moule et donc une forte augmentation de la RTC. L'influence du retrait dans l'équation de la chaleur

est décrite par la variation de masse volumique donnée par le diagramme pvT du polymère (cf. chapitre 1.4.1).

Dans la deuxième étape, le moule est ouvert, la pièce est en contact avec l'air ambiant. Le mode de transfert thermique de la pièce avec son environnement est de type convectif. La cristallisation est terminée et l'équation 1.1 devient :

$$\rho.C_p.\frac{\partial T}{\partial t} + \rho.C_v.\left(\vec{V}.\vec{\nabla}\right)T - \nabla(\lambda.\nabla T) = 0 \quad (1.15)$$

### Conclusion sur les équations de transfert thermique

Les études antérieures [11, 13, 31] ont montré l'importance de la prise en compte de certains termes dans l'équation de transfert thermique (comme la cinétique de cristallisation :  $\frac{\Delta H}{\nu(P,T,\alpha)}\frac{\partial \alpha}{\partial t}$ ). Ces termes décrivent l'effet de la pression et de la cinétique de cristallisation sur le transfert de chaleur des pièces en cours d'injection. Ces derniers nous permettent d'obtenir les résultats de simulation plus proches des résultats expérimentaux. Le tableau 1.2 résume les différentes équations de chaleur utilisées dans les études antérieures.

Phase	Equation de chaleur
	$\rho(P, T).C_p(P, T)\frac{\partial T}{\partial t} - \alpha.T.\frac{\partial P}{\partial t} = \nabla.(\lambda.\nabla T) + Q$ [31]
Phase de maintien	$\rho(T, \alpha).C_p(T, \alpha).\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}(\lambda(T, \alpha).\frac{\partial T}{\partial x}) + \rho(T, \alpha).\Delta H.\frac{\partial \alpha}{\partial t}$ [13]
	$\frac{C_p(T, \alpha)}{\nu(P, T, \alpha)}.\frac{\partial T}{\partial t} - \nabla.(\lambda(T, \alpha).\nabla T) = \frac{\Delta H}{\nu(P, T, \alpha)}.\frac{\partial \alpha}{\partial t} + \beta.T.\frac{\partial P}{\partial t}$ [11]
Phase de refroidissement	$\frac{C_p(T, \alpha)}{\nu(P, T, \alpha)}.\frac{\partial T}{\partial t} + \rho.C_v.\left(\vec{V}.\vec{\nabla}\right)T - \nabla.(\lambda(T, \alpha).\nabla T) = \frac{\Delta H}{\nu(P, T, \alpha)}.\frac{\partial \alpha}{\partial t}$
Phase d'éjection	$\frac{C_p(T, \alpha)}{\nu(P, T, \alpha)}.\frac{\partial T}{\partial t} + \rho.C_v.\left(\vec{V}.\vec{\nabla}\right)T - \nabla.(\lambda(T, \alpha).\nabla T) = 0$

TAB. 1.2 – Equation de chaleur dans différentes phases d'injection

Nous avons introduit à plusieurs reprises la notion de résistance thermique de contact, dans le paragraphe suivant, nous allons voir comment elle est définie. De nombreuses études ont été menées pour modéliser la RTC et pour mettre en évidence son évolution avec les paramètres d'injection, notamment la pression de maintien.

### Résistance thermique de contact (RTC)

En général, le mode de transfert de chaleur entre deux solides en contact est la conduction. Cependant, leur contact n'est pas toujours parfait. Selon Bardon [32], la surface réelle de contact entre deux pièces métalliques représente environ 1% de la surface apparente. Ce contact s'effectue seulement en certaines zones de surfaces très faibles devant la surface « apparente » [33]. Les espaces résiduels sont remplis par un fluide ou un gaz qui est mauvais conducteur de chaleur (cf. figure 1.18). Cette imperfection de contact de deux milieux conduit le flux de chaleur qui passe par la zone de contact, en deux chemins. Une partie du flux converge sur les zones de contact ( $n_1$ ), ce transfert de chaleur s'effectue par conduction thermique. Une autre partie

passé au travers des zones interstitielles ( $n_2$ ), la mauvaise conduction de ces zones engendre une résistance thermique de contact (RTC).

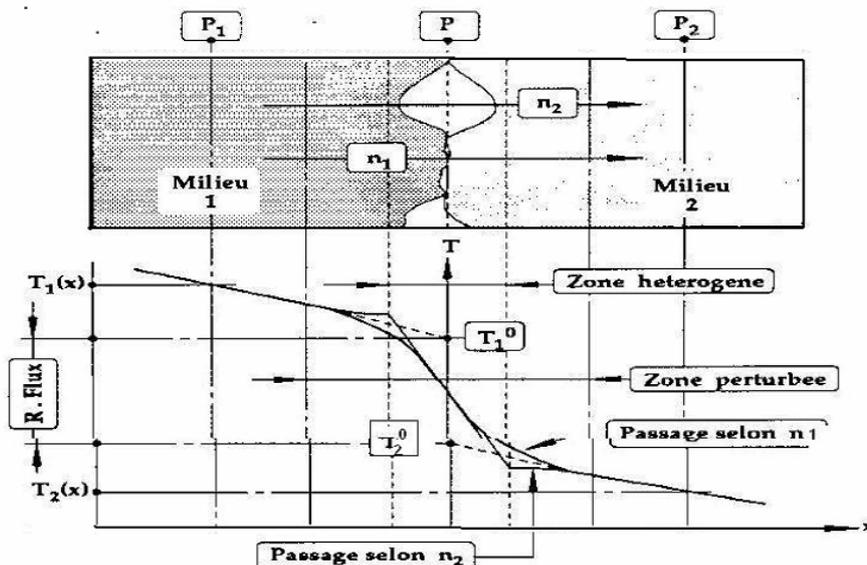


FIG. 1.18 – Définition de la résistance thermique de contact (RTC) [33].

Les deux voies de passage de flux de chaleur sont couplées et définissent la résistance thermique de contact en régime permanent :

$$RTC = \frac{T_1^0 - T_2^0}{\varphi} \quad (m^2.K/W) \quad (1.16)$$

Où  $T_1^0$  et  $T_2^0$  (K) sont les deux températures de contact, obtenues par extrapolation du champ de température non perturbé vers l'interface géométrique de contact (plan P).  $\varphi$  ( $W/m^2$ ) est le flux de chaleur traversant l'interface.

La RTC est calculée en supposant que l'épaisseur de l'interface est nulle, que le champ de température se prolonge sans être perturbé jusqu'au plan P et est discontinu au niveau de ce plan.

La résistance thermique de contact est donc définie par la résistance aux flux de chaleur passant à travers l'interface de deux milieux en contact imparfait.

Beaucoup de travaux ont été consacrés à la résistance thermique de contact entre le polymère et l'acier, et l'influence de la RTC sur le cycle d'injection d'une pièce moulée en thermoplastique. En 1990, Yu et al [34] ont mesuré la RTC durant un cycle d'injection de polystyrène. Parihar et al [35] ont mesuré la RTC entre un élastomère et l'acier. Rhee [36] a étudié l'évolution de la RTC pendant le moulage par injection et a constaté que la RTC dépend essentiellement de la rugosité de la surface du moule. Cela a été montré aussi dans la thèse de Quillet [37], la lame d'air qui freine les transferts thermiques, est une fonction croissante de la rugosité et joue un rôle prépondérant dans le passage de la chaleur. Delaunay et al. [33] ont étudié l'influence de l'imperfection de contact thermique entre le polypropylène et le moule dans le moulage par injection. Toutes les études citées ci-dessus sont en accord avec les conclusions suivantes :

- La RTC entre le polymère et le moule ne peut pas être négligée si on veut prédire le champ de température dans l'injection des polymères.
- La RTC n'est pas constante durant le cycle d'injection.

Dans un cycle d'injection, à la fin du remplissage, le polymère occupe la totalité de la cavité du moule, son volume est égal au volume de cavité, il est donc en bon contact avec les parois du moule. La différence de température entre la matière et le moule engendre le refroidissement du polymère. Le transfert thermique pièce-moule est de type conductif avec une valeur très faible de la résistance thermique de contact (RTC). La compensation du retrait volumique par la pression de maintien assure le contact entre la pièce et les parois du moule. Dès que le seuil d'alimentation se fige, la pression de maintien diminue jusqu'à la pression atmosphérique; le retrait non-compensé de la pièce diminue la qualité du contact pièce-moule et augmente la RTC. En effet, l'apparition de lames d'air dans le contact pièce-moule crée des transferts de chaleur à la fois par mode conductif et mode convectif. La RTC entre la surface de la pièce et la paroi du moule dépend de la nature du contact entre ces deux surfaces.

Pour mesurer la RTC, plusieurs méthodes existent mais toutes sont délicates car la RTC dépend d'un grand nombre de paramètres liés au polymère, au moule et aux conditions de moulage. La mesure par thermocouples localisés au bout de la buse d'une presse à injection [38–40] perturbe le champ de température, L'utilisation d'un capteur infrarouge [41, 42] pour mesurer la température de surface du polymère, présente des problèmes de calibration.

Delaunay et al. [33] ont identifié la température de polymère à l'interface polymère-moule par une méthode inverse. Ils ont mesuré cette température par des capteurs de température posés à la surface du moule et utilisé une méthode inverse pour calculer le flux de chaleur, la température et la RTC. Les résultats montrent que la RTC entre le polymère et le moule pendant le cycle d'injection n'est pas négligeable et varie en fonction du temps. De plus, l'asymétrie des interstitiels d'air – observés quand la pression de maintien revient à la pression atmosphérique - engendre une asymétrie du profil de température entre les deux surfaces principales de la pièce (cf. figure 1.19).

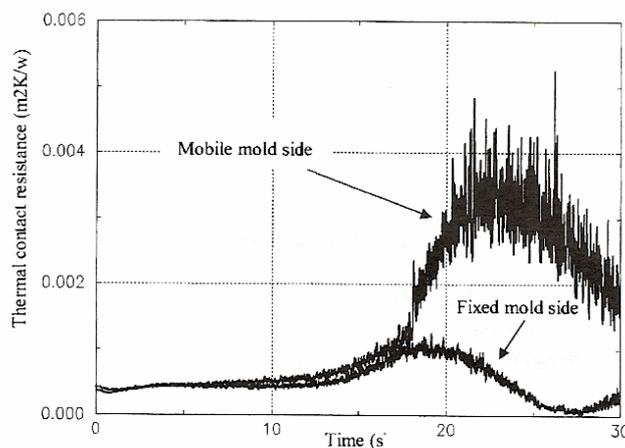


FIG. 1.19 – Evolution de la RTC à deux côtés du moule [33].

Les auteurs concluent que la résistance thermique de contact dépend des condi-

tions qui règnent dans le moule et augmente quand la pression diminue. Ils ont remarqué que lorsque la pression dans le moule atteint la pression atmosphérique, la résistance thermique de contact augmente brusquement. Ceci s'explique par le décollement de la pièce.

Yu et al [34] ont réalisé les mesures de RTC dans les conditions d'injection et utilisé les résultats dans les simulations de la phase de refroidissement pour estimer les différences entre les temps de refroidissement avec et sans RTC. Ils ont utilisé une pièce de polystyrène de 2mm d'épaisseur et ont obtenu une valeur de RTC de l'ordre de  $5 \times 10^{-4} (\text{m}^2 \cdot \text{K}/\text{W})$  pendant la phase de maintien et de l'ordre de  $1 \text{ à } 2 \cdot 10^{-3} (\text{m}^2 \cdot \text{K}/\text{W})$ , après le décollement de la pièce. Les temps de refroidissement calculés avec et sans RTC sont respectivement de l'ordre de 22s et 13s.

L. Sridhar et K.A. Narh [43] ont utilisé le logiciel C-MOLD pour étudier l'influence de la RTC sur le temps de refroidissement d'une pièce en polystyrène obtenue par injection. Deux valeurs de RTC sont utilisées. Une valeur de  $4 \times 10^{-5} (\text{m}^2 \cdot \text{K}/\text{W})$  que les auteurs ont déterminé expérimentalement à l'état d'équilibre. L'autre valeur de  $10^{-3} (\text{m}^2 \cdot \text{K}/\text{W})$  est la valeur obtenue par Yu et al. [34] pour le polystyrène. Les résultats de simulation montrent la différence de temps de refroidissement en une même position dans la pièce avec ces deux valeurs de RTC (cf. figure 1.20).

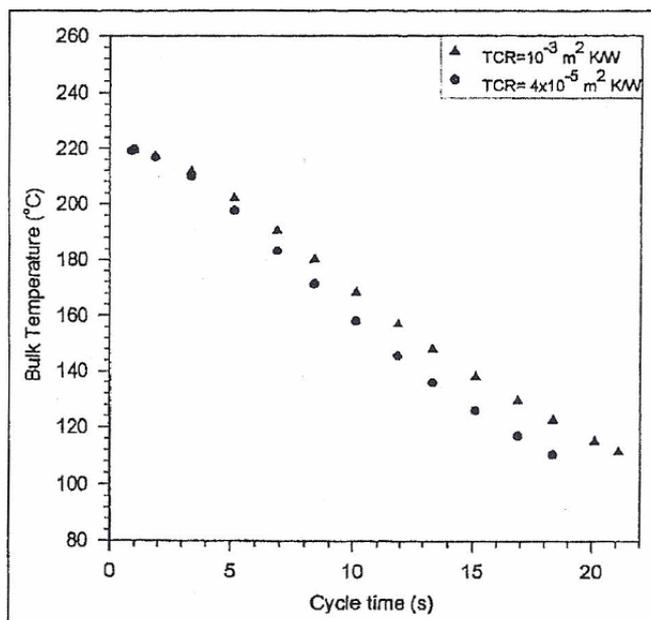


FIG. 1.20 – Variation de température dans la pièce à une position donnée en fonction du temps de cycle pour deux valeurs de RTC [43].

Pour la RTC de  $4 \times 10^{-5} (\text{m}^2 \cdot \text{K}/\text{W})$ , la pièce refroidit de  $220^\circ\text{C}$  à  $100^\circ\text{C}$  en 19,7s et pour la RTC de  $10^{-3} (\text{m}^2 \cdot \text{K}/\text{W})$ , elle refroidit en 22,8s. La différence du temps est environ 15%.

Les résultats de Bendada et al. [44] ont montré la dépendance de la RTC en fonction des paramètres de mise en œuvre : la pression de maintien ( $P_m$ ), la température d'injection ( $T_{inj}$ ) et la température du moule ( $T_m$ ). La figure 1.21 représente l'évolution de la RTC dans différentes conditions de moulage.

Les auteurs ont fait varier plusieurs paramètres successivement pour montrer l'in-

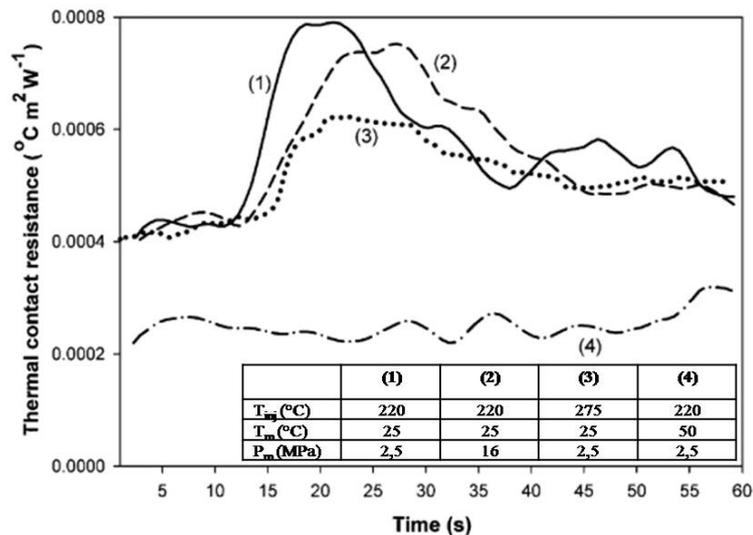


FIG. 1.21 – L'évolution des courbes lissées de RTC calculée avec 4 conditions de moulage différentes [44].

fluence de chacun d'eux pendant le cycle d'injection. Dans la figure 1.21, les courbes (1) et (2) montrent l'influence de la pression de maintien sur la RTC. Les essais ont été effectués à une température d'injection constante ( $T_{inj} = 220^\circ\text{C}$ ), une température de moule constante ( $T_{moule} = 25^\circ\text{C}$ ) et une pression de maintien variable ( $P_m = 2,5\text{MPa}$  pour la courbes (1) et  $P_m = 16\text{MPa}$  pour la courbes (2)). L'écart entre les deux courbes montre que la RTC diminue quand la pression de maintien augmente.

Les courbes (1) et (3) de la figure 1.21 montrent l'influence de la température d'injection ( $T_{inj} = 220^\circ\text{C}$  pour la courbes (2) et  $T_{inj} = 275^\circ\text{C}$  pour la courbes (3)). On peut constater que le polymère reste en contact plus longtemps avec le moule lorsque la température d'injection est plus élevée. Après le décollement de la pièce, la RTC est plus importante pour une température d'injection plus faible.

Les courbes (1) et (4) montrent l'influence de la température du moule sur la RTC. Les paramètres de moulage sont  $P_m = 2,5\text{MPa}$ ,  $T_{inj} = 220^\circ\text{C}$  et la température du moule  $T_m = 25^\circ\text{C}$  pour la courbes (1) et  $T_m = 50^\circ\text{C}$  pour la courbes (4). La température du moule a un effet similaire à celui de la température d'injection, néanmoins l'écart entre les deux courbes est plus grand.

Les auteurs ont conclu que les paramètres expérimentaux ( $P_m$ ,  $T_{inj}$ ,  $T_m$ ) ont des influences notables sur l'évolution de la RTC pendant le processus d'injection. La température du moule est le paramètre qui a la plus grande influence. Pour une température de moule plus élevée, on peut obtenir une faible RTC à faible pression de maintien  $P_m = 2,5\text{MPa}$  et faible température d'injection  $T_{inj} = 220^\circ\text{C}$  (courbe (4) - figure 1.21).

Certains auteurs (Sridhar et Narh [45], Massé et al., 2004 [46]; Le Goff et al. [47]) ont présenté des modèles décrivant l'évolution de la RTC en fonction, notamment, de la pression.

Sridhar et Narh [45] ont étudié la résistance thermique de contact en fonction des différents paramètres comme la température, la pression et la rugosité de surface de

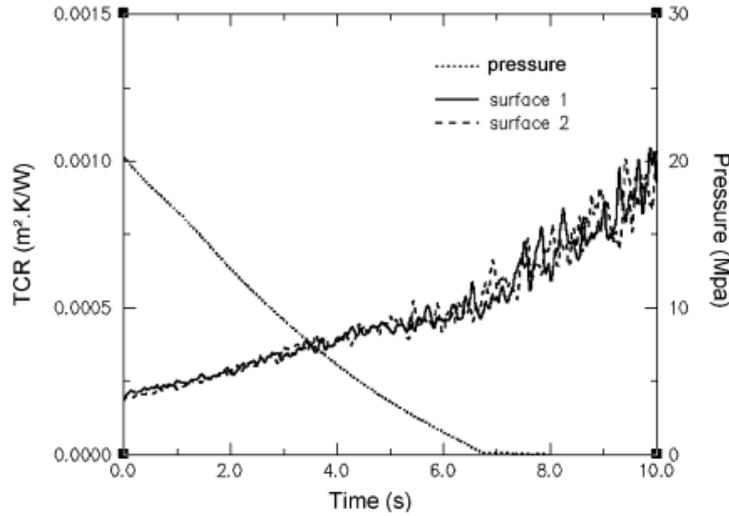


FIG. 1.22 – Evolution de la RTC à l'interface polymère-moule [46].

contact. Ces derniers ont mesuré à l'interface polystyrène/acier la résistance thermique de contact, pour des pressions allant de 0,2 à 0,25 MPa, et à des températures moyennes entre 65°C et 95°C, inférieures à la température de transition vitreuse du polystyrène (100 °C). La variation de la résistance thermique de contact en fonction de la température, de la pression et des paramètres d'interface, a été décrite par le modèle empirique de la conductance  $h = \frac{1}{RTC}$  :

$$h = \frac{c_2 \cdot \lambda_1}{1 + e^{c_1 \cdot (T - T_g)}} \cdot \left[ 1, 25 \cdot \frac{m}{\sigma} \cdot P_{ad}^9 \right] + \left[ A_1 \cdot v + A_2^{(T - T_g)} \cdot \ln(1 + P) \right] \cdot \frac{\lambda_2}{t} \quad (1.17)$$

Avec :  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $c_1$ ,  $c_2$  sont les constantes liées au matériau;  $v$  est le volume spécifique ( $m^3/kg$ );  $P$  est la pression de contact (MPa);  $P_{ad}$  est la pression de contact adimensionnelle;  $\sigma$  est la rugosité de surface;  $m$  est la taille de l'aspérité;  $\lambda_1$  est la conductivité thermique du métal et  $\lambda_2$  est la conductivité thermique du polymère.

En 2004, Massé et al. [46], ont utilisé deux capteurs de flux de chaleur, placés sur les deux faces d'un moule d'injection, pour mesurer les températures et le flux de chaleur à la surface du moule pendant le cycle d'injection. La RTC est calculée par méthode inverse (Delaunay et al. [33]). Les résultats expérimentaux ont montré une augmentation de la RTC quand la pression de maintien tend vers la pression atmosphérique (cf. figure 1.22). En effet, cette valeur est multipliée par deux entre la fin du remplissage ( $t = 0$ ) et le retour à la pression atmosphérique.

A cet instant elle est de  $5 \times 10^{-4} m^2 \cdot K/W$  ce qui est en accord avec la valeur obtenue par Yu et al. [34]. Après le retour à la pression atmosphérique dans la cavité, la croissance de la RTC accélère.

Les auteurs ont étudié parallèlement l'influence de la rugosité de la surface du moule sur la conductance thermique polymère/moule. Trois rugosités ont été étudiées ( $Ra=0,05\mu m$ ,  $Ra=1\mu m$ ,  $Ra=5\mu m$ ). Les résultats ont été présentés dans la figure 1.23. La conductance thermique diminue lorsque la rugosité augmente.

Les auteurs ont proposé une loi empirique vérifiée dans le cas des polymères

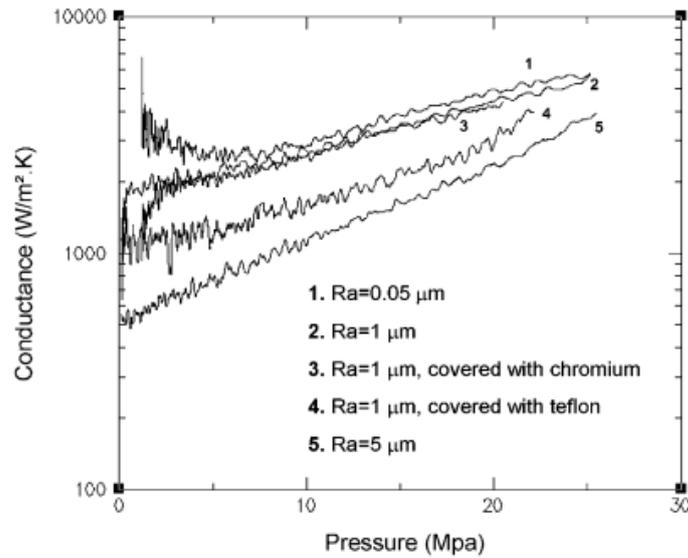


FIG. 1.23 – Evolution de la conductance thermique en fonction de la rugosité de la surface du moule [46].

amorphes, pour calculer la RTC du contact entre polymère et moule :

$$RTC(t) = R_0 \cdot e^{\frac{P(t)}{P_0}} \quad (1.18)$$

Où  $R_0$  et  $P_0$  sont des fonctions de la rugosité et doivent être déterminées pour chaque couple polymère/métal. Le Goff et al. [47], ont utilisé une méthode inverse pour calculer la conductivité thermique du polymère à partir de la température mesurée lors du moulage par injection. Ils ont utilisé un modèle de RTC prenant en compte l'effet du retrait pendant le refroidissement de la pièce moulée.

$$RTC(t) = RTC_0 \text{ si } \Delta V = 0 \quad (1.19)$$

$$RTC(t) = \frac{R_e(t) e_{pol}}{\lambda_{air}} \text{ si } \Delta V \neq 0 \quad (1.20)$$

Avec :

$\lambda_{air} = 0,027$  (W/m.K) – conductivité thermique moyenne de l'air.

$RTC_0 = 6.10^{-4}$  (m<sup>2</sup>.K/W) – pour le PP dans la phase fondue [12].

$RTC_0 = 1,7.10^{-3}$  (m<sup>2</sup>.K/W) – pour le PP dans la phase solide [12].

$\Delta V$  = variation de volume due à la diminution de la température ( $\Delta V \approx 0$  jusqu'au figeage du seuil d'alimentation)

$R_e = \frac{R_V(t)}{F_a}$  avec  $F_a$  la facteur d'anisotropie,  $F_a$  varie de 1,61 à 1,74 (dépend de la pression de maintien) selon le calcul de Luyé [48].

$R_V(t) = \frac{\Delta V}{V_0}$  est le retrait anisotrope,  $R_V(t)$  est calculé à chaque pas de temps de calcul à partir du diagramme pVT.

### Synthèse et conclusion sur la RTC

Le tableau 1.3 présente une synthèse des modèles de RTC. On remarquera que ces

modèles prennent en compte l'effet de la pression soit directement soit au travers du retrait.

Référence	Modèle	Remarques
Sridhar et Narh [45]	$h = \frac{c_2 \cdot \lambda_1}{1 + e^{c_1 \cdot (T - T_g)}} \cdot \left[ 1, 25 \cdot \frac{m}{\sigma} \cdot P_{ad}^9 \right] + \left[ A_1 \cdot \nu + A_2^{(T - T_g)} \cdot \ln(1 + P) \right] \cdot \frac{\lambda_2}{t}$	Influence directe de P
Massé et al. [46]	$RTC(t) = R_0 \cdot e^{\frac{P(t)}{P_0}}$	Influence directe de P
Le Goff et al. [47]	$RTC(t) = RTC_0 \text{ si } \Delta V = 0$ $RTC(t) = \frac{R_e(t) e_{pol}}{\lambda_{air}} \text{ si } \Delta V \neq 0$	Influence de P prise en compte via le retrait (pvT)

TAB. 1.3 – Les différents modèles de la résistance thermique de contact (RTC).

La résistance thermique de contact joue un rôle très important sur le transfert thermique entre la pièce et le moule pendant le processus d'injection, principalement pendant la phase de maintien et la phase de refroidissement. La RTC est influencée non seulement par l'état de surface du contact polymère/moule (rugosité) mais aussi par les paramètres de moulages (température d'injection, température du moule, pression de maintien, ...). L'augmentation de la RTC diminue le transfert thermique par conduction entre le polymère et le moule. Son accroissement brutal, à l'apparition du décollement de la pièce, perturbe et ralentit le refroidissement de la pièce dans le moule. Les mesures ont montré une valeur faible de RTC dans la phase de maintien en pression ( $5 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$ ) et une augmentation plus rapidement de RTC ( $10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$ ) dès que la pression de maintien revient à la pression atmosphérique [34]. D'autres auteurs [44–46] montrent la décroissance de la RTC à pression de maintien élevée. Plusieurs études ont montré l'importance de la prise en compte de la RTC dans les programmes de simulation du cycle d'injection pour obtenir un meilleur accord entre les résultats expérimentaux et numériques.

### Le retrait

Le retrait, d'une pièce moulée par injection, apparaît dès le début du refroidissement de la pièce dans le moule jusqu'au refroidissement complet de la pièce [49]. Le retrait de la pièce peut se calculer suivant l'expression [50, 51] :

$$S(\%) = \frac{d - d_0}{d_0} \times 100 \quad (1.21)$$

Où  $d$  est la dimension finale de la pièce et  $d_0$  est la dimension de la cavité.

En général, on peut décomposer le retrait lors du moulage par injection en 3 temps [51] :

- le retrait dans le moule.
- le retrait juste après l'ouverture du moule.
- le post-retrait.

Dans plusieurs travaux antérieurs [49, 51–55] l'influence des paramètres de moulage sur le retrait de la pièce moulée a été étudiée, comme l'influence de la pression de maintien ( $P_m$ ), de la température d'injection ( $T_{inj}$ ), de la température du moule ( $T_m$ ), de la vitesse d'injection ( $v_{inj}$ ). . . D'autres études montrent l'influence de la déformation du moule [56] (déformation du moule engendrée par la pression de maintien pendant la phase de maintien) sur le retrait de la pièce, ou l'effet du temps de refroidissement [50] sur le retrait.

Jansen et Titomanlio [52] ont pris en compte l'effet de la pression dans l'analyse du moulage par injection. Ils montrent que dans le cas où on compense le retrait durant la solidification, la distribution des contraintes résiduelles est déterminée par le profil de la pression plutôt que par le retrait thermique. Les évolutions du retrait thermique et du retrait dû à la pression selon la dimension de la pièce en fonction du temps d'éjection, sont illustrées sur la figure 1.24.

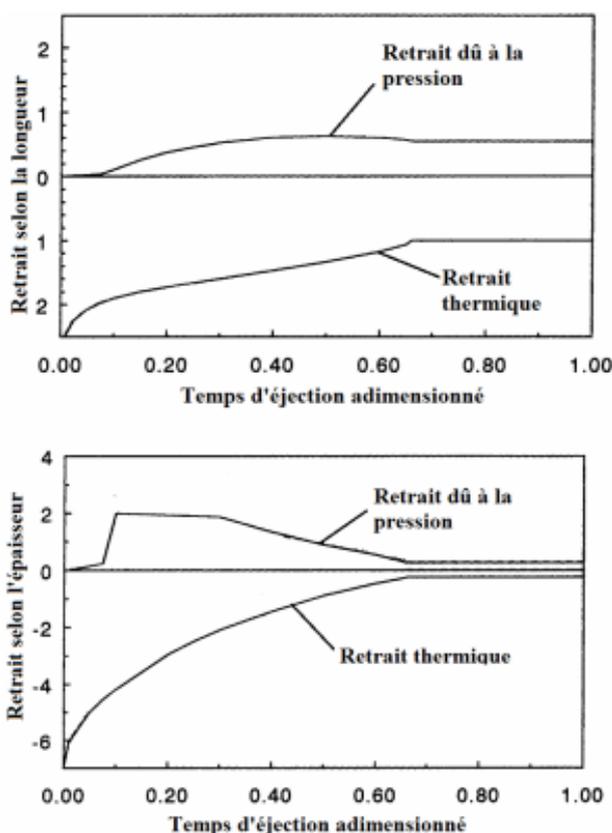


FIG. 1.24 – Retrait thermique et celui dû à la pression en fonction du temps selon la longueur et selon l'épaisseur respectivement [52].

La figure 1.24 montre que le retrait dû à la température est toujours négatif, par contre celui qui est dû à la pression est positif (le refroidissement entraîne un retrait et le maintien en pression est susceptible de compenser ce retrait). A partir de ces profils, il apparaît qu'après la solidification complète, l'instant de l'éjection n'a pas d'influence sur le retrait final.

Jansen et al. [51] ont étudié l'influence des paramètres de moulage : pression de maintien ( $P_m$ ), température d'injection ( $T_{inj}$ ), température du moule ( $T_m$ ), vi-

tesse d'injection ( $v_{inj}$ ) sur le post-retrait de la pièce moulée par injection. L'étude concerne le retrait de polymères amorphes (PS, PC, ABS, HIPS) et de polymères semi-cristallins (PBT, PBT-GF30, HDPE). Ils ont effectué les tests d'injection en faisant varier les paramètres  $P_m$  (de 0 bar à 70 bars),  $T_{inj}$  (de 190°C à 320°C),  $T_m$  (de 35°C à 95°C) et  $v_{inj}$  (de 20mm/s à 200mm/s). Les auteurs considèrent que durant la solidification, il n'y a pas de relaxation ni de fluage et que les contraintes commencent à apparaître dès que la température passe au-dessous de la température de solidification. Les retraits sont mesurés le long de la direction de l'écoulement et perpendiculairement. Tous les résultats confirment que la pression de maintien est le paramètre le plus influent sur le retrait. Les pressions de maintien les plus élevées permettent de diminuer le retrait de la pièce dans toutes les directions. Le second paramètre important est la température d'injection. Des valeurs élevées de température d'injection permettent de réduire le retrait. Jansen et Titomanlio [49] ont proposé un modèle thermo-élastique simple qui tient compte de l'effet de la pression sur le retrait de la pièce. L'expression donnant le retrait dans le plan est similaire au modèle semi-empirique proposé par Kumazawa [57] :

$$r = \alpha.(T_g - T_\infty) - \beta.P_s \quad (1.22)$$

Où  $\alpha$  et  $\beta$  sont respectivement les coefficients de dilatation thermique et de compressibilité,  $T_g$  et  $T_\infty$  sont la température de transition vitreuse et la température ambiante et  $P_s$  est la pression moyenne lors de la solidification.

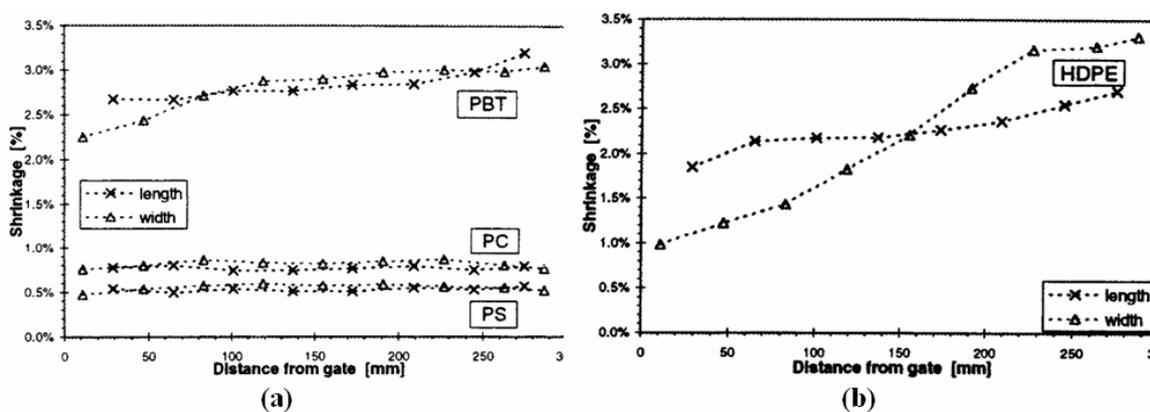


FIG. 1.25 – Retrait en fonction de la distance du seuil d'injection pour différents matériaux : (a) PS, PC, PBT et (b) HDPE [51].

La figure 1.25(a) montre que le retrait pour les matériaux amorphes PC et PS, est à la fois faible et constant le long du trajet de l'écoulement de la matière. Cela a été confirmé dans les travaux de Choi et al. [58]. Pour le PBT (polymère semi-cristallin), le retrait est plus important et varie de 2,5% près du seuil d'injection jusqu'à 3% à la fin du chemin de l'écoulement. Pour le PEHD (cf. figure 1.25(b)), le retrait est variable le long de la direction de l'écoulement. Près du seuil d'injection, le retrait selon la longueur de la pièce est supérieur de 1% au retrait selon la largeur, mais à l'extrémité de la cavité du moule, on observe un écart inverse. Selon les auteurs, cette large différence entre les deux retraits est probablement liée à l'effet de cristallisation.

La figure 1.26 (Jansen et al. [51]) montre l'effet des conditions de moulage sur le retrait pour le polymère amorphe PS (Polystyrène).

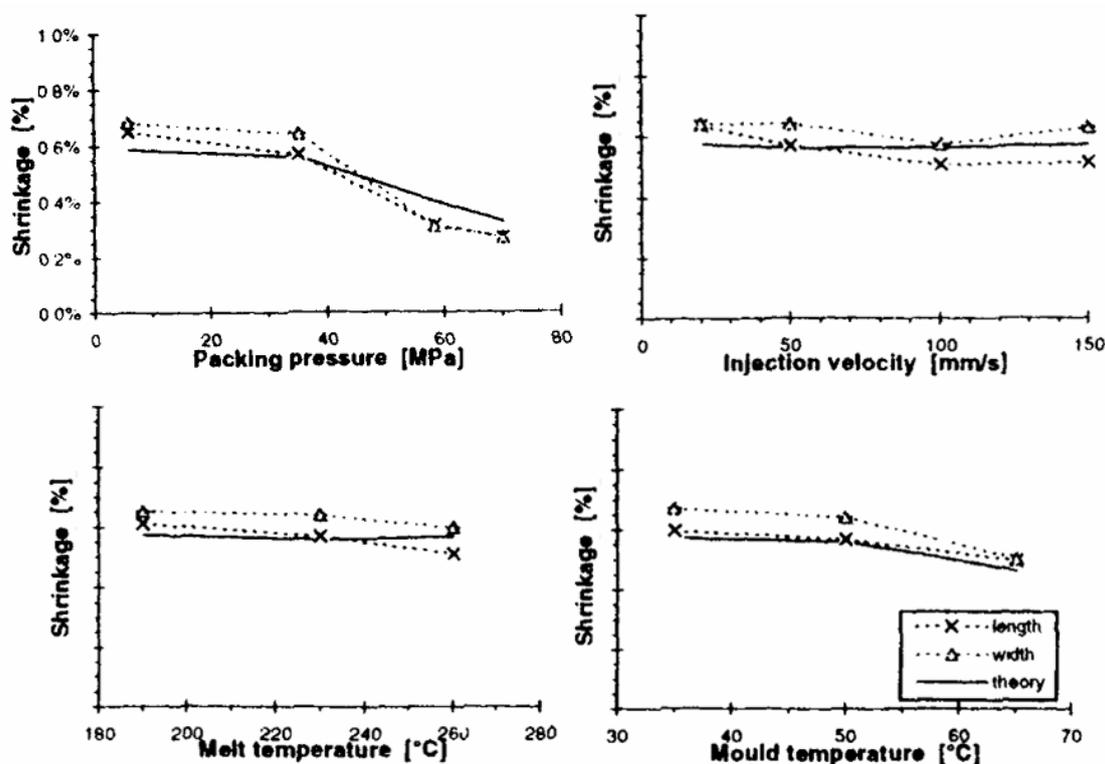


FIG. 1.26 – L'effet des conditions du moulage sur le retrait pour le polymère amorphe PS [51].

Les résultats montrent une influence importante de la pression de maintien sur le retrait du polymère amorphe. Le retrait diminue quand on augmente la pression de maintien et la température d'injection. La vitesse d'injection et la température du moule n'ont pas un grand effet sur le retrait. La figure 1.27 montre l'effet des conditions de moulage sur le retrait pour le polymère semi-cristallin PEHD [51].

Le paramètre qui semble le plus influent sur le retrait du PEHD (semi-cristallin) est la pression de compactage. Les autres paramètres ne montrent pas clairement d'influence.

Delaunay et al. [56] ont étudié l'influence de la déformation de la cavité, due à la pression de maintien élevée, sur le retrait de la pièce de l'épaisseur de 1 mm pendant l'injection. Les résultats montrent une dépendance linéaire de la déformation du moule avec la pression mesurée dans le moule figure 1.28(a). figure 1.28(b) présente l'effet de la pression et de la déformation de la cavité du moule sur le retrait volumique de la pièce moulée. Le retrait volumique calculé par rapport à la cavité déformée est plus proche du retrait simulé par Moldflow que celui calculé par rapport à la cavité originelle.

Les auteurs ont conclu que la déformation du moule a très peu d'influence sur le retrait dans le plan de la pièce par rapport à l'épaisseur. Cela signifie que la masse de polymère qui compense la déformation du moule entraîne principalement une augmentation de l'épaisseur de la pièce moulée. Plus l'épaisseur de la pièce est fine,

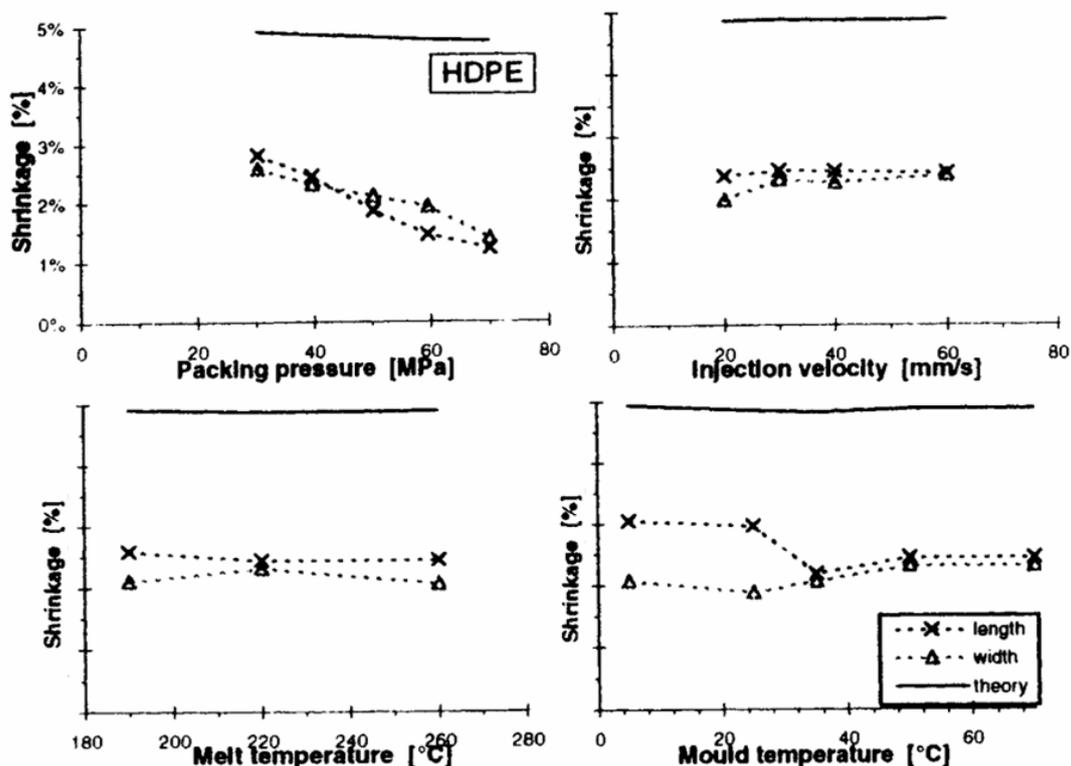


FIG. 1.27 – L'effet des conditions du moulage sur le retrait pour les polymères semi-cristallins [51].

plus l'influence de la déformation du moule est grande.

L'évolution du retrait de la pièce moulée en polypropylène (polymère semi-cristallin) a été mesurée et simulée dans l'étude de De Santis et al. [53]. Les auteurs ont utilisé les jauges de contrainte pour mesurer le retrait d'une pièce moulée de dimension  $120 \times 30 \times 2 \text{ mm}^3$ . Ils ont étudié l'influence de la pression de maintien ( $P_m$ ) et du temps de maintien ( $t_m$ ) sur le retrait de la pièce. La figure 1.29 montre l'évolution du retrait de la pièce mesuré par une jauge de contrainte pendant le cycle d'injection.

Le retrait apparaît à partir de 7s (le moment de figeage du seuil d'alimentation) et son augmentation brutale correspond à l'instant de l'ouverture du moule. Quelques minutes après l'ouverture du moule, la courbe de retrait devient asymptotique. Les résultats expérimentaux [53] montrent que le retrait diminue avec l'augmentation de la pression de maintien et du temps de maintien (cf. figure 1.30).

Le changement du temps de maintien de 0 à 6s réduit fortement le retrait de la pièce. À partir de 6s, le temps de maintien n'influence plus le retrait à cause du figeage du seuil d'alimentation qui correspond à une stabilisation de la masse de pièce (cf. figure 1.30(a)). La figure 1.30 (b) montre que l'instant d'apparition du retrait dans le moule est retardé par les pressions de maintien élevées.

En utilisant un programme développé à l'université de Sarleno, De Santis et al. [54] ont fait les simulations du retrait de la pièce pendant l'injection et ont comparé leurs résultats avec des mesures expérimentales (cf. figure 1.31).

Le retrait simulé est en bon accord avec le retrait mesuré. Les petites différences entre les deux courbes sont expliquées par la description imparfaite de la pression de

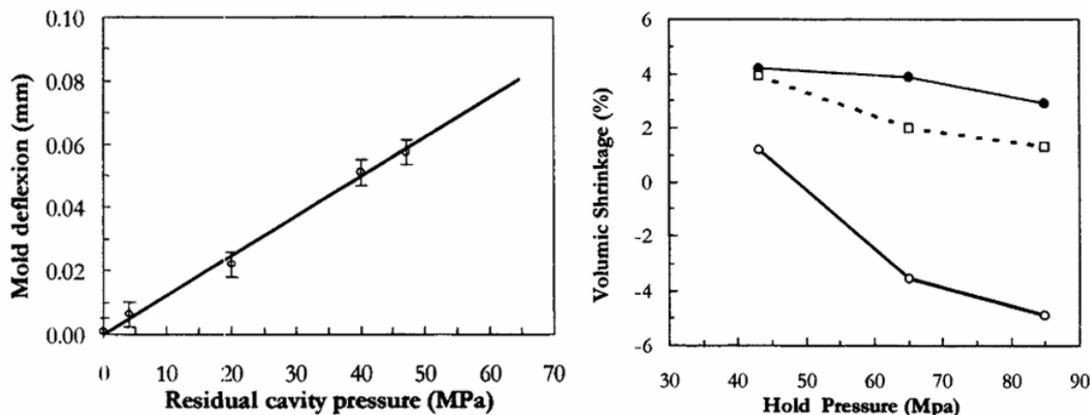


FIG. 1.28 – a – Influence de la pression dans le moule sur la déformation de la cavité ; b – Influence de la déformation du moule sur le retrait volumique de la pièce moulée (*carré* – retrait simulé par Moldflow ; *cercle* – retrait mesuré par rapport à la cavité originelle ; *disque plein* - retrait mesuré par rapport à la cavité déformée) [56].

maintien. Le modèle de calcul du retrait a été présenté dans une étude plus récente des mêmes auteurs en 2010 [54]. Le modèle thermomécanique s'appuie sur les hypothèses suivantes : les contraintes dans chaque couche de la pièce commencent à se développer dès que la première couche se solidifie ; la relaxation dans le polymère solide est négligeable en raison de la vitesse de refroidissement élevée. L'évolution de la déformation dans le plan d'un polymère semi-cristallin est décrite par l'équation 1.23 :

$$s_x(t) = \int_{t_{so}}^t \left[ \frac{E(T, P, \chi) \cdot \left( -\frac{1}{3 \cdot \rho(T, P, \chi)} \cdot \frac{d\rho(T, P, \chi)}{dt} \right)}{\bar{E}(T, P, \chi)} + \frac{1 - \nu}{\bar{E}(T, P, \chi)} \cdot \frac{d\bar{\sigma}_x(t)}{dt} \right] dt \quad (1.23)$$

Avec :

$\nu$  : coefficient de Poisson.

$t_{so}$  : temps de solidification de la première couche.

$\rho$  : masse volumique du polymère.

$E = 3 \cdot \frac{1-2\nu}{\beta(T, P, \chi)}$  : module élastique et

$\beta = \frac{1}{\rho(T, P, \chi)} \cdot \frac{\partial \rho(T, P, \chi)}{\partial P}$  : compressibilité volumique.

La barre au dessus du numérateur de l'équation 1.23 indique une valeur moyenne sur la couche solidifiée. Le premier terme de l'équation 1.23 dans l'intégrale, décrit le retrait isotrope de la pièce, le deuxième terme prend en compte l'effet de la contrainte  $\sigma_x$ .

### Conclusion pour le retrait

Le retrait de la pièce moulée apparaît à partir de la solidification de la pièce dans le moule et se poursuit après l'ouverture du moule. Il peut apparaître même avant la solidification de la pièce dans des conditions de moulage défavorables comme : une pression de maintien faible, un temps de maintien court. . . L'évolution du retrait dans le moule engendre l'évolution des espaces interstitiels entre le moule et le polymère.

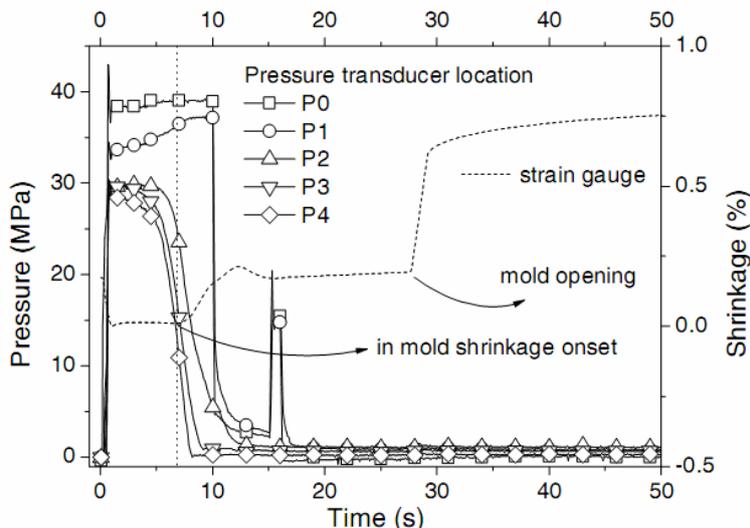


FIG. 1.29 – L'évolution de la pression dans la cavité mesurée par différents capteurs de pression et l'évolution du retrait mesurée par la jauge de contrainte (à  $P_m = 40\text{MPa}$  et  $t_m = 10\text{s}$ ) [53].

Cela conduit à une augmentation de la RTC qui perturbe le refroidissement de la pièce moulée.

Les études antérieures ont montré que le retrait de la pièce moulée est anisotrope. Il est influencé par plusieurs paramètres comme les conditions de moulage, la déformation du moule. . . Les paramètres les plus influents sur le retrait sont la pression de maintien et le temps de maintien. Le retrait diminue quand la pression de maintien ou le temps de maintien augmente. A faible pression de maintien, le retrait apparaît avant la solidification du seuil d'alimentation.

L'effet de la pression sur les propriétés de matériau doit être pris en compte dans les modèles de prédiction du retrait des polymères semi-cristallins pour obtenir des résultats satisfaisants [53, 54].

L'influence de la pression intervient directement dans les termes de l'équation de chaleur (cf. équation 1.14) par l'intermédiaire du terme  $\frac{\partial P}{\partial t}$  et indirectement par l'intermédiaire de la piézo-dépendance des paramètres matières :  $\rho(P)$ ,  $\alpha(P)$ ,  $\lambda(P)$ ,  $C_p(P)$ .

## 1.4 Les propriétés de la matière mises en jeu lors de la mise en œuvre

Lors de la mise en œuvre par injection, le matériau est soumis à des variations de températures et de pressions importantes. Dans la partie précédente, nous avons vu que la modélisation des phénomènes mis en jeu au cours de l'injection fait intervenir un certain nombre de propriétés du matériau. La modélisation du procédé d'injection et la prédiction du comportement final de la pièce nécessitent d'étudier la piézo-dépendance et la thermo-dépendance de ces propriétés.

En 1978, dans l'étude du refroidissement de polyéthylène dans le processus de

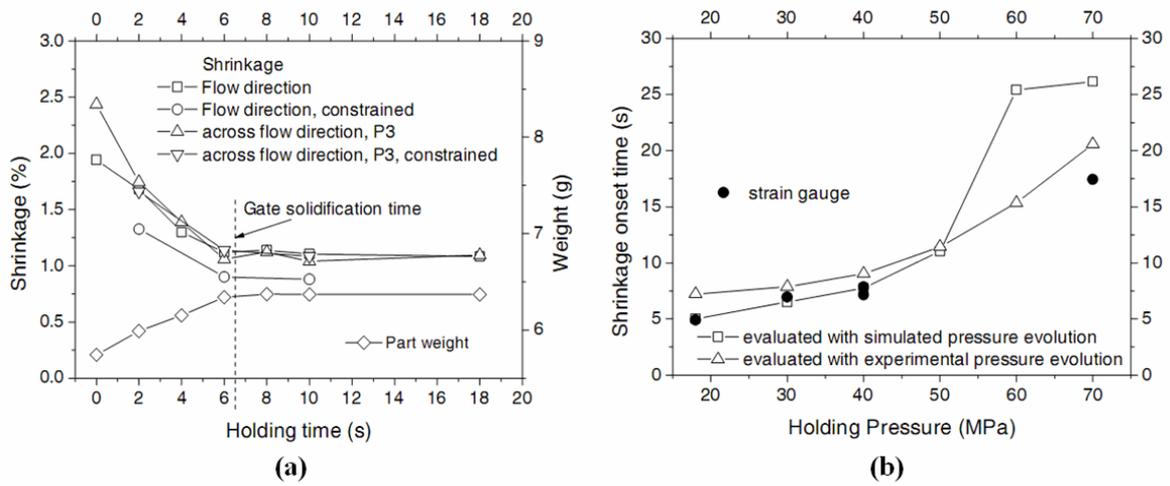


FIG. 1.30 – L'évolution du retrait en fonction du changement du temps de maintien (a) (à  $P_m=40\text{MPa}$ ) et de la pression de maintien (b) [53].

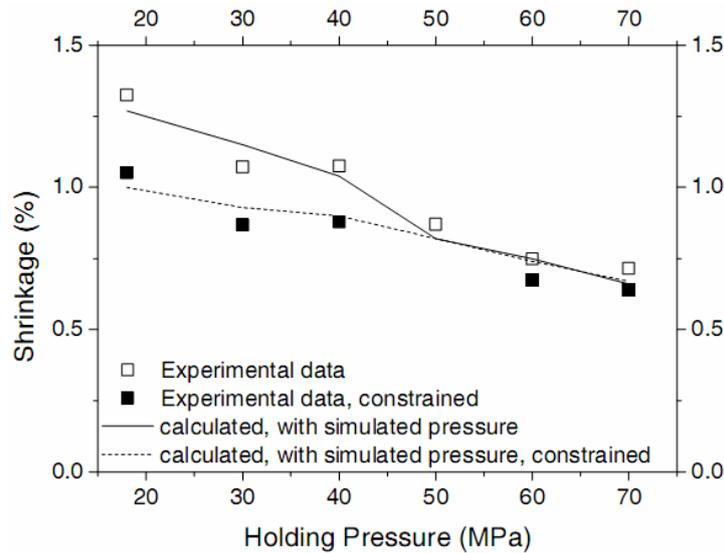


FIG. 1.31 – L'évolution du retrait mesurée et calculée le long de la direction de l'écoulement en fonction de la pression de maintien à  $t_m = 10\text{s}$  [54].

mise en œuvre par injection, W. Dietz [59] a montré l'effet de différents termes de l'équation de transfert thermique mono-dimensionnel sur les résultats de simulation du refroidissement des pièces injectées. Il a obtenu un bon accord entre les courbes expérimentales et les courbes calculées en prenant en compte l'effet de la pression sur l'enthalpie et la variation de la conductivité thermique avec la température.

Le Bot [31] a montré l'importance de la prise en compte de la pression dans le terme source de l'équation de transfert thermique ainsi que dans les évolutions des propriétés du polymère. Le Bot a calculé l'évolution de la température au cœur de la pièce lors du cycle d'injection dans trois cas : le premier tient compte du cycle de pression de maintien mais ne prend pas en compte le terme de compression de l'équation de chaleur ; le deuxième est effectué pour une pression constante (terme de compression égal à zéro), dans ce cas les propriétés de matériau ne dépendent que de la température ; le troisième calcul tient compte du terme de compression ainsi que de la piézo-dépendance des propriétés du polymère. La figure 1.32 montre les résultats de calculs dans les trois cas.

La figure 1.32(a) montre que le terme de compression agit seulement sur les premiers instants des courbes de la température simulées (pendant 3s). La figure 1.32(b) montre que si on néglige les variations de pression (les propriétés sont uniquement thermo-dépendantes et le terme de compression est nul) les évolutions temporelles de température au cœur du polymère dépendent de la prise en compte de la pression.

Pantani et Titomanlio [60] ont étudié l'importance de la pression sur la viscosité de polymère. Ils ont utilisé le modèle de Cross qui décrit l'évolution de la viscosité en fonction de la température. Ce modèle a été introduit dans la simulation du profil de pressions de maintien pendant le processus d'injection. Les résultats montrent une différence entre deux profils de pressions simulés (cf. figure 1.33).

On remarque qu'il existe un écart significatif entre le profil de pressions simulé sans l'effet de la pression sur la viscosité et le profil de pression mesuré. Cette erreur, selon les auteurs, va influencer les résultats de simulation comme : le remplissage incomplet de la cavité, la prolongation du temps du processus, . . .

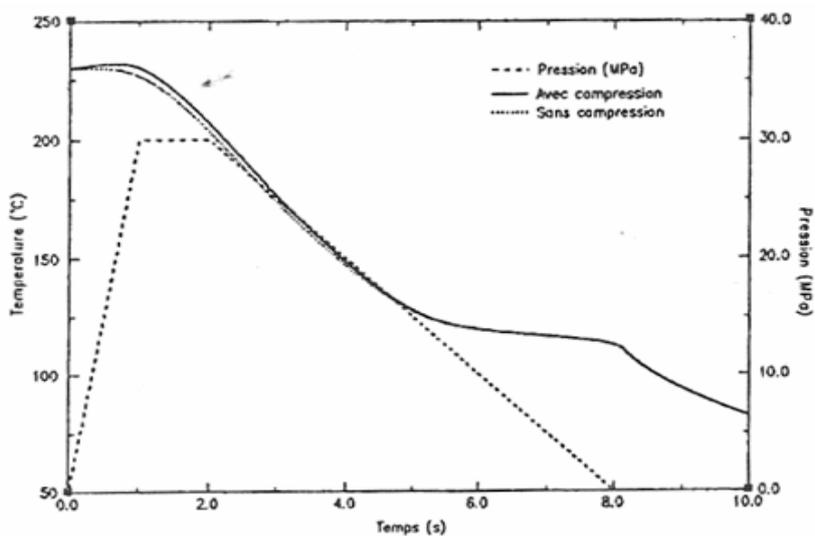
Dans ce travail, nous nous intéressons principalement au comportement de la pièce moulée après la phase de remplissage. Les propriétés que nous allons étudier sont les propriétés thermiques (la conductivité thermique  $\lambda$ , la capacité calorifique  $C_p$ ) et thermodynamiques (la masse volumique  $\rho$ , la température de fusion thermodynamique  $T_f$ ). Dans les parties suivantes, ces propriétés ainsi que leurs piézo-dépendance et thermo-dépendance seront présentées.

### 1.4.1 Propriétés thermiques des polymères

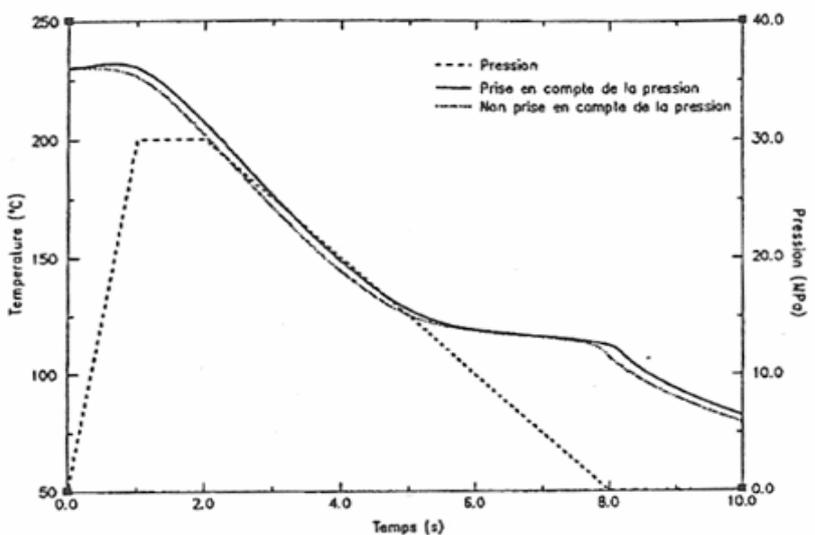
Nous allons décrire dans ce paragraphe, les propriétés thermiques telles que la conductivité thermique  $\lambda$  et la capacité calorifique  $C_p$ .

#### La conductivité thermique ( $\lambda$ )

La conductivité thermique est une grandeur physique caractérisant le comportement des matériaux lors du transfert thermique par conduction. Elle est définie par la quantité de chaleur transférée par unité de surface et par unité de temps ( $\lambda$  en



(a)



(b)

FIG. 1.32 – Evolution de la température au cœur du polymère dans trois cas différents [31].

W/m.K) en présence d'un gradient de température.

$$\vec{\varphi} = -\lambda \cdot \overrightarrow{\text{grad}} T = -\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \quad (1.24)$$

Il y a plusieurs méthodes de mesure de la conductivité thermique du matériau. Les méthodes peuvent être classées en deux types principaux : méthode en régime thermique permanent et méthode en régime thermique transitoire [61, 62]. La méthode en régime thermique permanent (méthode de plaque chaude gardée, fluxmètre...) est largement utilisée mais dont le temps de mesure est très long du fait de la faible conductivité thermique des polymères [62]. C'est pour cette raison que les méthodes en régime thermique transitoire ont été développées. Parmi les méthodes transitoires on peut citer : la méthode flash, la méthode de sonde à choc, les méthodes à films chauds (HotDisk)... Ces méthodes permettent de mesurer la conductivité thermique de divers matériaux de petite géométrie et pendant un temps plus court. La figure 1.34 présente la conductivité thermique de différents matériaux [3].

Les polymères sont considérés comme des isolants car leur conductivité thermique est nettement inférieure à celle des autres catégories des matériaux (métal et céramique). La conductivité thermique des polymères varie de 0,1 à 0,5 (W/m.K).

La mesure de la conductivité thermique est influencée par plusieurs paramètres comme : la masse volumique, la structure moléculaire, le degré de cristallinité, l'histoire thermique du polymère ... [63].

### **-Evolution de la conductivité thermique en fonction de la température et de la pression**

Les mesures de la thermo-dépendance de la conductivité thermique des polymères semi-cristallins sont nombreuses. Les résultats obtenus montrent une diminution globale de la conductivité thermique en fonction de la température (cf. figure 1.35) [64, 65].

Les mesures de N.Brahmia [11] représentent la variation de la conductivité thermique du PP lors d'un refroidissement de 242°C à 23°C (cf. figure 1.36) [11, 31, 66].

La conductivité thermique du PP varie dans un intervalle de 0,184 et 0,22 (W/m.K). Sa valeur maximale (0,22 W/m.K) correspond à la température de cristallisation du polymère  $T_c = 152^\circ\text{C}$ . Après le changement de phase, elle chute brusquement jusqu'à 0,162 (W/m.K), ce qui correspond à la disparition des cristallites. Quand le polymère est totalement fondu, la conductivité thermique augmente légèrement avec la température.

En ce qui concerne la piézo-dépendance de la conductivité thermique, les études montrent une augmentation de la conductivité thermique du polymère semi-cristallin en fonction de la pression [59, 66–68].

En 1978, Dietz [59] a mesuré les propriétés d'un polymère semi-cristallin (le LDPE) en fonction de la pression. L'auteur a mesuré la conductivité thermique et la diffusivité thermique du polyéthylène au cours du refroidissement à différentes pressions. La figure 1.37 montre l'évolution de la conductivité thermique du LDPE à 4 pressions différentes : 0,1Mpa ; 50MPa ; 100MPa ; 150MPa.

La conductivité thermique augmente quand la pression augmente, ce qui est en accord avec les travaux de A.Dawson et al. [66]. A la température de 250°C, la

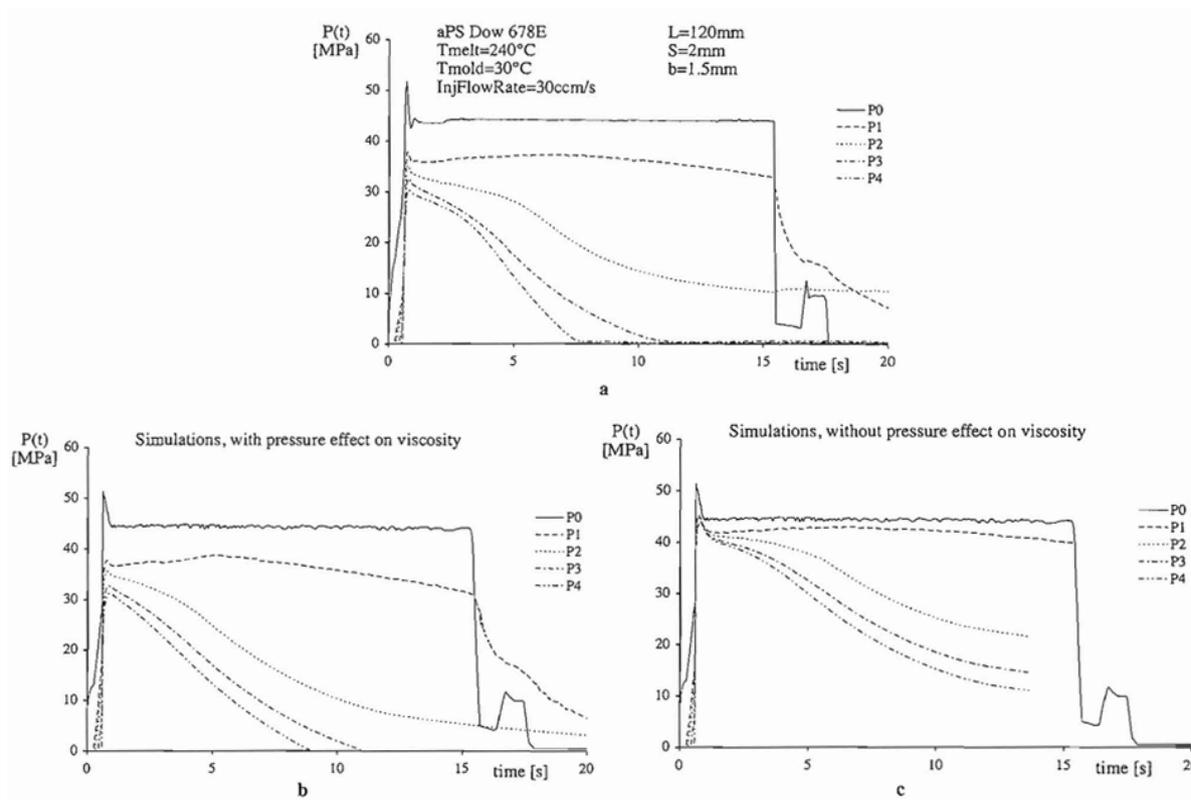


FIG. 1.33 – Profil de pressions expérimentales (a) et de pressions numériques simulées avec (b) et sans (c) l’effet de la pression sur la viscosité de PS [60].

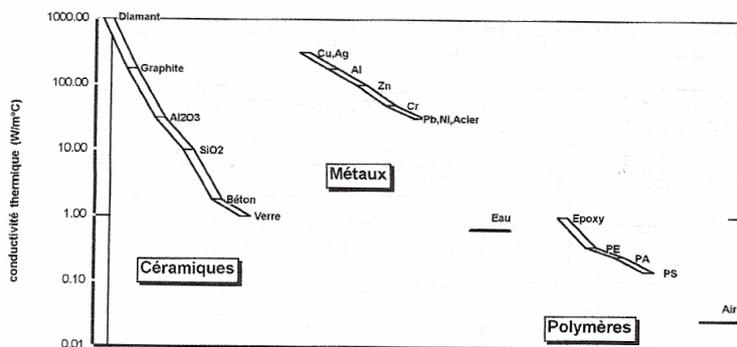


FIG. 1.34 – Ordres de grandeur de la conductivité thermique de quelques matériaux [3].

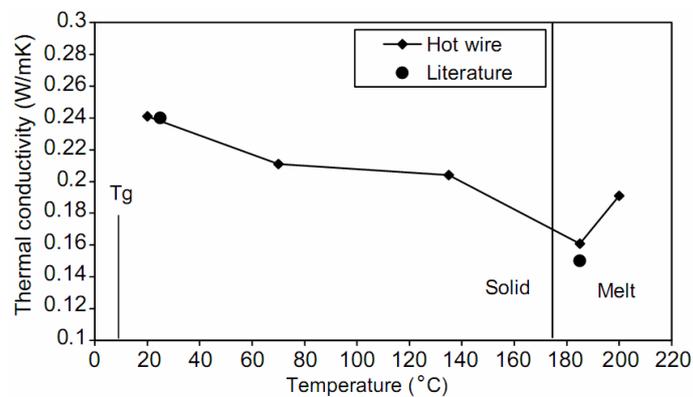


FIG. 1.35 – Evolution de la conductivité thermique du PP en fonction de la température mesurée par Dos Santos et al. [64].

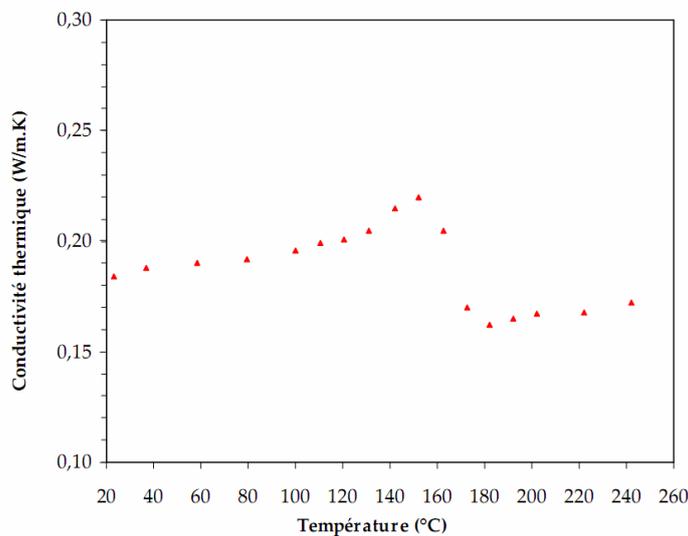


FIG. 1.36 – Conductivité thermique du PP de 23°C à 242°C [11].

conductivité thermique augmente de 16% pour une pression variant de 0,1MPa à 150MPa. Cependant, cette méthode ne permet pas d'obtenir des résultats corrects dans la phase solide. Les valeurs de conductivité thermique dans la phase solide de LDPE sont donc obtenues par extrapolation à partir des conductivités thermiques mesurées dans la phase liquide.

A.Dawson et al. [66] ont effectué des mesures de refroidissement isobares avec une machine de type piston "pvT 100" [11] pour mesurer la conductivité thermique du PP en fonction de la pression. Les pressions étudiées sont 20MPa, 80MPa et 120MPa. La figure 1.38 montre la variation de la conductivité thermique du PP à chaque niveau de pression en refroidissement.

On peut constater que les courbes ont la même allure mais les valeurs de la conductivité thermique augmentent avec l'augmentation de la pression (elle augmente d'environ 23% lorsque la pression passe de 20MPa à 120MPa à la température de 250°C). Les auteurs ont déterminé la température de cristallisation à partir de ces mesures de conductivité thermique et également à partir du volume spécifique (cf. tableau 1.4).

	Température de cristallisation (°C)		
	P = 20MPa	P = 80MPa	P = 120MPa
Par la mesure de $\lambda$	150	160	170
Par la mesure de $v$	125	145	150

TAB. 1.4 – Température de cristallisation de PP à différentes pressions [66].

On observe une augmentation de la température de cristallisation du PP de l'ordre de 20°C quand la pression varie de 20MPa à 120MPa. La différence de température de cristallisation entre les deux types de mesures peut être due à la différence de vitesse de refroidissement utilisée [66].

Les modèles de la thermo-dépendance ou de la piézo-dépendance de la conductivité sont établis à partir des résultats expérimentaux.

Plusieurs auteurs, notamment Le Goff [12], Brahmia [11], Luyé [69] ont décrit la dépendance de la conductivité thermique d'un polymère semi-cristallin en fonction du taux de cristallinité ( $\alpha$ ) en utilisant une loi des mélanges (cf. équation 1.25) :

$$\lambda(T, \alpha) = \alpha \cdot \lambda_{sc}(T) + (1 - \alpha) \cdot \lambda_a(T) \quad (1.25)$$

Les conductivités thermiques de la phase cristalline  $\lambda_{sc}$  et de la phase amorphe  $\lambda_a$  sont des fonctions linéaires de la température (cf. équations 1.26 et 1.27).

$$\lambda_{sc}(T) = A_{sc} \cdot T + B_{sc} \quad (1.26)$$

$$\lambda_a(T) = A_a \cdot T + B_a \quad (1.27)$$

Avec : T en °C et  $\lambda$  en (W/m.K).

A. Dawson et al. [66] ont modélisé la conductivité thermique en fonction de la pression et de la température par une équation de forme exponentielle.

$$\lambda = \lambda_0 \cdot e^{k(T-T_0)} \cdot e^{l \cdot T \cdot (P-P_0)} \quad (1.28)$$

Avec :

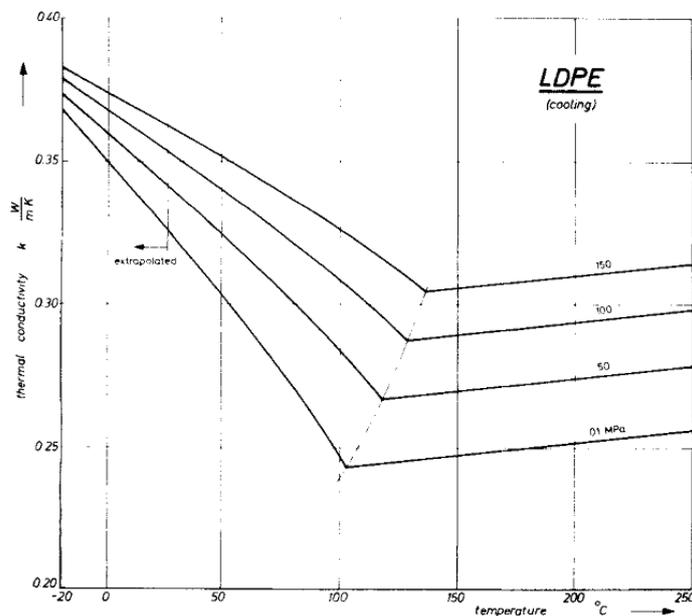


FIG. 1.37 – Conductivité thermique de LDPE à différentes pressions en refroidissement [59].

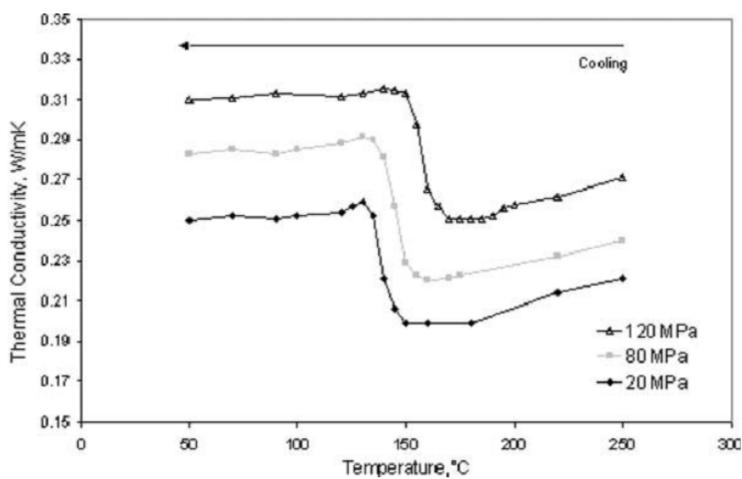


FIG. 1.38 – Conductivité thermique du PP de 250°C à 50°C à 20, 80 et 120 MPa de pression [66].

$\lambda_0$  : conductivité thermique à  $\theta_0$ (K) et  $P_0$ (MPa), (W/m.K).

$k$  et  $l$  : constantes de l'équation de conductivité thermique.

$T$  : température (K).

$P$  : pression (MPa).

$T_0$ (K) et  $P_0$ (MPa) : respectivement température de référence et pression de référence.

Le tableau 1.5 représente la piézo-dépendance de la conductivité thermique selon [59] et [66] :

Référence	Matériau	Influence de la pression sur $\lambda$	Remarques
Dietz [59]	LDPE	Augmentation de 16%	P varie : 0,1 à 150MPa T = 250°C
Dawson et al. [66]	PP	Augmentation de 23%	P varie : 20 à 120MPa T = 250°C

TAB. 1.5 – Piézo-dépendance de la conductivité thermique du polymère semi-cristallin.

### La capacité calorifique ( $C_p$ )

La capacité calorifique est l'énergie qu'il faut apporter à un corps pour augmenter sa température de un degré Kelvin (J/kg/K). C'est une grandeur extensive : plus la quantité de matière est importante plus la capacité calorifique est grande. Toute chose étant égale par ailleurs, plus la capacité calorifique d'un corps est grande, plus grande sera la quantité d'énergie échangée au cours d'une transformation accompagnant la variation de température de ce corps.

Comme la conductivité thermique et la diffusivité thermique, la capacité thermique du polymère dépend de la température et de la pression.

### Mesure de la capacité calorifique

La capacité calorifique du polymère peut être mesurée par DSC (Differential Scanning Calorimetry) ou calorimétrie différentielle par balayage de température. La DSC permet de mesurer les températures et les flux de chaleur associés aux transitions dans le polymère en fonction du temps et de la température dans une atmosphère contrôlée. Le principe de la DSC (cf. figure 1.39) consiste à mesurer la variation de la différence de température  $\Delta T$  entre l'échantillon de polymère (P) et la référence (R) lors de l'évolution de la température du four [70].

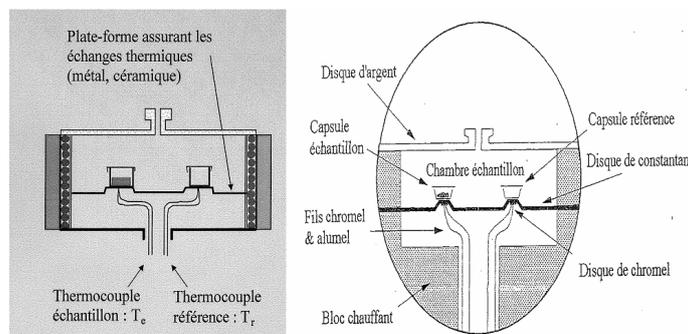


FIG. 1.39 – Schéma d'une DSC à flux de chaleur

Les deux creusets (l'échantillon et la référence) sont positionnés sur un disque ayant une conductivité thermique élevée et équipé d'un système de thermocouples.

La DSC est un moyen d'étudier les transitions et les changements d'état qui interviennent dans un polymère quand on le fait chauffer. Elle permet de mesurer la capacité calorifique ( $C_p$ ), la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), la température de cristallisation ( $T_c$ ), la température de fusion ( $T_f$ ), l'enthalpie de cristallisation ( $\Delta H_c$ ), l'enthalpie de fusion ( $\Delta H_f$ ) et le pourcentage de cristallinité du polymère ( $\alpha$ ).

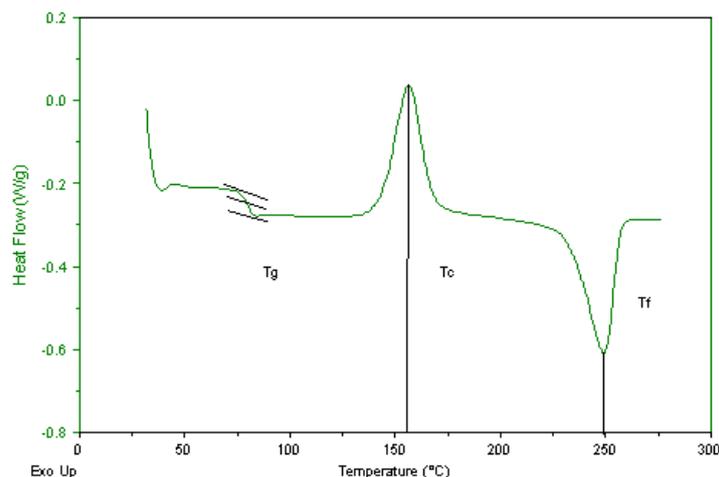


FIG. 1.40 – Une courbe de DSC mesurée sur le polymère semi-cristallin.

Il existe 4 méthodes de détermination de la capacité calorifique [70] : la méthode directe, la méthode à l'état stationnaire, la méthode du saphir et la méthode ADSC (l'analyse calorimétrique différentielle alternée). La méthode du saphir est employée depuis une trentaine d'années. Elle est fondée sur la règle de trois signaux : le signal DSC de l'échantillon est comparé à celui de l'échantillon de référence dont la chaleur spécifique est connue. Les deux courbes sont corrigées par la courbe à blanc (creuset vide). Il faut effectuer trois mesures au total : la mesure à blanc, la mesure de saphir et la mesure de l'échantillon.

La capacité calorifique est calculée par la valeur du flux de chaleur, la vitesse de chauffage et une constante de calibrage  $E$  :

$$C_p = \frac{\left(\frac{dH}{dt}\right)}{m \cdot \left(\frac{dT}{dt}\right)} \cdot E \quad (1.29)$$

$$C_p = \frac{E \cdot H \cdot 60}{V_r \cdot m} \quad (1.30)$$

Avec :

- $C_p$  : capacité calorifique (J/g/°C)
- $E$  : constante d'étalonnage de l'appareil
- $H$  : flux de chaleur (mW)
- 60 : constante de conversion (min→sec)
- $V_r$  : vitesse de refroidissement en (°C/min)
- $m$  : masse de l'échantillon (mg)

La connaissance de la capacité calorifique du saphir en fonction de la température permet de calculer la constante de calibrage E par la formule :

$$E = \frac{C_{psap} \cdot m_{sap} \cdot V_r}{H_{sap} \cdot 60} \quad (1.31)$$

Avec :

$H_{sap}$  : flux de chaleur de saphir (mW)

$m_{sap}$  : masse de l'échantillon de saphir (mg)

Finalement, la capacité calorifique de matériau étudié est calculée par l'expression :

$$C_p = \frac{H}{m} \cdot \frac{m_{sap}}{H_{sap}} \cdot C_{psap} \quad (1.32)$$

### Thermo et piézo-dépendance de la capacité calorifique

Dans ses travaux sur la mesure de la capacité thermique des polymères semi-cristallins, Brahmia [11] a observé que  $C_p$  varie peu avec la température mais augmente fortement lors du passage de la transition vitreuse, de la cristallisation ou de la fusion.

Dietz – 1978 [59] a décrit la piézo-dépendance de la capacité calorifique par une fonction dérivée qui est déduite du premier principe de la thermodynamique :

$$\left( \frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = -T \left( \frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p \quad (1.33)$$

Avec :  $C_p$  est la capacité calorifique, p est la pression, T est la température et v est le volume spécifique.

Pour de nombreux polymères, le volume spécifique augmente linéairement selon la température dans la phase liquide, donc le terme  $\left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$  est constant et  $\left( \frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p = 0$ . La variation de la capacité calorifique selon la pression peut-être négligée dans la phase liquide [59]. Dans la phase solide, la capacité calorifique :  $C_p(p)$ , est calculée à partir du diagramme pVT et elle diminue quand la pression augmente.

Pour décrire la piézo-dépendance de  $C_p$ , Le Bot [31] a utilisé la même loi (cf. équation 1.33) que Dietz [59]. La pression a été prise en compte dans l'évolution de  $C_p$  uniquement par un décalage de la température de cristallisation (cf. figure 1.41).

K.H. Hsieh et al. [71] ont mesurés la capacité calorifique d'un polypropylène isotactique et d'un composite polypropylène avec les fibres de verre sous haute pression et haute température. Ces mesures sont effectuées par DSC Haute Pression à l'état fondu (cf. figure 1.42 et figure 1.43).

Les résultats des figure 1.42 et figure 1.43 montrent que la capacité calorifique du polypropylène fondu augmente linéairement avec la température à pression constante et diminue avec la pression à température constante. La capacité calorifique du PP diminue d'environ 16% quand la pression augmente de 0,1MPa à 196MPa. Cette piézo-dépendance est en accord avec les résultats expérimentaux de Andersson [67].

Les capacités thermiques mesurées ont été comparées avec celles calculées à partir des valeurs mesurées de la conductivité thermique ( $\lambda$ ), la diffusivité thermique ( $a$ ) et le volume spécifique du polymère ( $v$ ) :  $C_p = \frac{\lambda \cdot v}{a}$ . Cependant, les auteurs ne calculent

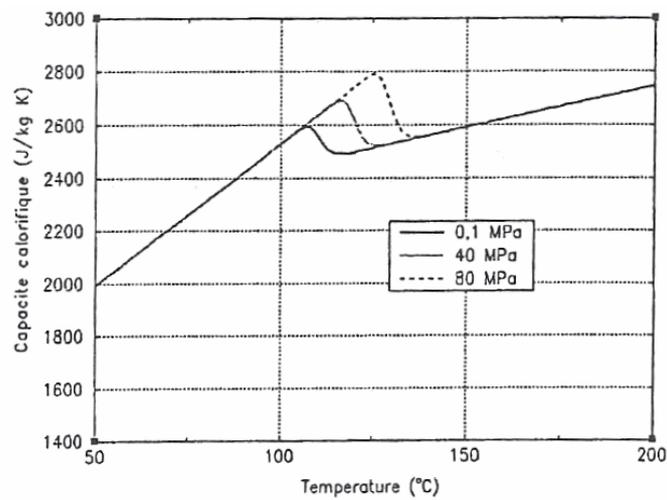
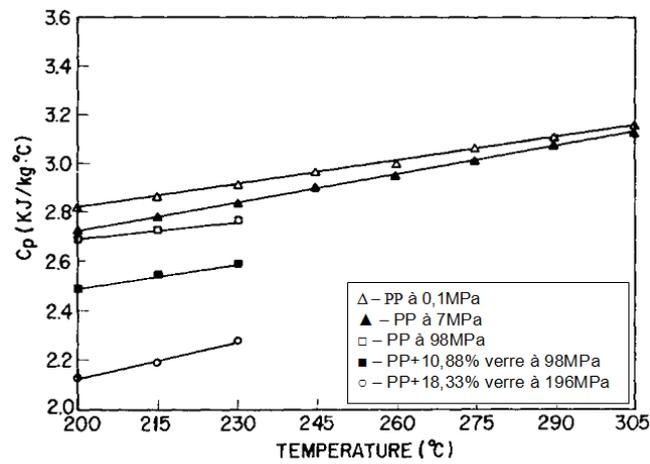
FIG. 1.41 – Modèle de variation de  $C_p$  du PP avec la pression [31].

FIG. 1.42 – Thermo-dépendance de capacité calorifique de PP et leurs composites à pression constante [71].

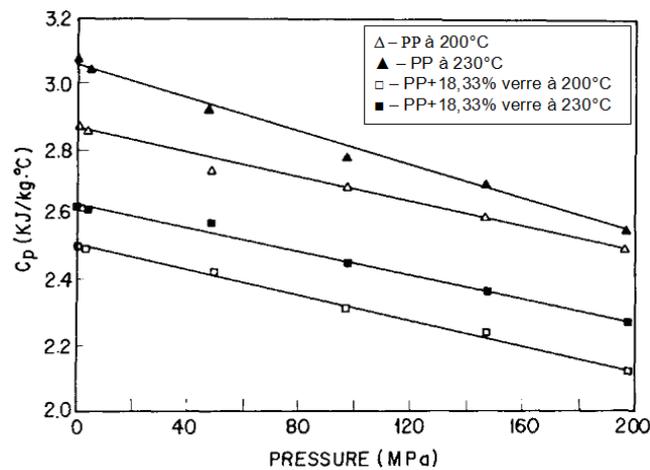


FIG. 1.43 – Piézo-dépendance de capacité calorifique de PP et leurs composites à température constante [71].

que la capacité thermique du polypropylène composite. La différence maximale entre la mesure directe et la mesure indirecte de la capacité thermique (calcul à partir des mesures de  $\lambda$ ,  $a$  et  $v$ ) est de 4% à la pression atmosphérique.

### 1.4.2 Propriétés thermodynamiques des polymères

Les propriétés thermodynamiques qui sont présentées dans cette partie sont la masse volumique (diagramme  $p$  $v$  $T$ ) et la température de fusion thermodynamique.

#### Masse volumique – Diagramme $p$ $v$ $T$

La résolution d'un problème de thermique impliquant des changements de phase, ou plus généralement des variations de volume spécifique non négligeables, nécessite la connaissance de l'équation d'état qui relie la pression  $p$ , le volume spécifique  $v$  et la température  $T$ . Cette équation traduit la conservation de la masse du polymère et s'écrit :

$$f(p, v, T) = 0 \quad (1.34)$$

Les études de détermination du diagramme  $p$  $v$  $T$  des différents polymères ont commencé à la fin des années 1940 [72]. Plusieurs auteurs ont tenté de déterminer les équations d'état à partir de considérations théoriques et d'expériences comme : Zharikov et Kalinin en 1968, Kamal et Levan en 1973, Olabisi et Simha en 1977 ... Leurs équations d'état sont limitées à certains cas simples comme : la phase amorphe pure, le cristal pur. La transition amorphe-cristal est encore mal comprise.

Les équations d'état sont empiriques ou semi-empiriques. Spencer et Gilmore [73] ont proposé une équation d'état semi-empirique basée sur l'équation de Van der Waals :

$$(p + \pi).(v - \omega) = R.T \quad (1.35)$$

Avec :  $p$  : la pression,  $\pi$  : la pression interne propre à chaque polymère,  $v$  : le volume spécifique,  $\omega$  : le volume spécifique à 0(K),  $R$  : la constante des gaz et  $T$  : la température. Cette équation n'est pas en corrélation avec les résultats expérimentaux, surtout à pression élevée (de l'ordre de  $2.10^3$  MPa).

Haward [74] a modifié l'équation de Van der Waals et obtenu des résultats plus proches des résultats expérimentaux.

$$\frac{\alpha_v.(b - b_0)}{B'.R} = \beta_T - 2.\beta_0 \quad (1.36)$$

Avec  $\alpha_v$  : le coefficient d'expansion thermique,  $\beta_T$  : la compressibilité isotherme,  $\beta_0$  : la compressibilité du volume à 0K,  $b$  : le volume molaire,  $b_0$  : le volume molaire à  $p=0$ ,  $T=0$ K, et  $B'$  : une constante.

Les meilleures approximations de données expérimentales à faible pression ont été obtenues avec l'équation empirique de Tait [75]. Elle s'exprime en fonction du volume spécifique, de la pression et de la température (cf. équation 1.37) :

$$v(T, p) = v_0(T) \cdot \left[ 1 - C \cdot \ln \left( 1 + \frac{p}{B(T)} \right) \right] \quad (1.37)$$

où  $C$  est la constante universelle ( $C \approx 0,0894$  pour tous les polymères),  $v_0(T)$  est le volume spécifique à la pression atmosphérique et à la température  $T$ .

$B(T)$  est une fonction exponentielle de la température qui caractérise la sensibilité à la pression du volume spécifique :

$$B(T) = B_0 \cdot \exp(-B_1 \cdot T) \quad (1.38)$$

En 1997, Hieber [76] a calculé les paramètres de l'équation de Tait « à 2 domaines » d'un polypropylène isotactique (polymère semi-cristallin) pour le procédé d'injection à partir des données expérimentales. Les premières approches concernent les deux l'état du polymère, liquide à haute température et solide à basse température (cf. figure 1.44).

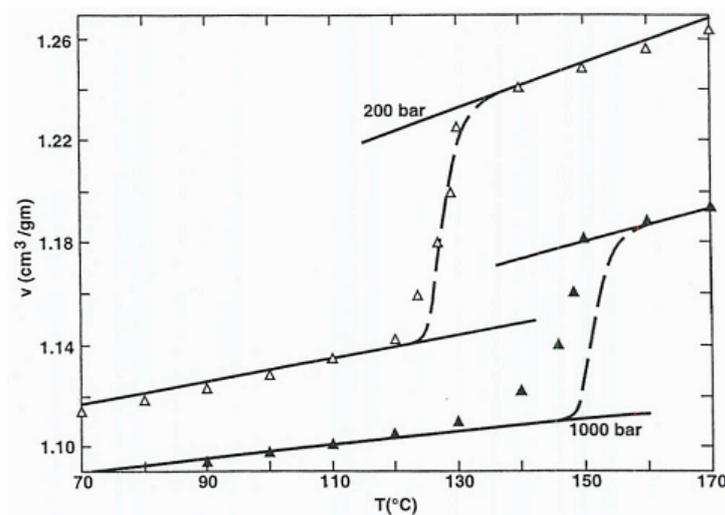


FIG. 1.44 – Courbes pvT lissées à partir des données expérimentales (symboles) à une vitesse de refroidissement de l'ordre de  $2,4^\circ\text{C}/\text{min}$  [76].

Le modèle de Tait utilisé est décrit par l'équation 1.37 avec :

$$v_0(T) = \begin{cases} b_{1s} + b_{2s} \cdot (T - b_5), & T < b_5 \\ b_{1l} + b_{2l} \cdot (T - b_5), & T > b_5 \end{cases} \quad (1.39)$$

$$B(T) = \begin{cases} b_{3s} \cdot \exp\{-b_{4s} \cdot (T - b_5)\}, & T < T^* \\ b_{3l} \cdot \exp\{-b_{4l} \cdot (T - b_5)\}, & T > T^* \end{cases} \quad (1.40)$$

$$T^* = b_5 + b_6 \cdot p \quad (1.41)$$

Pour les polymères amorphes,  $T^*$  correspond à  $T_g(p)$ , la température de transition vitreuse dépendant de la pression. Pour les polymères semi-cristallins,  $T^*$  est la température de la transition due à la cristallisation. Le comportement pvT dans la zone de transition liquide/solide est basé sur la cinétique de cristallisation développée dans l'étude de Nakamura et al. [27]. Dans la zone de transition, le volume spécifique peut être calculé par une interpolation linéaire entre les droites décrivant la thermodépendance du volume spécifique à l'état liquide et à l'état solide (cf. figure 1.44) :

$$v = \alpha \cdot v_s + (1 - \alpha) \cdot v_l \quad (1.42)$$

où  $\alpha(t)$  est le taux de cristallinité,  $\alpha = 0$  correspond à l'état liquide (amorphe) et  $\alpha = 1$  correspond à l'état solide (semi-cristallin).

Dans le même article, Hieber [76] a modifié le modèle de Tait à 2 domaines avec une loi des mélanges qui exprime le comportement de  $pV/T$  de l'état solide à partir de la cristallinité absolue finale  $\chi_\infty$  :

$$v_s(T, p) = \chi_\infty \cdot v_c + (1 - \chi_\infty) \cdot v_l(T, p) \quad (1.43)$$

La phase liquide est constituée exclusivement de matériau amorphe. En revanche, la phase solide est constituée du mélange d'un matériau purement cristallin et d'un matériau amorphe. Le volume spécifique du polymère semi-cristallin est calculé par la formule suivante :

$$v(T, p) = \begin{cases} v_l(T, p) & , T < T^* \\ \chi_\infty \cdot v_c + (1 - \chi_\infty) \cdot v_l(T, p) & , T > T^* \end{cases} \quad (1.44)$$

Le volume spécifique de matériau purement cristallin ( $v_c$ ) est supposé constant ( $1,0517 \text{ cm}^3/\text{g}$ ). La cristallinité absolue finale  $\chi_\infty$  est égale à 0,4985 pour le polypropylène isotactique [30].

En remplaçant le volume spécifique de la phase solide :  $v_s$  (cf. équation 1.43) dans l'équation 1.42, on obtient :

$$v = \alpha \cdot [\chi_\infty \cdot v_c + (1 - \chi_\infty) \cdot v_a] + (1 - \alpha) \cdot v_a \quad (1.45)$$

$$v = \alpha \cdot \chi_\infty \cdot v_c + (1 - \alpha \cdot \chi_\infty) \cdot v_a \quad (1.46)$$

L'équation 1.46 est la loi des mélanges utilisée dans l'étude de Fulchiron [30], Luyé [69], Brahmia [11]. Cependant, le volume spécifique du matériau purement cristallin ( $v_c$ ) n'est plus une constante. Il est modélisé par une loi linéaire (cf. équation 1.47) [30] et ses paramètres sont calculés à partir des données expérimentales (cf. figure 1.45) :

$$v_c(T, p) = 1,0632 + 2,071 \cdot 10^{-4} \cdot T - 1,901 \cdot 10^{-4} \cdot p \quad (1.47)$$

Sur la base de l'approche par interpolation entre les volumes spécifiques des domaines solide et liquide, Van der Beek et al. [77] proposent d'exprimer l'évolution du volume spécifique au moyen d'un développement en série de Taylor par rapport à la pression et à la température :

$$\left\{ \begin{array}{l} v_i = v_{ref,i} + \frac{\partial v_i}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial v_i}{\partial P} \Delta p + \frac{\partial^2 v_i}{\partial T^2} \Delta T^2 + \frac{\partial^2 v_i}{\partial p^2} \Delta p^2 + \frac{\partial^3 v_i}{\partial T \partial p^2} \Delta T \Delta p^2 \\ \text{Avec : } i = l, s \end{array} \right. \quad (1.48)$$

où :  $\Delta T = T - T_{ref}$  et  $\Delta p = p - p_{ref}$  ( $T_{ref} = 0^\circ\text{C}$  et  $p_{ref} = 20 \text{ MPa}$ ). Ce type d'approche est relativement précis mais son inconvénient est le nombre élevé de paramètres.

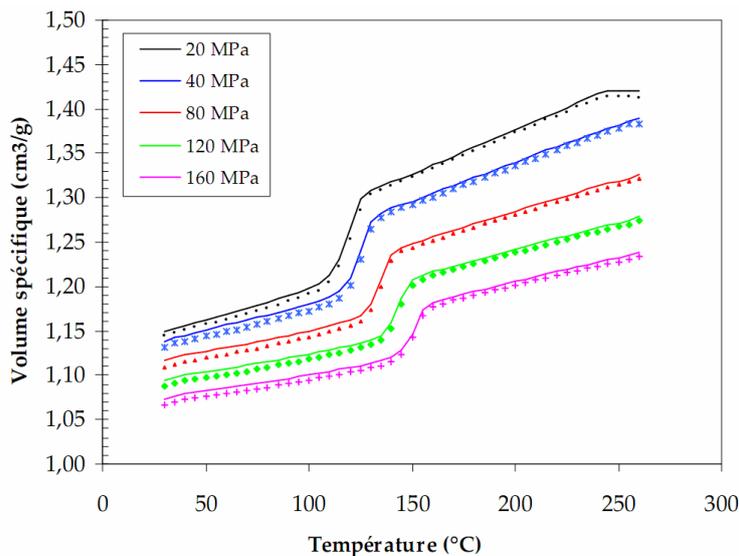


FIG. 1.45 – Diagrammes pvT du PP mesurée et modélisée par la loi de mélange [11].

### Conclusion sur les diagrammes pvT

Le diagramme pvT représente les variations du volume spécifique du matériau en fonction de la température et de la pression. Il est développé à partir de modèles semi-empiriques à cause de la difficulté d'utilisation des modèles théoriques et du manque de données dans la littérature. Le modèle de Tait est souvent utilisé, il décrit correctement le comportement pvT de la phase amorphe (phase liquide) du polymère. La phase solide, qui est constituée d'un mélange de polymère purement cristallin et de polymère amorphe, est décrite par une loi de mélange en utilisant la cristallinité absolue finale ( $\chi_\infty$ ). La transition liquide/solide d'un polymère semi-cristallin est modélisée par la cinétique de cristallisation développée par Nakamura.

### Température de fusion thermodynamique - Effet de la pression sur la cinétique de cristallisation

La température de fusion thermodynamique ( $T_f^0$ ) est définie au point d'intersection des courbes d'enthalpie libre du solide et du liquide [78]. Dans le cas d'un polymère semi-cristallin, ce point se situe à l'intersection des courbes d'enthalpie libre du cristal parfait de dimensions infinies et du matériau amorphe (cf. figure 1.46).

Dans le processus d'injection, durant la phase de compactage, le polymère se cristallise sous haute pression. Cette pression de maintien augmente la température de cristallisation et la température de fusion de polymère. L'influence de la pression sur la température de cristallisation est visible sur le diagramme pvT (cf. figure 1.45). La température de cristallisation se décale vers les hautes températures quand la pression de maintien augmente.

Hieber [28] a soulevé le problème de l'influence de la pression sur la cinétique de cristallisation. A partir de plusieurs mesures en dilatométrie de cristallisation isothermes et à vitesses de refroidissement constantes et à diverses pressions allant jusqu'à 200MPa, l'auteur a proposé de prendre en compte l'effet de la pression, en première approximation, par un décalage de l'échelle de température appelé  $T_{shift}(P)$ .

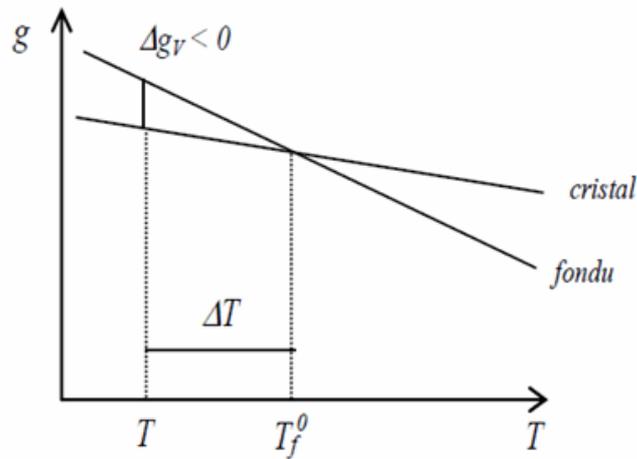


FIG. 1.46 – Enthalpie libre d'un système diphasique cristal/fondu [78].

La température de fusion thermodynamique est donnée par :

$$T_f(P) = T_{shift} + T_f(0) \quad (1.49)$$

Avec :

$$T_f(0) = 171^\circ\text{C}$$

$$T_{shift}(P) = B_4 \cdot P + B_5 \cdot P^2$$

Et  $B_4$ ,  $B_5$  sont les paramètres identifiés expérimentalement :

$$B_4 = 4,303 \cdot 10^{-2} \text{ (C/bar)} \text{ et } B_5 = -9,327 \cdot 10^{-6} \text{ (C/bar}^2\text{)} \text{ pour le PP isotactique}$$

La figure 1.47 montre l'influence de la pression sur la température de fusion du polymère mesurée par plusieurs études.

Angelloz et al. [17] ont étudié l'influence des hautes pressions de l'ordre de 250MPa sur la cristallisation d'un polypropylène isotactique. Des mesures de volume spécifique en dilatométrie lors de cristallisations isothermes sous pression constante ont permis de déterminer l'évolution du taux de transformation  $\alpha(t)$  dans le cas du modèle d'Avrami. La température de fusion thermodynamique  $T_f$  de chaque échantillon a été également mesurée sous ces mêmes pressions lors d'une montée en température. L'utilisation de la théorie d'Hoffman-Weeks [78] a été ensuite appliquée pour déterminer la température de fusion thermodynamique. Ces expériences ont mis en évidence une dépendance linéaire de cette température par rapport à la pression :

$$T_f^0(^{\circ}\text{C}) = 193,75 + 0,191 \cdot P(\text{MPa}) \quad (1.50)$$

Luyé et al. [69], dans l'étude de la méthodologie de mesure le diagramme pVT pour un polymère semi-cristallin (iPP : polypropylène isotactique), ont pris en compte l'effet de la pression sur la cinétique de cristallisation par la température  $T_{1/2}$  (température pour laquelle le taux de transformation est égal à 0,5). Ils aboutissent à une loi polynomiale décrivant l'effet de la pression à une vitesse de refroidissement de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  :

$$T_{1/2}(^{\circ}\text{C}) = -1,451 \cdot 10^{-3} \cdot P^2 + 0,4977 \cdot P + 110,6(\text{MPa}) \quad (1.51)$$

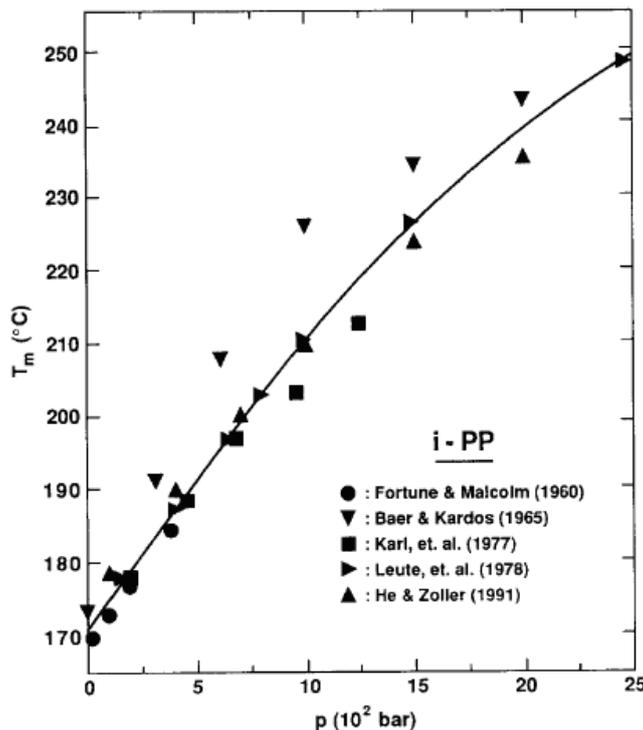


FIG. 1.47 – Résultats expérimentaux pour la température de fusion de iPP [28]

Fulchiron et al. [30] ont étudié l'influence de la pression sur la cinétique de cristallisation par des expériences sur un appareil  $p$  $v$  $T$  de type cylindrique à faible vitesse de refroidissement ( $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ) et à différentes pressions. La température de cristallisation est décrite par un polynôme du second degré :

$$T_c(^{\circ}\text{C}) = T_c^{\text{Patm}} + 0,283.P(\text{MPa}) - 2,08.10^{-4}.P^2(\text{MPa}) \quad (1.52)$$

Pour généraliser l'effet de la pression à n'importe quelle vitesse de refroidissement, la cinétique de cristallisation a été considérée comme étant essentiellement dépendante de  $\Delta T = T_f^0 - T_c$  (la différence entre la température de fusion et la température de cristallisation). Or, pour une vitesse de refroidissement quelconque, la cristallisation apparaît toujours pour une même  $\Delta T$  quelque soit la pression. L'effet de la pression sur la température de fusion thermodynamique peut donc être décrit par une loi de dépendance de la température de cristallisation :

$$T_f^0(^{\circ}\text{C}) = T_f^{0\text{Patm}} + 0,283.P(\text{MPa}) - 2,08.10^{-4}.P^2(\text{MPa}) \quad (1.53)$$

La figure 1.48 représente l'influence de la pression sur la température de fusion thermodynamique d'un PP isotactique suivant les différents modèles présentés.

En conclusion, la pression a une influence importante sur la température de fusion thermodynamique ainsi que sur la cinétique de cristallisation. L'influence de la pression sur la température de fusion thermodynamique est modélisée par un polynôme du second degré [28, 30, 69] ou une fonction linéaire [17]. Le tableau 1.6 présente un bilan des modèles de la piézo-dépendance de la température de fusion thermodynamique.

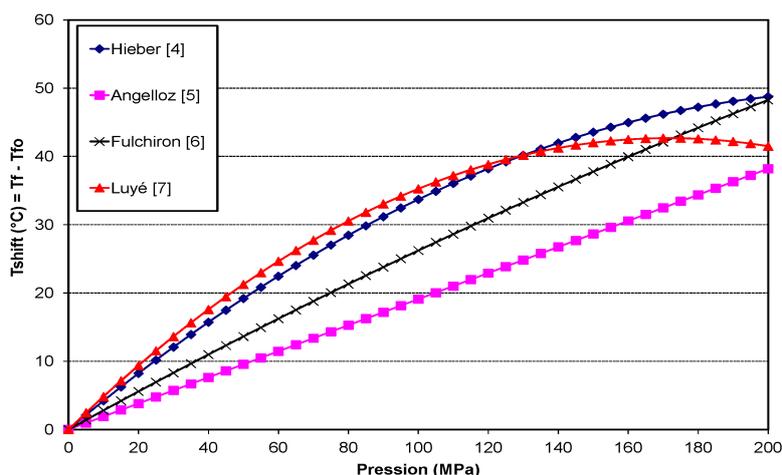


FIG. 1.48 – Influence de la pression sur la température de fusion thermodynamique d'iPP de différents modèles.

Référence	Modèle
Hieber [28]	$T_f^0(^{\circ}C) = 171 + 4,303.10^{-2}.P(bar) - 9,327.10^{-6}.P^2(bar)$
Angelloz et al.[17]	$T_f^0(^{\circ}C) = 193,75 + 0,191.P(MPa)$
Luyé et al [69]	$T_{1/2}^0(^{\circ}C) = 110,6 + 0,4977.P(MPa) - 1,451.10^{-3}.P^2(MPa)$
Fulchiron et al.[30]	$T_f^0(^{\circ}C) = 210 + 0,283.P(MPa) - 2,08.10^{-4}.P^2(MPa)$

TAB. 1.6 – Les différents modèles de température de fusion thermodynamique

Dans notre gamme de pression de maintien (de 5MPa à 55MPa), nous pouvons supposer que la piézo-dépendance de la température de fusion thermodynamique peut être modélisée par une fonction linéaire.

Les études antérieures montrent également l'influence de la pression sur la température de transition vitreuse ( $T_g$ ). L'augmentation de la pression entraîne une croissance de la température de transition vitreuse [79]. Nous allons étudier l'influence de  $T_g$  sur le refroidissement, notamment sur le plateau de cristallisation des pièces moulées dans le chapitre 2.

### Synthèse de la dépendance des propriétés du matériau à la pression

Le tableau 1.7 représente un bilan de la piézo-dépendance des propriétés principales du polymère semi-cristallin.

Propriétés	Modèles	Les phases dans le procédé d'injection	Influence de la pression
$C_p$	-Dietz [59] : $\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 \nu}{\partial T^2}\right)_P$	-Phase de remplissage -Phase de maintien -Phase de refroidissement	$C_p$ diminution maximale environ 16% quand la pression augmente jusqu'à 196MPa([71])
$\lambda$	-Dawson [66] : $\lambda = \lambda_0 \cdot e^{k(T-T_0)} \cdot e^{L.T.(P-P_0)}$ -Dietz [59] : $\frac{\partial \lambda}{\partial P}$ est calculé par les courbes expérimentales	-Phase de remplissage -Phase de maintien -Phase de refroidissement	$\lambda$ augmente environ 23% en augmentant la pression de 20MPa à 120MPa à la température de 250C [66] à T=250°C, $\lambda$ augmente plus de 16% de 0,1MPa à 150 MPa [59]
$v(pvT)$	-Equation d e Tait [75] -Loi de mélange	-Phase de remplissage -Phase de maintien -Phase de refroidissement	- Oui
$T_f$	-Hieber [28] -Fulchiron [30] -Angelloz [17]	-Phase de remplissage -Phase de maintien -Phase de refroidissement	- Oui

TAB. 1.7 – Bilan de l'effet de la pression.

## 1.5 Conclusion

Tout d'abord une recherche bibliographique était nécessaire pour comprendre la physique qui régit le refroidissement d'un polymère semi-cristallin injecté. Elle nous a permis également de faire le bilan des propriétés et paramètres susceptibles d'évoluer en fonction de la pression. Un tableau de synthèse résumant les paramètres sensibles à la pression a été dressé. Cette partie nous a permis de nous rendre compte qu'il y a peu de travaux qui se sont intéressés à la piézo-dépendance de certains paramètres tels que la chaleur spécifique ( $C_p$ ) ou l'enthalpie de cristallisation.

# Chapitre 2

## Partie expérimentale

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>59</b>
<b>2.2</b>	<b>Dispositif expérimental</b>	<b>60</b>
2.2.1	Presse à injecter	60
2.2.2	Le moule et les capteurs	60
2.2.3	Acquisition et traitement des mesures	68
2.2.4	Conclusion	71
<b>2.3</b>	<b>Description et caractérisation des matériaux étudiés</b>	<b>71</b>
2.3.1	Matériaux étudiés	71
2.3.2	La conductivité thermique	72
2.3.3	Calorimètre - DSC	75
<b>2.4</b>	<b>Résultats des mesures lors du cycle d'injection</b>	<b>80</b>
2.4.1	Les paramètres d'injection	80
2.4.2	Résultats de température au sein de la pièce	84
2.4.3	Influence de la pression et de l'ensemencement	88
<b>2.5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>93</b>

---

## 2.1 Introduction

L'objectif de ce travail est l'étude de l'effet de la pression sur le comportement de mise en œuvre du polypropylène par injection. Le dispositif expérimental utilisé pour atteindre cet objectif est une presse à injecter équipée de nombreux capteurs (pression, température, flux...). Ce qui fait l'originalité de ce travail est la mesure directe du profil de température au sein de la pièce moulée pendant tout le cycle d'injection. Un premier travail avait été réalisé avec ce dispositif pour étudier le comportement thermique du polymère à pression constante (Y. Farouq [1]). Dans l'étude actuelle, nous voulons faire varier la pression jusqu'à des valeurs plus importantes que lors des travaux précédents. Il a été nécessaire d'apporter un certains nombres de modifications au montage afin d'atteindre des pressions plus élevées dans le moule. Ce dispositif expérimental et les modifications apportées sont présentés dans une première partie.

Nous avons moulé plusieurs types de polypropylènes : non ensemencé et ensemencés pour mettre en évidence l'effet des charges sur le comportement du polymère. Les caractéristiques thermiques de ces matériaux telles que la capacité thermique et la conductivité thermique en fonction de la température sont déterminées à l'aide des moyens de mesure traditionnels de laboratoire.

Nous présentons ensuite les résultats obtenus lors de la mise en œuvre en mettant en évidence l'influence de la pression sur le profil de température de la pièce lors du cycle d'injection.

## 2.2 Dispositif expérimental

Dans cette partie, nous décrivons le dispositif expérimental nous permettant d'étudier l'influence de la pression sur le comportement du polymère au cours de la mise en œuvre par injection. Nous présentons notamment la presse à injecter, le moule et les différents capteurs de mesures ainsi que le système d'acquisitions.

### 2.2.1 Presse à injecter

Toutes les pièces que nous avons étudiées ont été moulées à l'aide d'une machine hydraulique d'injection instrumentée (cf. figure 2.1).



FIG. 2.1 – Presse à injecter utilisée

La presse à injecter est une presse de type DK 110/200 [80] de 110000 daN de force de fermeture. L'unité d'injection est de type 200 (norme Euromap) ; la vis de diamètre 36 mm permet de plastifier 160 cm<sup>3</sup> de matière.

### 2.2.2 Le moule et les capteurs

La presse à injecter est équipée d'un moule original spécialement développé par le laboratoire OPERP. Il est équipé de capteurs permettant d'accéder aux mesures de température, flux thermique et pression lors du moulage. L'originalité de ce moule réside dans l'utilisation d'un système de sonde volante permettant de mesurer la température au sein de la pièce moulée. Ce système sera détaillé ultérieurement. Le moule se compose de deux parties, une partie mobile et une partie fixe qui sont placées respectivement sur le plateau fixe et mobile de la presse à injecter. Les deux parties du moule sont équipées de capteurs de pression, de température et de flux

de chaleur. Le moule est équipé également d'un circuit hydraulique permettant de réguler sa température. Un thermorégulateur (de marque Piovan) permet de contrôler la température (25°C à 90°C) et le débit du fluide passant dans les circuits.

Un moule d'injection a été étudié et fabriqué au début de la thèse de Y. Farouq [1] (cf. figure 2.2 – a) pour lui permettre d'analyser le comportement thermique des pièces injectées.

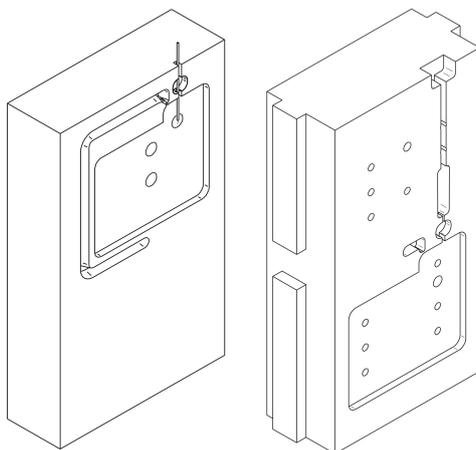


FIG. 2.2 – Les moules d'OPERP : ancien moule (a) et nouveau moule (b)

Dans le présent travail, nous faisons le même type d'expériences avec, toutefois, des niveaux de pression et des durées d'application de pression de maintien plus élevés. L'accroissement de la pression dans l'empreinte a nécessité des modifications et l'usinage d'une nouvelle empreinte (cf. figure 2.2 – b).

### Conception de la nouvelle empreinte

Pour atteindre des pressions élevées dans l'empreinte, un nouveau moule a été réalisé, tout en gardant la même géométrie de la pièce moulée. Les modifications du nouveau moule par rapport au précédent sont la réduction de la longueur du canal d'alimentation, l'amélioration de l'étanchéité de l'empreinte et l'élargissement du seuil d'alimentation.

La réduction de longueur du canal d'alimentation permet de réduire les pertes de charges et de retarder le figeage du seuil d'alimentation. Cette transformation permet d'atteindre une pression plus élevée sur la matière dans la cavité moulante. L'usinage du passage de la sonde a été réalisé de façon à assurer un bon maintien de l'aiguille qui porte la sonde et éviter son expulsion lors de la mise en pression dans l'empreinte.

Comme pour l'ancienne version du moule, l'utilisation d'un pavé en polymère permet d'assurer l'isolation thermique de l'aiguille et l'étanchéité de l'empreinte. Cependant le pavé en élastomère thermoplastique utilisé précédemment entre la gaine porte aiguille et le moule cédait sous l'effet de pression et la température (cf. figure 2.3).

Des essais effectués avec des pavés en caoutchouc vulcanisé nous ont permis d'atteindre des pressions de l'ordre de 70 MPa sur la matière.

Le plateau de cristallisation obtenu lors de nos premiers essais apparaissait après le figeage du seuil d'alimentation (retour de la pression dans l'empreinte à la pression atmosphérique) (cf. figure 2.4).

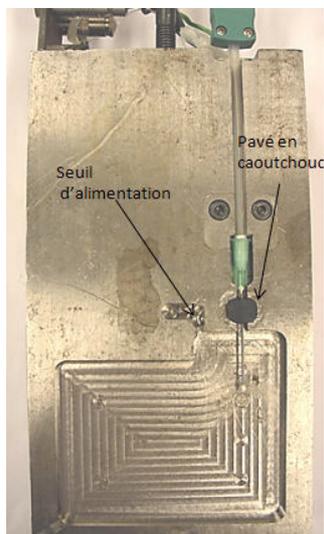


FIG. 2.3 – Nouveau moule avec la sonde de température

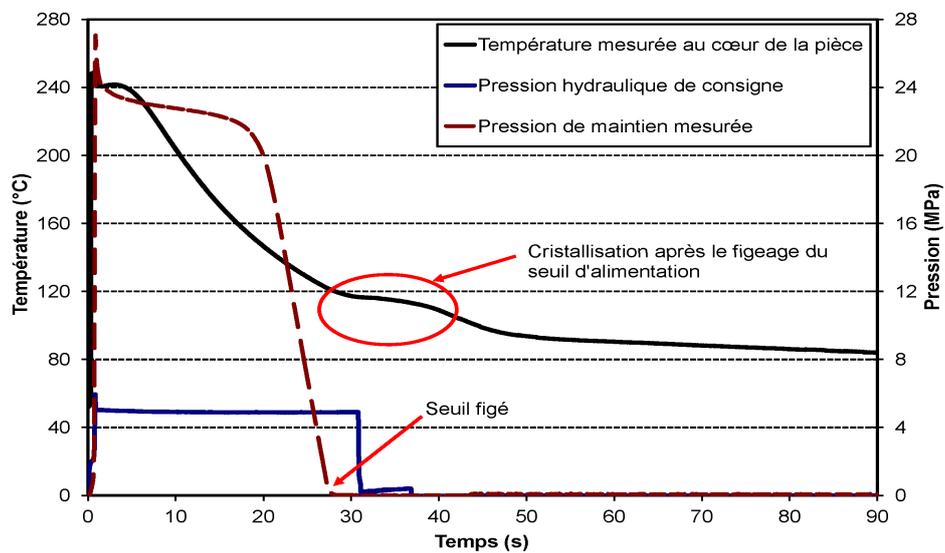


FIG. 2.4 – Signaux de la température mesurée au cœur de la pièce injectée avant l'élargissement du seuil d'alimentation

Cette chute prématurée de la pression ne nous permettait pas d'étudier l'influence de la pression sur la cristallisation dans l'empreinte. Il a été nécessaire d'augmenter la section du seuil d'alimentation, initialement de 2x2mm, de façon à prolonger le temps effectif de maintien en pression de la matière dans la cavité moulante jusqu'à l'apparition de la cristallisation. Une fois l'élargissement effectué, nous avons pu observer le plateau de cristallisation pendant le maintien en pression (cf. figure 2.5), ce qui nous a permis de mettre en évidence l'influence de la pression de maintien sur la température de cristallisation.

### Description du système de mesure

Le moule est équipé de deux capteurs de pression-température (P-T) et d'un capteur de flux. Une sonde de température est placée dans l'empreinte avant chaque essai.

### Capteur de pression-température (P-T)

Le capteur de pression-température de marque Kistler [81] (cf. figure 2.6) permet de mesurer en même temps la pression de matière (jusqu'à 2000 bars) dans l'empreinte et la température à la surface de contact moule/pièce.

Deux capteurs de pression-température ont été placés dans la partie fixe et dans la partie mobile du moule. La pression s'exerce directement sur la face du capteur (diamètre 4mm), elle est transmise à l'élément de mesure à quartz qui engendre une charge électrique qui lui est proportionnelle. Cette charge est transformée en tension dans l'amplificateur. La température de contact de la matière est mesurée sur la face du capteur par un thermocouple de type K (NiCr-Ni) [1].

La figure 2.7 présente les logements des capteurs de pression-température des parties fixe et mobile du moule. On appelle capteur P-T avant ( $P-T_{AV}$ ) celui situé dans la partie fixe du moule et capteur P-T arrière ( $P-T_{AR}$ ) celui situé dans la partie mobile du moule.

La figure 2.8 montre les signaux mesurés par les capteurs P-T des deux parties du moule.

Les différences entre les signaux mesurés par le capteur  $P-T_{AR}$  et le capteur  $P-T_{AV}$  peuvent être expliquées par leurs positions. Le capteur  $P-T_{AR}$  de la partie mobile se situe près du seuil d'alimentation tandis que le capteur  $P-T_{AV}$  de la partie fixe est placé au niveau du coin inférieur droit de la pièce injectée (cf. figure 2.7). La température mesurée côté partie mobile est plus faible que celle mesurée côté partie fixe. Cet écart s'explique par le contact de la buse d'injection à 260°C avec la partie fixe du moule pendant le cycle de moulage, ce qui entraîne une augmentation de la température de cette partie du moule. La pression de maintien mesurée par le capteur  $P-T_{AR}$  est plus élevée que celle mesurée par le capteur  $P-T_{AV}$  parce que le capteur  $P-T_{AR}$  est disposé plus près de l'entrée de la matière dans le moule. La position du capteur  $P-T_{AR}$  étant la plus proche de la position de la sonde de température, la pression mesurée du côté mobile du moule est utilisée comme valeur de référence dans les résultats expérimentaux.

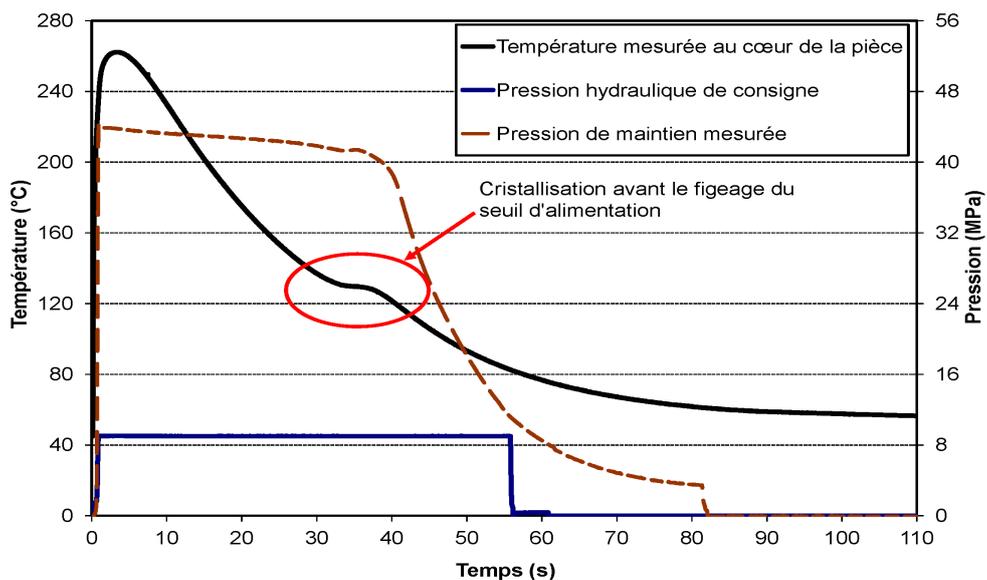


FIG. 2.5 – Signaux de la température mesurée au cœur de la pièce injecté après l'élargissement du seuil d'alimentation

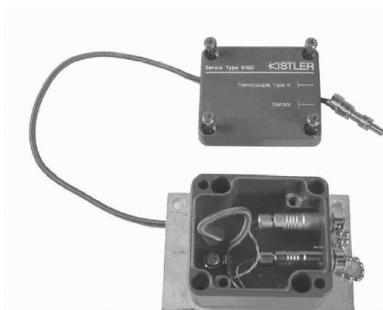


FIG. 2.6 – Capteur de pression-température

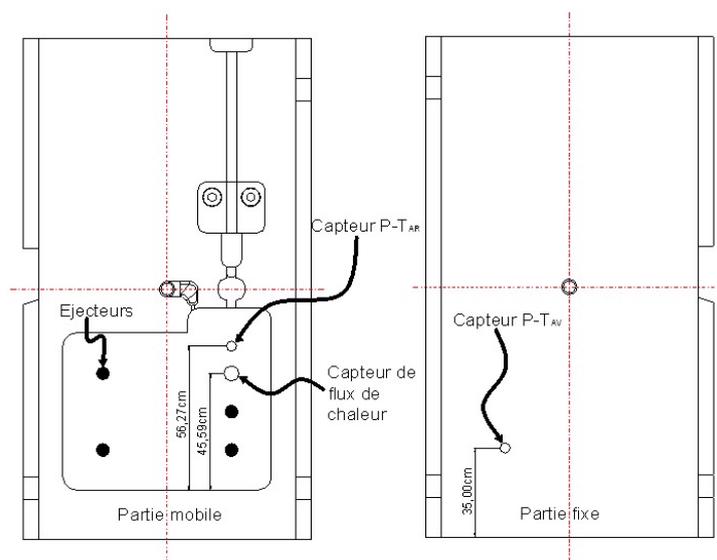


FIG. 2.7 – Positions des capteurs sur la partie mobile et la partie fixe du moule

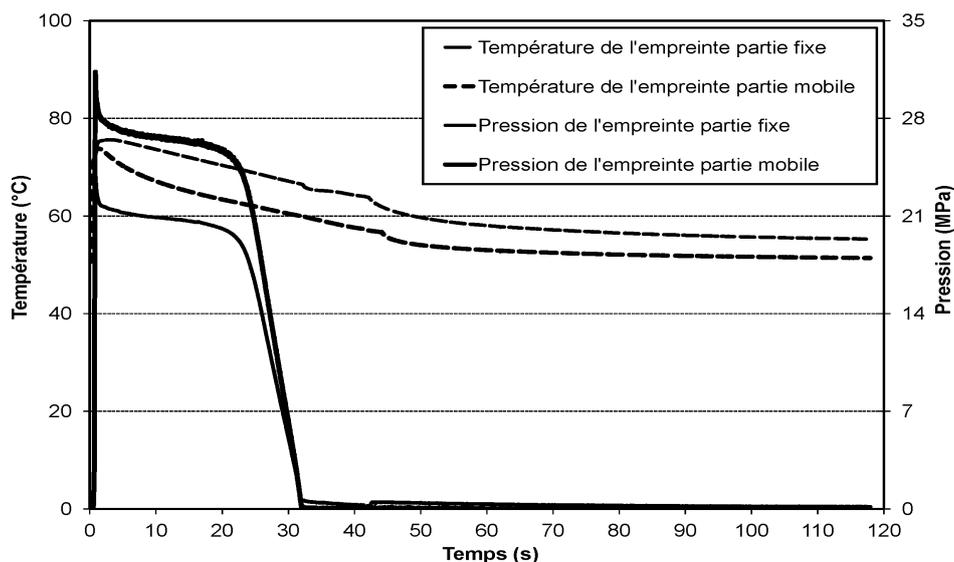


FIG. 2.8 – Signaux acquis par les capteurs P-T

### Capteur de flux de chaleur

Le capteur de densité de flux de chaleur comporte deux demi-cylindres de rayon de 3mm qui sont accolés et dont l'axe commun est normal à l'empreinte (cf. figure 2.9).

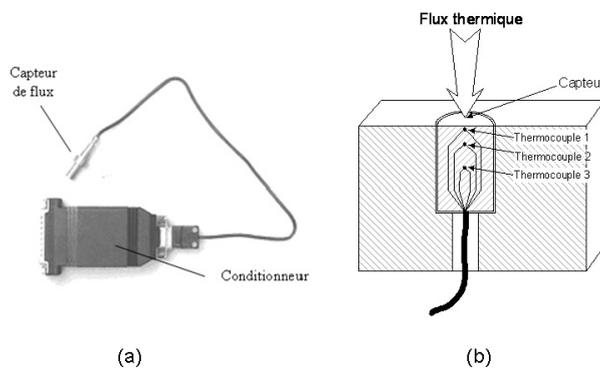


FIG. 2.9 – Capteur de flux et son conditionneur

Il possède trois micro-thermocouples de  $25\mu\text{m}$  de diamètre qui sont disposés à différentes profondeurs de l'interface polymère/capteur. Le capteur est connecté avec une alimentation et un ordinateur pour récupérer les signaux par un connecteur placé sur la face externe de la partie mobile du moule. Il a été développé par le laboratoire de Thermocinétique de Polytech'Nantes en collaboration avec le Service de Transfert de Technologie en Electronique et Informatique Industrielle de l'association Synervia [82].

Le fluxmètre est équipé d'un conditionneur, d'un logiciel de calcul et de traitement et d'un boîtier de synchronisation des signaux d'acquisition (cf. figure 2.9 - a). L'accès à la mesure de trois températures à l'aide de ses trois micro-thermocouples permet de calculer le flux de chaleur par une méthode inverse. Ce capteur de densité de flux peut mesurer en régime transitoire, le flux et la température à l'interface de deux

milieux. Le schéma du capteur de flux (cf. figure 2.9 - b) représente la disposition des micro-thermocouples dans le capteur.

La figure 2.10 représente les signaux de températures mesurés par le capteur de flux et le flux de chaleur calculé lors d'un cycle d'injection du polypropylène (PP).

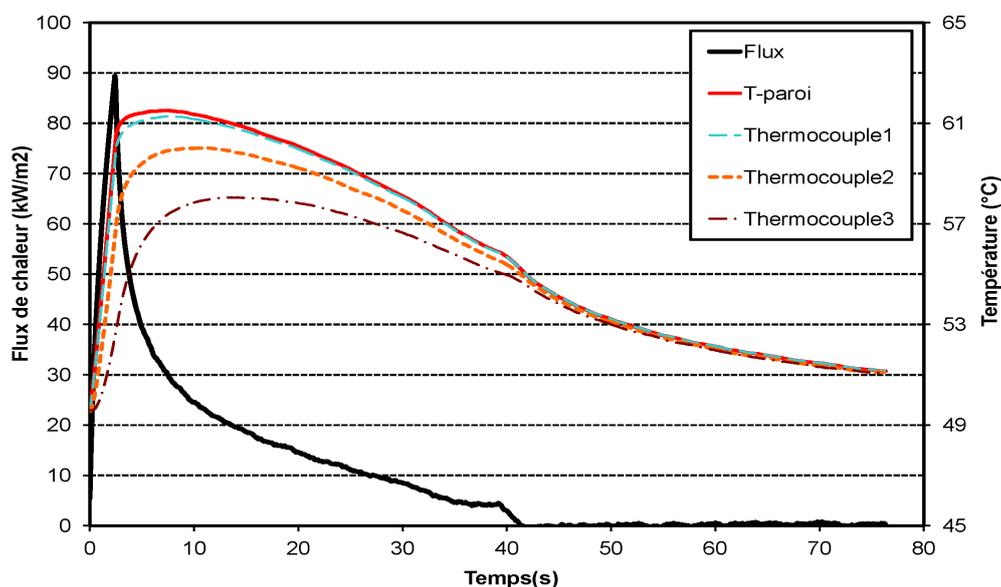


FIG. 2.10 – Flux de chaleur mesuré à l'interface pièce/moule par le capteur de densité de flux

### Sonde de température

La sonde de température, développée par le laboratoire OPERP, permet de mesurer la température au sein de la pièce durant le cycle d'injection jusqu'au refroidissement complet de la pièce après l'éjection. La partie principale de la sonde de température consiste en un thermocouple constitué de deux fils métalliques de natures différentes, soudés à l'une de leurs extrémités (appelée « soudure chaude ») (cf. figure 2.11). L'autre extrémité du thermocouple est raccordée à l'appareil d'acquisition des signaux.

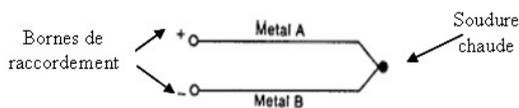


FIG. 2.11 – Schéma du thermocouple

Lorsque deux fils composés de métaux différents sont raccordés à leurs extrémités et que l'une d'elles est chaude, il se produit une circulation de courant continu dans le circuit. C'est l'effet thermoélectrique.

Le thermocouple utilisé est de type K (Chromel/Alumel) qui possède une plage de mesure étendue jusqu'à 1100°C, une force électromotrice importante (41310  $\mu\text{V}$  à 1000°C avec soudure froide à 0°C) et une précision sur toute l'étendue de mesure de

l'ordre de 0,2%. Les thermocouples sont réalisés par soudure par résistance des deux fils (fil Chromel et fil Alumel) de  $80\mu\text{m}$  (annexe 1).

Le thermocouple soudé est enfilé dans une aiguille pour le protéger et le positionner dans l'empreinte. L'extrémité soudée de thermocouple est collée au bout de l'aiguille pour éviter que le thermocouple remonte dans l'aiguille sous l'effet de la pression de maintien et du flux de matière (cf. figure 2.12 – b et c).

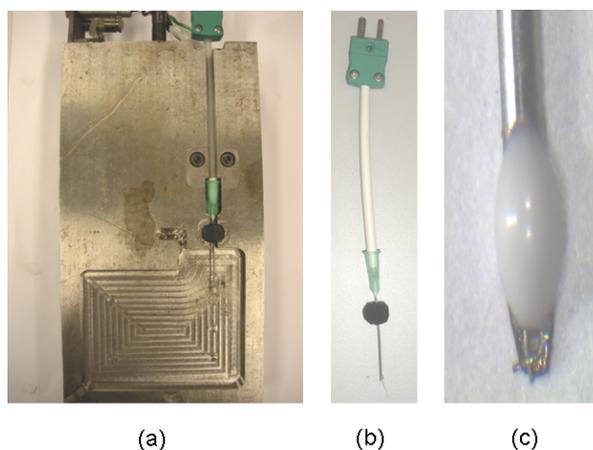


FIG. 2.12 – (a) détail du système de maintien de la sonde de température dans le moule, (b) sonde de température, (c) le point de soudure des fils de thermocouple

Le pavé moulé en caoutchouc, décrit dans la partie précédente, permet d'assurer l'étanchéité de l'empreinte, ainsi qu'une isolation thermique de l'aiguille métallique qui guide le thermocouple. Il est inséré dans un logement voisin de la cavité moulante (cf. figure 2.12 - a). Lors du moulage la matière enrobe l'aiguille et le thermocouple, cet ensemble ainsi que le pavé en caoutchouc reste solidaire de la pièce lors de l'éjection (cf. figure 2.13).

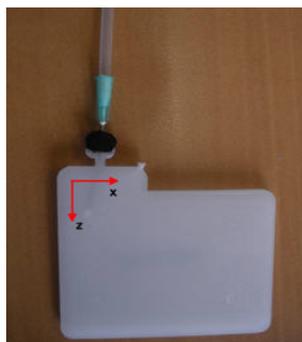


FIG. 2.13 – La pièce moulée avec sonde de température

Cela permet d'assurer la continuité de l'acquisition du signal de température après l'éjection.

### Contrôle du positionnement de l'aiguille

La sonde de température utilisée dans la thèse de Y.Farouq [1] a permis d'étudier le comportement thermique d'une pièce moulée pendant son injection. Dans ses travaux, Y.Farouq s'est intéressé aux signaux de température au cœur et en surface de

la pièce moulée dans les conditions de pression moyennes (pression de maintien de 30 MPa). En revanche, dans le cadre de cette thèse, nous nous intéressons au profil de température mesurée principalement au cœur de la pièce à des pressions de maintien allant jusqu'à 70MPa. Les thermocouples utilisés par Y.Farouq [83] ont dû être modifiés pour résister à la haute pression et au flux de matière dans l'empreinte en cours d'injection.

Pour remédier à la mauvaise tenue de la sonde à la pression, l'extrémité du thermocouple a été soudée au bout de l'aiguille (cf. figure 2.14 - a). Pour assurer le positionnement de la sonde de température au cœur de la pièce, plusieurs solutions ont été expérimentées. La solution qui a donné la meilleure reproductibilité de la position à cœur est la sonde centrée au milieu de la cavité grâce à une tige métallique de 4mm (épaisseur de l'empreinte) et soudée perpendiculairement à l'axe de l'aiguille (cf. figure 2.14 - b).

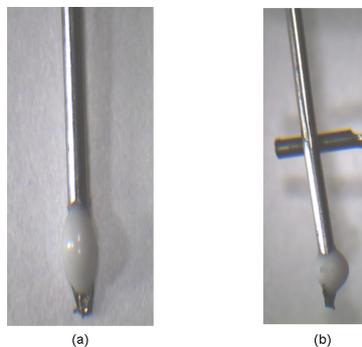


FIG. 2.14 – Sonde de température

Afin d'estimer la perturbation induite par la soudure du thermocouple à l'aiguille, nous avons eu recours aux simulations numériques à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics. Les simulations du refroidissement de la pièce avec et sans la présence de la sonde en acier modélisés en 3 dimensions ont été réalisées.

Ces calculs ont montré que la durée de la perturbation due à l'influence de l'aiguille sur la température mesurée était inférieure à 10s (cf. figure 2.15).

On constate que la perturbation apportée par le dispositif de mesure est faible dès lors que la mise en régime thermique de l'aiguille est atteinte (a) (cf. figure 2.15). Dans notre travail, nous exploitons les courbes au delà de 10 secondes, la sonde de température n'aura donc pas d'influence sur les résultats.

### 2.2.3 Acquisition et traitement des mesures

Le système d'acquisition de données utilisé est un appareil DAS1000 multivoies de Sefram [84] (cf. figure 2.16).

Il permet d'enregistrer les différents signaux accessibles lors d'un cycle d'injection, à savoir :

- la température à la surface de l'empreinte donnée par les capteurs  $P-T_{AV}$  et  $P-T_{AR}$
- la pression à la surface de l'empreinte donnée par les capteurs  $P-T_{AV}$  et  $P-T_{AR}$
- le flux de chaleur à la surface de l'empreinte donnée par le capteur de flux

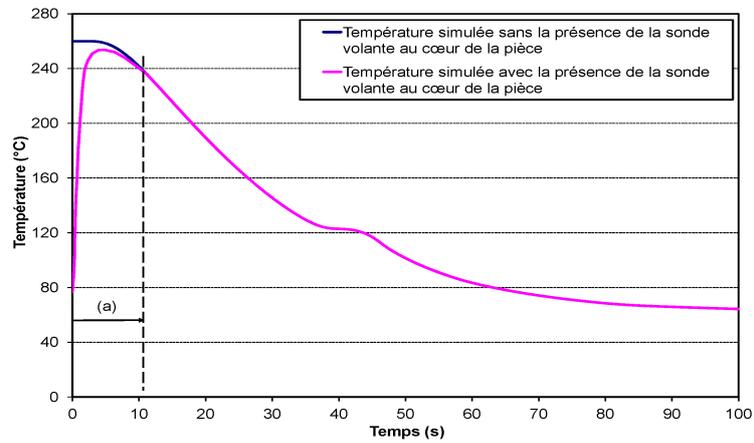


FIG. 2.15 – Températures simulées avec et sans présence de la sonde volante au cœur de la pièce injectée

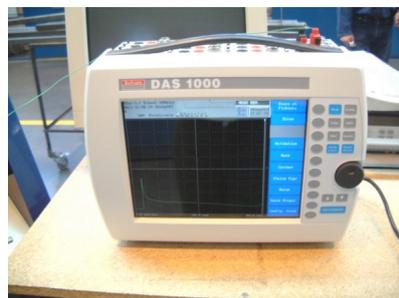


FIG. 2.16 – Enregistreur 16 voies DAS 1000

- la température dans la pièce donnée par la sonde volante
- le débit du fluide de régulation thermique de l'outillage
- la température du fluide de régulation thermique de l'outillage
- la course de la vis de la presse à injecter
- la pression hydraulique de la presse à injecter

La figure 2.17 présente le montage expérimental incluant la centrale d'acquisition DAS1000 avec les autres dispositifs expérimentaux du cycle d'injection.

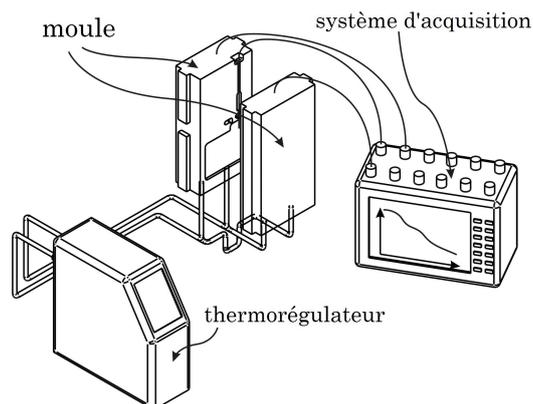


FIG. 2.17 – Chaîne d'acquisition pour les mesures expérimentales

La figure 2.18 montre un exemple des signaux obtenus à l'issue d'un essai d'injection avec une fréquence d'échantillonnage de 100Hz. Cette fréquence d'acquisition nous permet de visualiser avec précision les variations de signaux lors des événements durant le cycle de moulage.

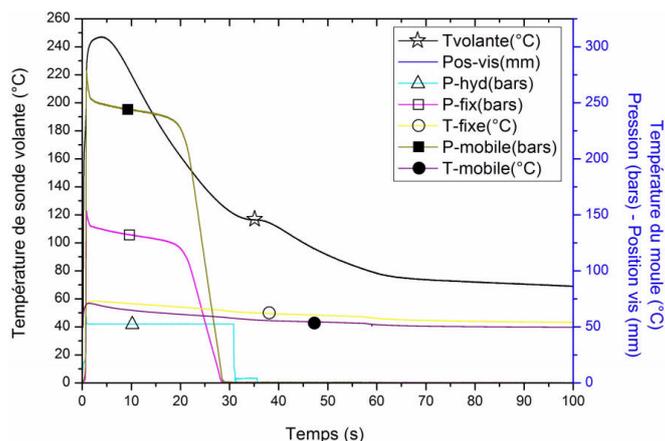


FIG. 2.18 – Signaux mesurés lors d'un cycle de moulage

La synchronisation des échelles de temps des différentes courbes sur le début du remplissage de la matière, est obtenue par un programme de traitement écrit en langage Matlab. Le calage est effectué en considérant l'instant de montée de la pression hydraulique comme l'origine de l'échelle.

## 2.2.4 Conclusion

Le dispositif expérimental pour réaliser les essais de mise en œuvre par injection a été présenté dans cette section. L'objectif de ce travail étant d'étudier l'effet de la pression sur le comportement de mise en œuvre (par injection) du polypropylène, le dispositif expérimental utilisé dans les travaux précédents a dû subir quelques modifications. Pour atteindre des pressions élevées dans la cavité moulante, la longueur du canal d'alimentation a été réduite et le seuil d'alimentation a été élargi de façon à prolonger la durée d'application de la pression dans l'empreinte. Pour assurer l'étanchéité du moule lors des essais à haute pression et haute température un pavé en caoutchouc est utilisé.

Les capteurs intégrés aux deux parties du moule permettent de mesurer les pressions, les températures, ainsi que le flux de chaleur dans l'empreinte pendant le procédé d'injection. La sonde de température développée par le laboratoire permet de mesurer la température au sein de la pièce pendant le cycle d'injection. La fabrication des thermocouples fiables est une étape très importante et nécessite d'y prêter une attention particulière. Plusieurs tentatives ont permis d'améliorer notablement le taux de réussite des essais et une meilleure maîtrise de la position du thermocouple dans l'épaisseur de la pièce. Cela nous a permis d'effectuer une mesure directe du plateau de cristallisation lors du refroidissement d'un polymère semi-cristallin. En parallèle des améliorations du dispositif existant, des développements numériques ont été effectués afin d'automatiser le post-traitement des données.

## 2.3 Description et caractérisation des matériaux étudiés

Les caractérisations des propriétés thermiques des matériaux comme la conductivité thermique et la capacité thermique ont été effectuées à l'aide des appareils disponibles au laboratoire.

### 2.3.1 Matériaux étudiés

Le polymère choisi pour les applications est le polypropylène (PP), un polymère semi-cristallin de grande diffusion. Nous avons utilisé au cours de ce travail 3 types de polypropylène (cf. tableau 2.1). L'étude de ces divers PP permet de montrer l'influence et l'intérêt de divers systèmes d'initiation de la cristallisation.

Polymère	Référence fournisseur	Fournisseur	Nature d'ensemencement	Référence utilisée
1	PPC 9760 [4]	Total	Non ensemencé	PP <sub>ne</sub>
2	PPC 9642 [5]	Total	Microtalc	PP <sub>e</sub>
3	PPENC [6]	Laboratoire LiMATB	Nano-charges bio	PP <sub>enc</sub>

TAB. 2.1 – Les différents matériaux étudiés

Ces 3 polymères étudiés sont : un polypropylène non ensemencé (PP9760) et

deux polypropylènes ensemencés (PP9642 et PPENC). Les polypropylènes ensemencés contiennent des charges qui favorisent la cristallisation du polymère.

Le PPC 9642 est chargé avec des microparticules de talc, charge minérale d'hydroxyde de silicate de magnésium. Le PPENC se compose de 77% de PP9760, 20% de PPgMA (polypropylène greffé anhydride maléique) et 3% de Cloisite [6].

### 2.3.2 La conductivité thermique

La mesure de la conductivité thermique des matériaux utilisés dans nos travaux est effectuée par un conductivimètre HotDisk qui permet de déterminer la thermodépendance de la conductivité thermique.

#### Conductivimètre HotDisk

Le laboratoire OPERP possède un conductivimètre HotDisk (TPS 2500). Le HotDisk (cf. figure 2.19) permet de mesurer la conductivité thermique ( $\lambda$ ).



FIG. 2.19 – Le conductivimètre HotDisk (TPS 2500)

Le principe du conductivimètre HotDisk est le suivant : une résistance chauffante (la sonde de mesure), reliée à un générateur d'échelon de puissance, est mise entre deux plaques d'un même matériau et de même géométrie. Un outillage spécifique permet de comprimer les échantillons sur la sonde pour limiter la résistance thermique de contact (cf. figure 2.20).

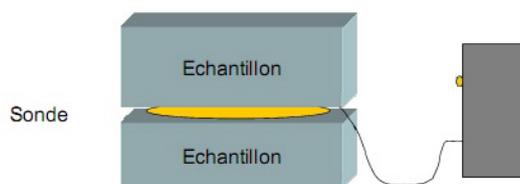


FIG. 2.20 – Principe du montage HotDisk

La résistance chauffante permet de dissiper de la chaleur par effet joule grâce à un courant électrique. Le flux de chaleur émis est supposé uniforme grâce aux conditions aux limites imposées (hypothèse de milieu semi-infini [85]). En pratique, cela revient à respecter une épaisseur minimale en fonction du type de sonde des échantillons choisis.

Grâce à la connaissance des propriétés des résistances électriques de la sonde, il est possible de connaître la quantité d'énergie qui sera transmise au matériau par rapport à la puissance d'alimentation de la résistance (principe des résistances PT100...).

Le conductivimètre HotDisk est un appareil polyvalent permettant de faire des mesures sur différents types de matériaux comme : les solides, les liquides, les poudres et les pâtes. Il permet de mesurer une large gamme de conductivité thermique (0,01 à 400W/mK). Le système HotDisk permet d'effectuer des mesures sur une gamme de température de  $-55^{\circ}\text{C}$  à  $1000^{\circ}\text{C}$ , une méthode d'utilisation simple, une mesure non destructive et des dimensions des échantillons illimitées.

La mesure est effectuée à l'aide d'une résistance chauffante qui est aussi la sonde de mesure (cf. figure 2.21).



FIG. 2.21 – La sonde en Kapton de HotDisk

Deux types de sondes peuvent être utilisées : la sonde en Kapton pour les mesures de  $-55^{\circ}\text{C}$  à  $250^{\circ}\text{C}$  et la sonde en Mica pour les mesures de  $200^{\circ}\text{C}$  à  $1000^{\circ}\text{C}$ .

La conductivité thermique des polymères étant comprise entre  $0,1 \text{ W/mK}$  et  $0,5 \text{ W/mK}$  (cf. Chapitre I) le conductivimètre HotDisk est donc adapté aux mesures que l'on souhaite réaliser. Il nous permet d'étudier la thermo-dépendance de la conductivité thermique du polymère dans la phase solide dans la gamme de température qui nous intéresse (de  $20^{\circ}\text{C}$  à  $90^{\circ}\text{C}$ ).

### Protocole de mesure

Dans le cadre de ce travail, le HotDisk est utilisé pour mesurer la conductivité thermique ( $\lambda$ ) des différents polypropylènes étudiés. L'objectif est d'obtenir l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la température. L'expression de  $\lambda=f(T)$  obtenue sera implantée dans le code de calcul afin d'améliorer la qualité de la simulation du refroidissement des pièces injectées. La thermo-dépendance de la conductivité thermique est mesurée à l'aide d'un bain thermostaté qui fonctionne dans une gamme de température de  $-255^{\circ}\text{C}$  à  $120^{\circ}\text{C}$  [86].

Pour réaliser des mesures de conductivité en température, il faut s'assurer que les échantillons aient atteint la température de mesure et qu'ils soient isothermes. Pour vérifier ces conditions, une pièce en polypropylène instrumentée avec quatre thermocouples a été réalisée lors d'un travail de stage au sein du laboratoire OPERP [87]. Deux thermocouples sont situés en surface et deux thermocouples sont insérés au cœur d'échantillon (cf. figure 2.22).

Les quatre thermocouples sont branchés à la centrale d'acquisition DAS 1000 permettant d'enregistrer l'évolution de la température de l'échantillon au cours de la mesure. Les mesures ont été effectuées de la température ambiante jusqu'à  $90^{\circ}\text{C}$ . A chaque température de consigne, on vérifie grâce aux thermocouples à cœur et en surface, que la température est atteinte et homogène dans l'échantillon avant de lancer l'essai.

Pour chaque température, nous faisons au moins 3 mesures de la conductivité du matériau. Chaque mesure doit être effectuée l'une après l'autre toutes les 10 à 15

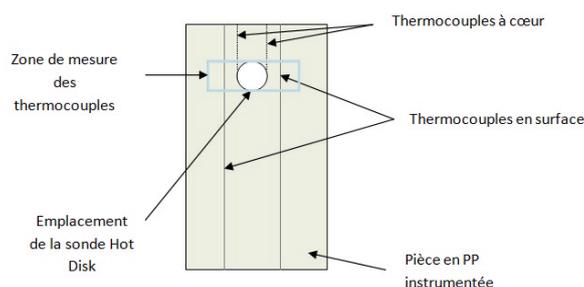


FIG. 2.22 – Schéma d'un échantillon de PP instrumenté

minutes pour stabiliser le profil de température dans l'échantillon. Le résultat final est la moyenne des mesures à chaque température de consigne.

### Résultats des mesures de conductivité thermique

#### La thermo-dépendance de la conductivité thermique ( $\lambda(T)$ )

La conductivité thermique dans la phase solide de deux types de polypropylène ( $PP_e$  et  $PP_{ne}$ ) est mesurée de  $20^\circ\text{C}$  à  $90^\circ\text{C}$ . L'évolution de la conductivité thermique avec la température mesurée pour le  $PP_e$  et le  $PP_{ne}$  ainsi que les deux valeurs (dans la phase solide et dans la phase liquide) données par le fournisseur du  $PP_e$  sont présentées dans la figure 2.23.

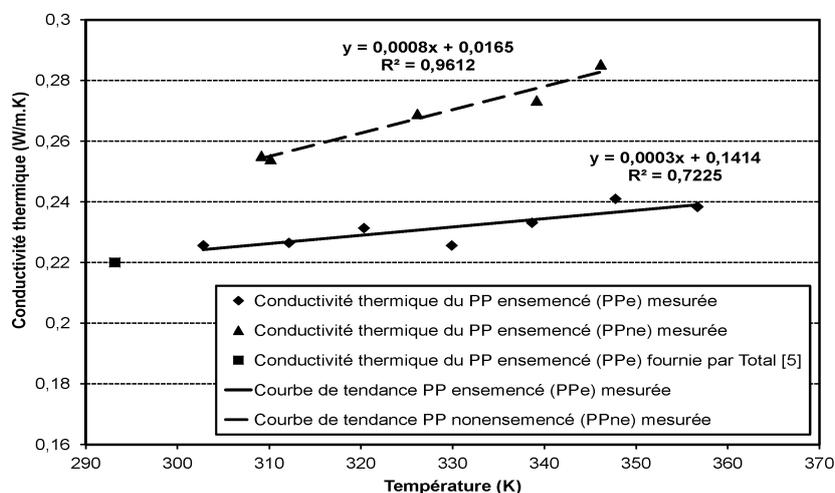


FIG. 2.23 – Evolution de la conductivité thermique du PP ensemencé et non ensemencé en fonction de la température

On constate une augmentation de la conductivité thermique en fonction de la température qui peut être modélisée par une fonction linéaire. La conductivité thermique du  $PP_{ne}$  est supérieure à celle du  $PP_e$ . La conductivité thermique du  $PP_{ne}$  varie de  $0,25 \text{ W/m.K}$  à  $0,28 \text{ W/m.K}$  tandis que celle du  $PP_e$  varie de  $0,22 \text{ W/m.K}$  à  $0,24 \text{ W/m.K}$  entre  $310\text{K}$  et  $350\text{K}$ . On constate que la valeur fournie par Total pour le  $PP_e$  à  $292^\circ\text{K}$  est en accord avec l'évolution mesurée.

Ces résultats nous permettent de modéliser l'évolution de la conductivité thermique du  $PP_e$  et  $PP_{ne}$  en fonction de la température. L'expression modélisée est implantée dans le programme de simulation (cf. Chapitre 3) et nous permet d'obtenir des résultats plus précis de la prédiction du refroidissement de la pièce lors de son injection.

### La piézo-dépendance de la conductivité thermique ( $\lambda(p)$ )

Quelques auteurs (Dietz [59], Dawson et al. [66]) ont mesuré la piézo-dépendance de la conductivité thermique. Ils ont montré une influence importante de la pression sur la conductivité thermique du polymère de l'ordre de 15% pour une variation de pression de maintien 0,1MPa à 66MPa [66].

Au sein du laboratoire, nous n'avons pas de moyens de mesure expérimentale de la conductivité thermique en fonction de la pression. La piézo-dépendance de la conductivité thermique sera déterminée par identification numérique (cf. chapitre 4).

### 2.3.3 Calorimètre - DSC

La chaleur spécifique ( $C_p$ ) et l'enthalpie de fusion ( $\Delta H_f$ ) du polymère sont mesurées par une DSC de Mettler Toledo. Cet appareil nous permet de mesurer la thermo-dépendance de la chaleur spécifique du polypropylène utilisé. Les mesures sont réalisées au laboratoire OPERP à l'aide d'une DSC de marque METTLER-TOLEDO (cf. figure 2.24). Le tableau 2.2 résume les caractéristiques de cet appareil.



FIG. 2.24 – DSC - Mettler Toledo

Caractéristiques techniques	Mettler Toledo
Alimentation automatique des échantillons	Passeur 34 positions
Mesure en DSC modulée	Oui
Mesure Saphir	Oui
Alimentation électrique	230V 50/60 Hz
Technologie	Flux de chaleur
Type de capteur	Plaques à thermocouples (56-120 thermocouples)
Sensibilité	0,01 $\mu$ W
Vitesse de chauffe maximale	300°C/ min
Vitesse de refroidissement maximale	50°C/ min
Prédiction de la cinétique (logiciel)	oui
Température de fonctionnement	-150°C $\rightarrow$ 700°C
Gaz de balayage	Azote

TAB. 2.2 – Caractéristiques de la DSC du laboratoire OPERP

## Mesure par DSC

### Mesure de $\Delta H$

Nous mesurons l'énergie de fusion du polymère semi-cristallin ; cette valeur sera utilisée comme une donnée dans la simulation du refroidissement de la pièce injectée (cf. Chapitre 3).

Nous avons utilisé les mesures par DSC de l'enthalpie de fusion ( $\Delta H$ ) du polymère semi-cristallin pour mettre en évidence une éventuelle influence de la pression de maintien lors du moulage sur le taux de cristallinité final de la pièce. Les essais ont été effectués avec le polypropylène ensemencé (PP9642). Les échantillons ont été coupés au cœur des pièces moulées à différentes pressions de maintien. La masse des échantillons est de  $0,38 \pm 0,02$  (mg). Le tableau 2.3 présente les pièces moulées utilisées, la masse des échantillons et les pressions de maintien correspondantes.

Pièce	Pression appliquée (MPa)	Masse des échantillons (mg)
PPJ17001	1	0,39
PPJ17007	3	0,37
PPJ17016	7	0,40
PPJ17021	9	0,38
PPJ17030	11	0,36
PPJ17035	13	0,36

TAB. 2.3 – Echantillon pour les mesures par DSC

Le protocole expérimental appliqué pour les mesures par DSC est présenté dans la figure 2.25.

Il y a une stabilisation de la température de l'échantillon à 30°C pendant 3 minutes. La température monte jusqu'à 260°C à la vitesse de 5°C/min. Ensuite, l'échantillon est stabilisé à 260°C pendant 5 minutes. Enfin, la température descend jusqu'à -40°C à la vitesse de refroidissement de 5°C/min. La figure 2.26 montre une courbe de DSC mesurée selon ce protocole expérimental.

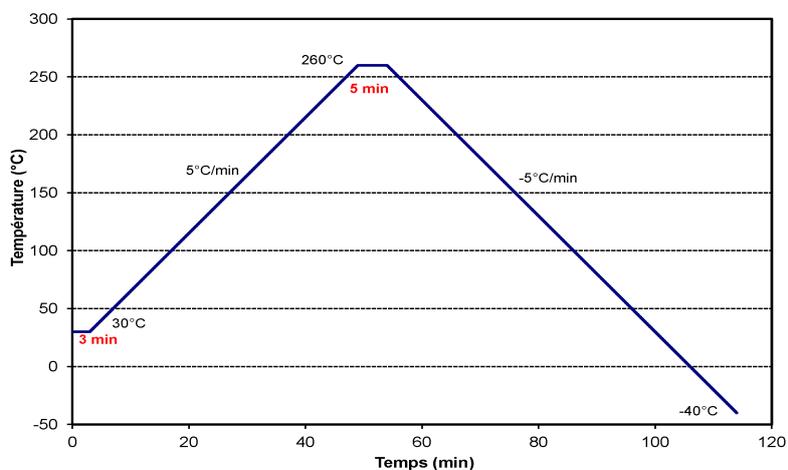


FIG. 2.25 – Programme de température

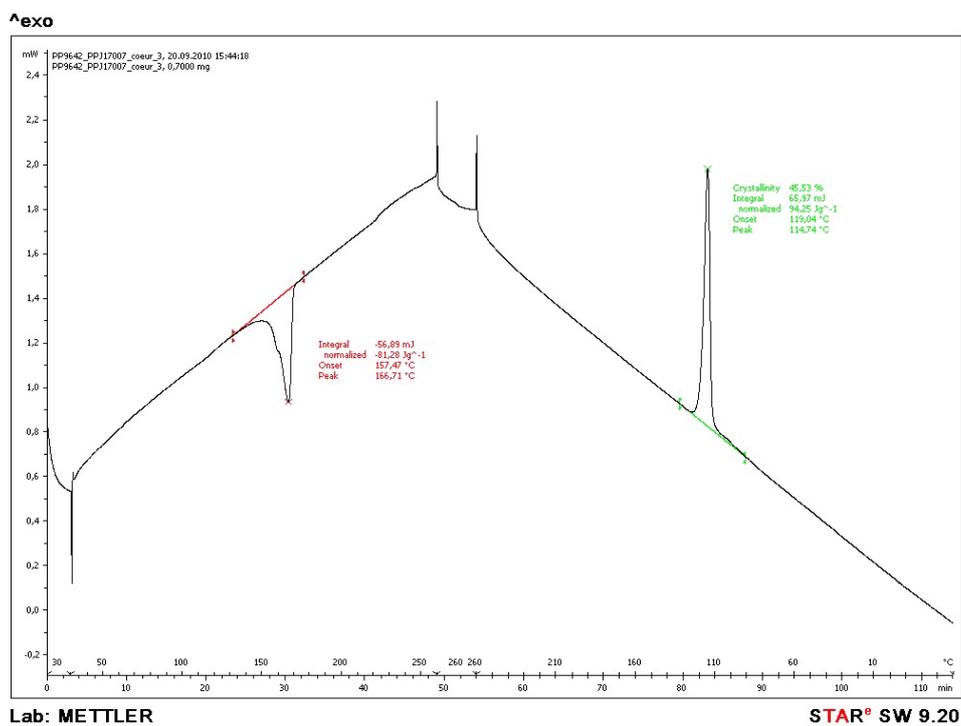


FIG. 2.26 – Courbe DSC mesurée avec le PP<sub>e</sub>

Les résultats de mesures nous donnent l'énergie de fusion de chaque échantillon et l'enthalpie de fusion est calculée en divisant l'énergie de fusion par la masse de l'échantillon. La figure 2.27 présente l'évolution de l'enthalpie de fusion en fonction de la pression hydraulique de consigne lors du moulage de la pièce.

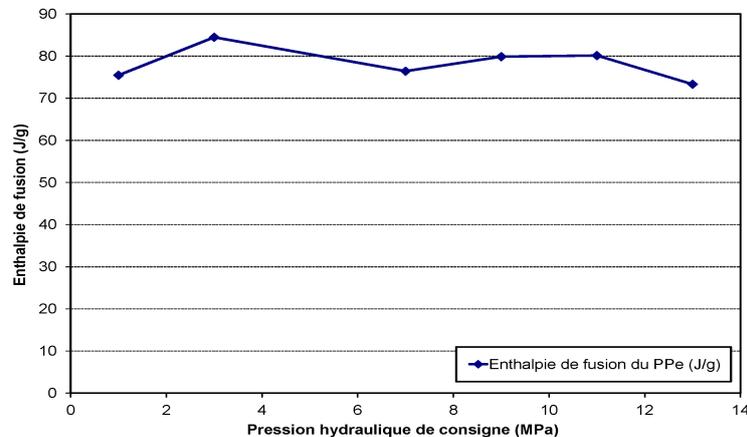


FIG. 2.27 – Evolution de l'enthalpie de fusion du PP<sub>e</sub> en fonction de la pression hydraulique de consigne

On constate que la pression de maintien appliquée lors du moulage des pièces n'a pas d'influence sur l'enthalpie de fusion. Ces mesures ne nous permettent pas de conclure quant à l'influence de la pression sur le taux de cristallinité. On obtient une valeur moyenne de l'enthalpie de fusion de 78,26 (J/g).

### Mesure de la thermo-dépendance de la capacité thermique du polypropylène ensemencé

La thermo-dépendance de la capacité thermique du polypropylène ensemencé peut être mesurée en chauffe ou en refroidissement avec une vitesse inférieure à 2°C/minute.

Le matériau testé est le polypropylène ensemencé (PP9642). La masse moyenne des échantillons est de 12,4 (mg). Nous avons mesuré la capacité thermique du PP<sub>e</sub> dans deux cas : en chauffe à 2°C/min et en refroidissement à 2°C/min. La figure 2.28 présente le protocole expérimental en chauffe. L'échantillon est stabilisé à 20°C pendant 1 minute et chauffé jusqu'à 260°C avec une vitesse de 2°C/min.

La figure 2.29 montre les résultats de mesure de la capacité thermique.

On obtient une évolution linéaire de la capacité thermique du PP<sub>e</sub> en fonction de la température pendant la phase liquide et la phase solide. La thermo-dépendance de la capacité thermique du PP<sub>e</sub> peut être modélisée par une expression linéaire en utilisant la loi des mélanges entre la phase amorphe et la phase cristalline :

$$C_p(T, \alpha) = \alpha.C_{psc}(T) + (1 - \alpha).C_{pa}(T) \text{ J/(kg.K)}$$

$$\text{Avec } \begin{cases} C_{pa}(T, p) = 2158 + 3,104.T \\ C_{psc}(T, p) = 1791 + 5,639.T \end{cases} \quad (T \text{ en } ^\circ\text{C}) \quad (2.1)$$

Des difficultés de mise en fonction d'un calorimètre haute pression liées à l'étanchéité à hautes pression des cellules, ont rendu impossible la mesure de l'influence de la pression sur la chaleur spécifique ( $C_p(p)$ ) du polypropylène utilisé. Cependant, la

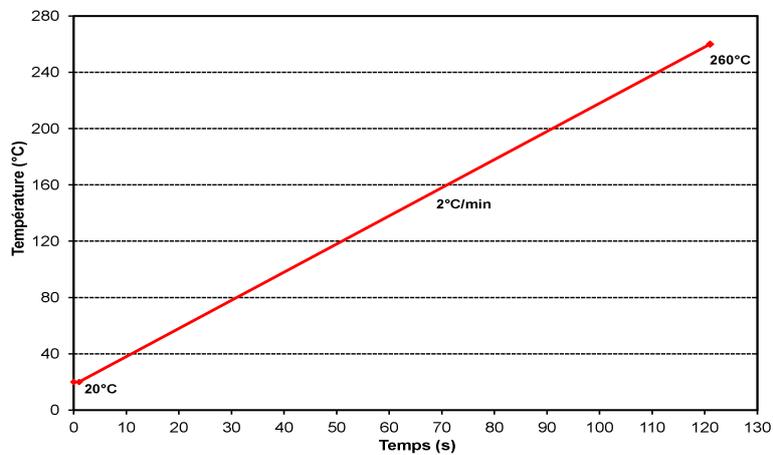
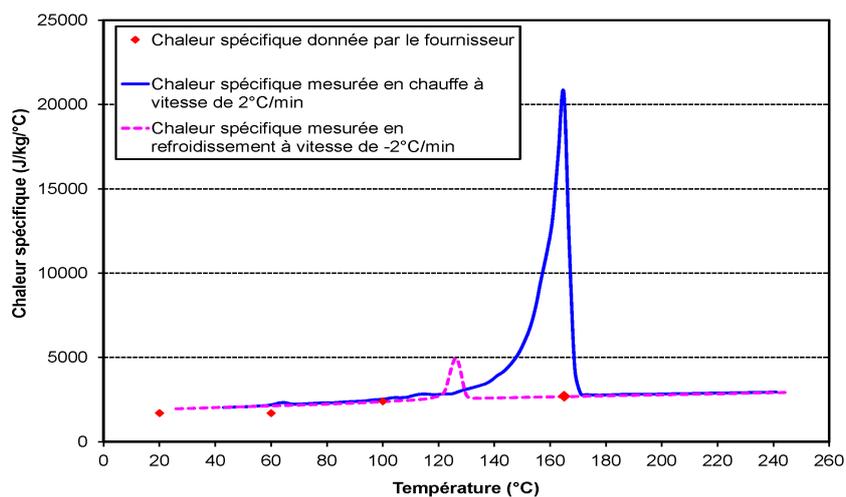
FIG. 2.28 – Protocole expérimental de la mesure de la capacité thermique du PP<sub>e</sub>

FIG. 2.29 – Evolution de la chaleur spécifique en fonction de la température

littérature a montré une faible dépendance de la chaleur spécifique en fonction de la pression de l'ordre de 5% pour une variation de la pression de 0,1MPa à 66MPa [71], qui correspond à la gamme de pressions que nous avons utilisées.

Pour une même variation de pression de maintien (0,1MPa à 66MPa) la piézo-dépendance de la conductivité thermique ( $\lambda(p)$ ) est plus importante de l'ordre de 15% [66]; nous allons donc utiliser la thermo-dépendance de la capacité thermique ci-dessus (cf. équation 2.1) dans le programme de calcul numérique et identifier la piézo-dépendance de la conductivité thermique.

## 2.4 Résultats des mesures lors du cycle d'injection

Les résultats des mesures lors de la mise en œuvre du polymère par injection sont présentés dans cette partie. Nous avons étudié l'influence des paramètres d'injection, la piézo-dépendance du plateau de cristallisation, l'effet de l'ensemencement sur le profil de température mesuré et l'influence de la pression sur le retrait de la pièce injectée.

### 2.4.1 Les paramètres d'injection

Des campagnes d'essais ont été effectuées pour étudier l'effet de la pression sur le comportement de mise en œuvre du polymère pendant l'injection. Les paramètres de mise en œuvre sont présentés dans le tableau 2.4.

Paramètres	Valeurs
Température du moule : $T_m$ (°C)	50°C
Température d'injection : $T_{inj}$ (°C)	260°C
Pression de maintien : $P_m$ (MPa) (Pression hydraulique de consigne)	Variable de 1 MPa à 11MPa
Temps de maintien : $t_m$ (s)	55s
Temps de refroidissement : $T_{ref}$ (°C)	25s
Vitesse d'injection : $v_{inj}$ (mm/s)	40mm/s

TAB. 2.4 – Conditions de moulage

Ces valeurs se basent sur celles préconisées pour le polypropylène et utilisées dans la thèse de Y.Farouq, et sont représentatives des conditions industrielles. Le temps de maintien ( $t_m$ ) est la durée maximale possible d'application la pression de maintien dans l'empreinte. En effet, ce qui fixe réellement la durée de maintien de la pression dans le moule est le figeage du seuil d'alimentation. Pour étudier la piézo-dépendance du plateau de cristallisation, il faut que cette durée soit la plus longue possible, c'est à dire que  $t_m$  soit légèrement supérieure au temps de figeage du seuil. La température du moule et la pression de maintien ont une influence sur ce temps de figeage du seuil et donc sur la durée de la pression dans le moule, c'est ce qui va être présenté dans les paragraphes suivants.

A chaque pression hydraulique de consigne correspond une pression de maintien mesurée dans l'empreinte de la pièce par le capteur P-T. Le tableau 2.5 présente

la pression de maintien mesurée correspondant à chaque pression hydraulique de consigne.

Pression hydraulique de consigne (MPa)	Pression de maintien mesurée (MPa)
1	5
3	15
5	25
7	35
9	45
11	55

TAB. 2.5 – Pression de maintien mesurée

### Influence de la température du moule sur la durée d'application de la pression de maintien

Le temps de figeage du seuil d'alimentation est influencé par la pression mais aussi par la température du moule pendant l'injection. La variation de la température du moule ( $T_m$ ) influence le temps de figeage du seuil d'alimentation ce qui engendre une variation de la durée d'application de la pression.

Afin de mettre en évidence cet effet, des expériences d'injection ont été effectuées à deux températures de moule différentes ( $T_m = 25^\circ\text{C}$  et  $T_m = 80^\circ\text{C}$ ), avec le  $PP_e$  (cf. figure 2.30) et le  $PP_{ne}$  (cf. figure 2.31).

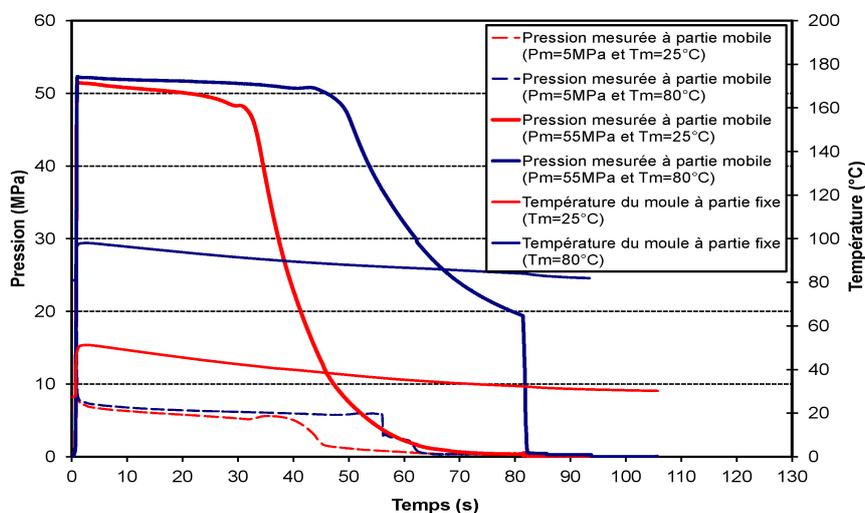


FIG. 2.30 – Influence de la température du moule sur la durée d'application de la pression de maintien pour le  $PP_e$

L'augmentation de la température du moule engendre une légère augmentation de la pression de maintien ainsi qu'une nette augmentation de la durée du maintien pour le  $PP_e$  (cf. figure 2.30). La durée de maintien de la pression est prolongée plus de 15 s quelque soit la pression de maintien (5 MPa et 55 MPa) tandis que la température du moule varie de  $25^\circ\text{C}$  à  $80^\circ\text{C}$ . Pour une pression de maintien de 55 MPa, la pression mesurée dans le moule augmente d'environ 1,5 MPa quand la température de moule varie de  $25^\circ\text{C}$  à  $80^\circ\text{C}$ .

Des résultats similaires sont obtenus pour l'influence de la température du moule sur la durée de maintien de la pression avec le  $PP_{ne}$  (cf. figure 2.31).

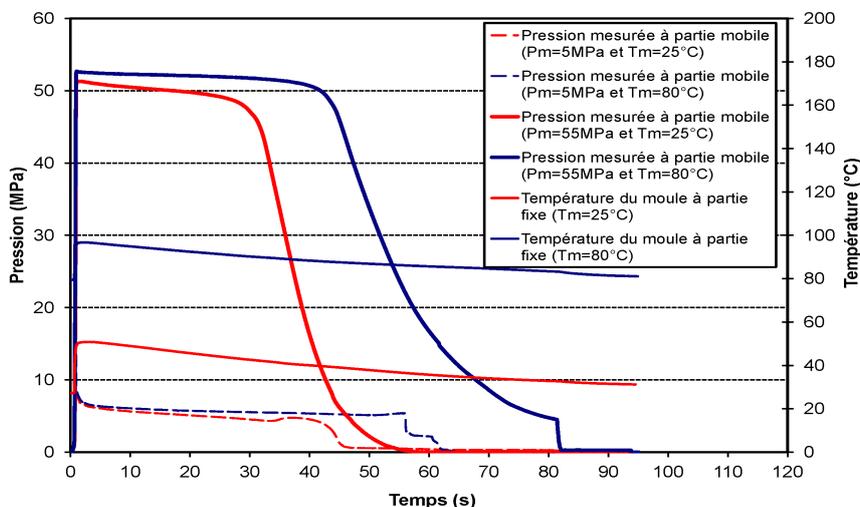


FIG. 2.31 – Influence de la température du moule sur la durée d'application de la pression de maintien pour le  $PP_{ne}$

La durée de maintien augmente d'environ 12s pour la pression de maintien de 55 MPa et de plus de 15s pour la pression de maintien de 5 MPa.

Ces résultats montrent une grande influence de la température du moule, surtout, sur la durée d'application de la pression de maintien pendant la phase de compactage. La température du moule a aussi une influence sur les transferts thermiques entre la pièce et moule, et sur la cristallisation en surface de la pièce moulée lors de l'injection. Dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi une température de moule de 50°C pour les expériences d'injection. Elle assure une durée d'application de la pression qui nous permet de visualiser l'influence de la pression sur la cristallisation. Enfin, elle est représentative des conditions industrielles.

### Influence de la pression de maintien sur le temps de figeage

Le temps de figeage du seuil d'alimentation est l'un des paramètres importants qui conditionne la qualité des pièces moulées. R. Pantani, et al (2004) [88] ont étudié l'effet de géométrie de la cavité et du seuil sur le temps de figeage. Ils ont effectué plusieurs tests à une pression de maintien constante en faisant varier la taille du seuil et de la cavité du moule. Le temps de figeage est déterminé par la pesée des pièces moulées. Ainsi, on considère que le temps de maintien à partir duquel la masse de la pièce devient constante correspond au figeage du seuil. Cela s'explique par le fait qu'après figeage il n'y a plus d'introduction de matière dans la cavité d'où la stabilité de la masse des pièces.

Une série d'essais a été effectuée pour déterminer l'évolution du temps de figeage en fonction de la pression de maintien pour le  $PP_e$  et le  $PP_{ne}$ . L'évolution du poids des pièces injectées en fonction de la pression est donnée par la figure 2.32 et figure 2.33, pour une variation du temps de maintien de 10s à 40s.

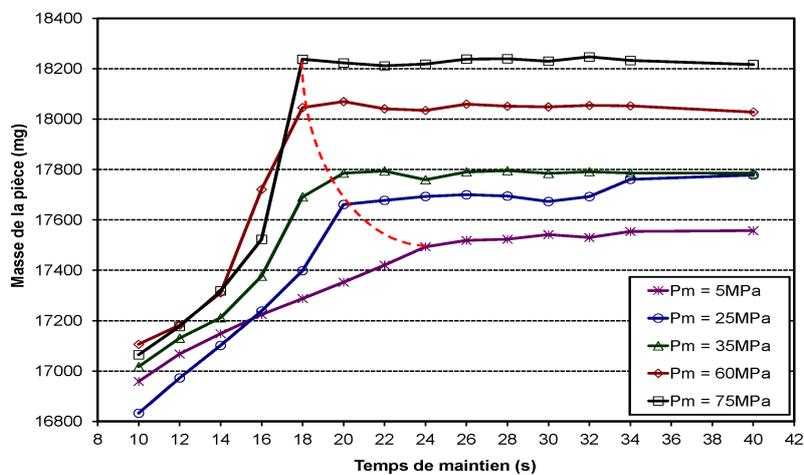


FIG. 2.32 – Influence de la pression sur le temps de figeage du seuil du polymère PP<sub>e</sub>

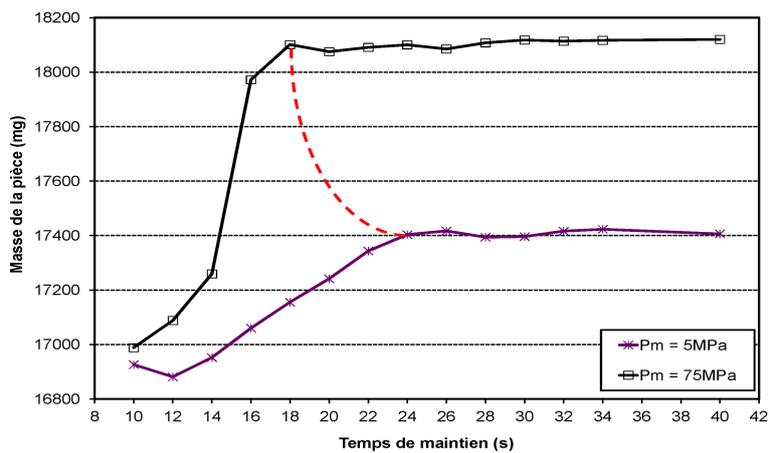


FIG. 2.33 – Influence de la pression sur le temps de figeage du seuil du polymère PP<sub>ne</sub>

Les résultats montrent une diminution du temps de figeage du seuil lorsque la pression augmente. Le temps de figeage passe de 24s à 18s, soit une réduction de 23%, pour une augmentation de la pression mesurée de 5 MPa à 75 MPa pour le PP ensemencé ainsi que le PP non ensemencé. La masse de la pièce augmente proportionnellement à la pression de maintien. Elle augmente environ de 4% pour les deux types de PP quand la pression mesurée varie de 5 MPa à 75 MPa.

L'influence de la pression de maintien sur le temps de figeage pour du polystyrène (polymère amorphe) est montrée sur la figure 2.34.

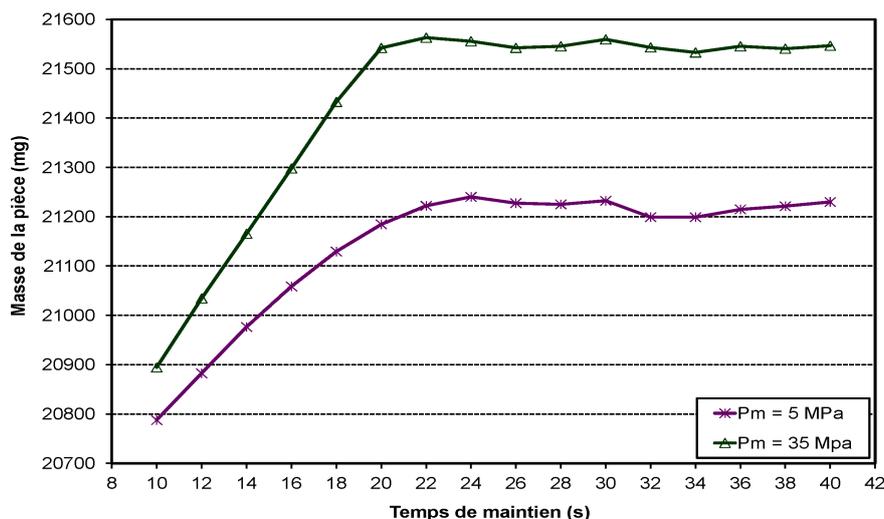


FIG. 2.34 – Influence de la pression sur le temps de figeage du seuil du polymère PS

Les expériences ont été effectuées à deux pressions :  $P = 5$  MPa et 35 MPa. On observe une influence de la pression qui est semblable à celle observée pour les divers polypropylènes étudiés. Le temps de figeage du seuil diminue de 24s (pour la pression mesurée de 5 MPa) à 20s (pour la pression mesurée de 35 MPa). La masse de la pièce en PS augmente d'environ 1,5% avec l'augmentation de pression mesurée de 5 MPa à 35 MPa.

## 2.4.2 Résultats de température au sein de la pièce

Nous allons présenter les résultats obtenus avec la sonde de température noyée dans la pièce moulée.

### Détermination de position du thermocouple dans l'épaisseur de la pièce moulée

La détermination de la position exacte de la sonde dans l'épaisseur de la pièce est réalisée a posteriori dans la pièce injectée. La pièce est tout d'abord découpée au plus proche du thermocouple. (cf. figure 2.35 - a). Puis, la partie contenant le thermocouple est polie jusqu'à ce qu'il affleure à la surface et soit bien visible. Une loupe binoculaire permet ensuite de capturer une image de l'épaisseur avec la position du thermocouple (cf. figure 2.35 - b).

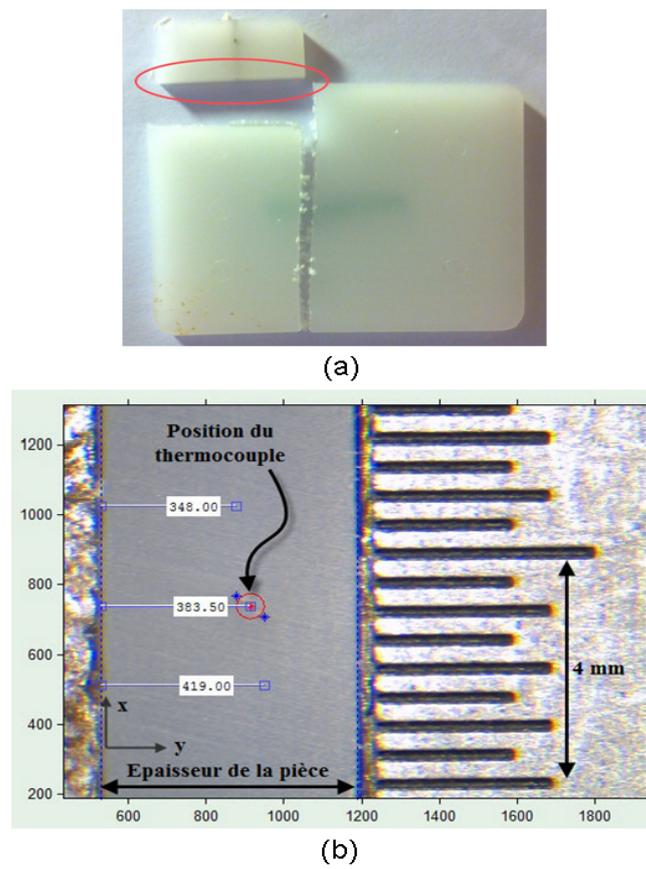


FIG. 2.35 – Détermination de la position du thermocouple : a) pièce découpée, b) repérage de la position par analyse d'images.

Enfin, la position du thermocouple dans l'épaisseur de la pièce est déterminée à l'aide d'un outil développé dans le cadre de cette thèse.

La figure 2.36 présente la distribution des positions des thermocouples d'une série d'essais réalisés avec des mesures au cœur de la pièce. Les positions du thermocouple obtenues pour la série d'essais réalisés au cœur de la pièce d'épaisseur 4 mm, se situent à  $2 \pm 0,5$  mm de la surface.

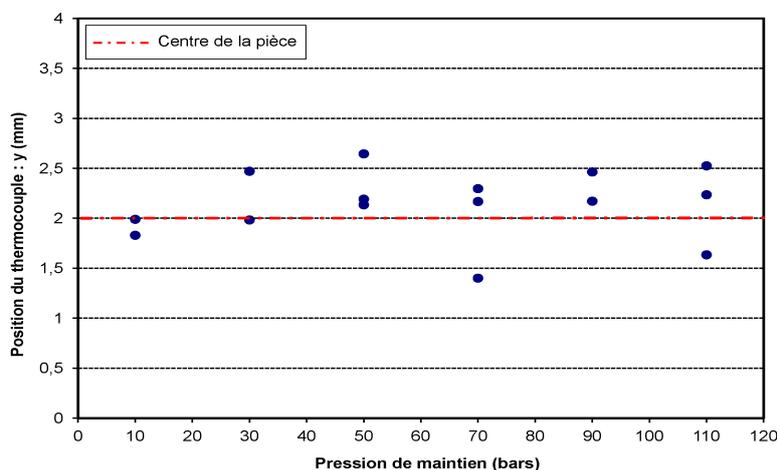


FIG. 2.36 – Position du thermocouple lors des divers moulages réalisés différentes pressions de maintien des pièces injectées en PP<sub>enc</sub>

Le profil de la courbe de température mesurée varie selon la position de la sonde volante dans la pièce injectée. Nous allons présenter, dans les paragraphes suivants, des exemples caractéristiques de résultats de la mesure de température dans la pièce pendant le cycle d'injection pour les polymères semi-cristallins. Nous allons distinguer les mesures obtenues à proximité de la surface de la pièce des mesures à cœur.

### Température mesurée en peau de la pièce

La mesure de température en peau au cours du cycle d'injection avec la sonde volante présente dans certains cas, deux réchauffements, l'un à la fin du maintien en pression dans le moule et l'autre à l'éjection [2].

Ces deux réchauffements ont été attribués aux changements de conditions limites dans les transferts thermiques. Le premier réchauffement est dû au décollement de la pièce du moule au moment du retour à la pression atmosphérique. Et le deuxième réchauffement est dû à l'éjection (cf. figure 2.37).

### Température mesurée au cœur de la pièce

La température mesurée au cœur de la pièce injectée du polymère semi-cristallin (Polypropylène) présente une courbe caractéristique avec un plateau (cf. figure 2.38). L'apparition de ce plateau est liée à la cristallisation du polymère [1]. En effet, le processus de cristallisation des chaînes macromoléculaires du polymère semi-cristallin engendre un dégagement de chaleur qui retarde le refroidissement au cœur de la pièce.

Dans le cadre de ce travail, nous nous intéressons plus particulièrement au profil de température mesuré au cœur de la pièce. Plusieurs travaux antérieurs ont montré

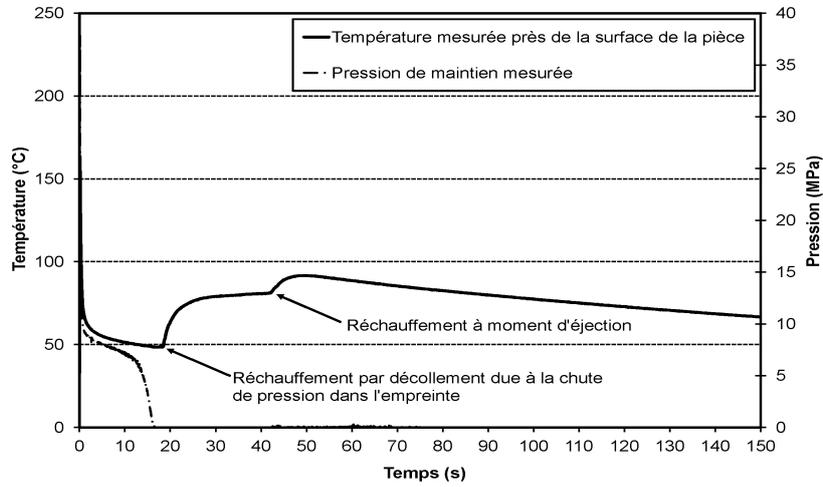


FIG. 2.37 – Evolution de la température près de la surface de la pièce injectée

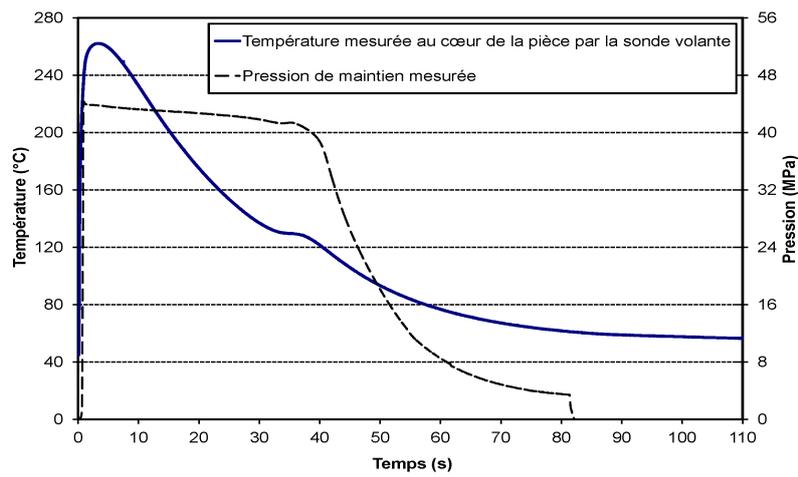


FIG. 2.38 – Evolution de la température au cœur de la pièce injectée

qu'en étant plus loin de la surface, on réduit l'influence de la résistance thermique de contact entre la pièce et le moule [1],[89].

### 2.4.3 Influence de la pression et de l'ensemencement

Dans ce paragraphe, nous allons mettre en évidence l'influence de la pression de maintien et l'effet de l'ensemencement sur le refroidissement de la pièce injectée.

#### Influence de la pression de maintien sur les plateaux de cristallisation

Les mesures au cœur de la pièce injectée à différentes pressions de maintien ont montré une influence de la pression sur la position du plateau de cristallisation et donc sur la température de cristallisation. La figure 2.39 représente l'évolution de la température mesurée au cœur de la pièce en fonction de la pression de maintien pour les pièces en PP<sub>e</sub>.

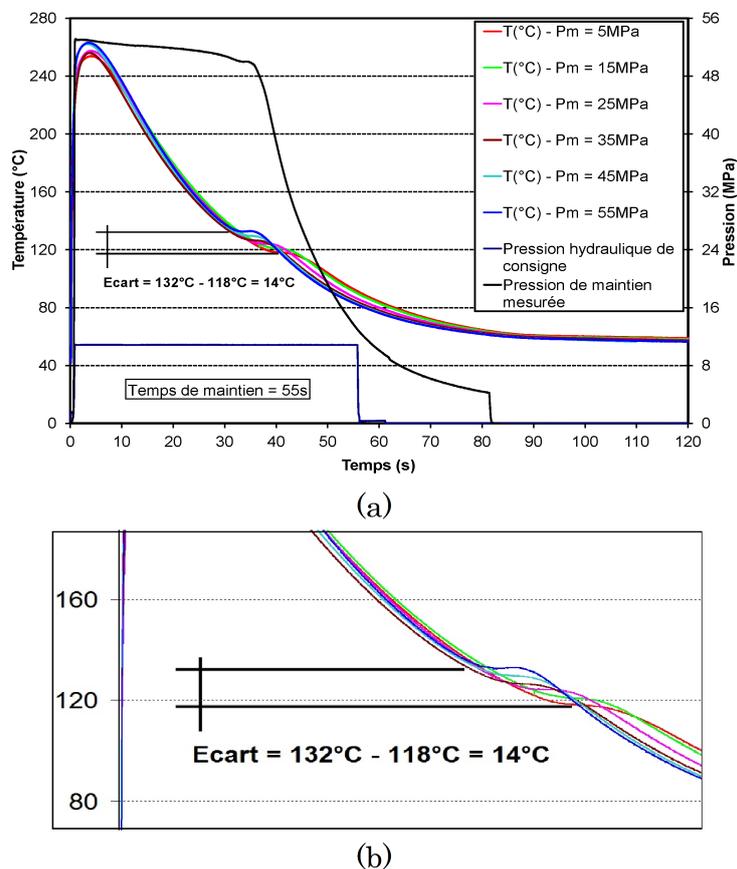


FIG. 2.39 – Evolution de la température mesurée au cœur de la pièce injectée en PP<sub>e</sub> à différentes pressions de maintien (a) courbes de température obtenues; (b) zoom sur les plateaux de cristallisation

Ces résultats montrent une croissance de la température du plateau de cristallisation lors de l'accroissement de la pression. On peut remarquer un écart de 14°C entre la température du plateau de cristallisation à 5 MPa de pression mesurée dans la cavité et celle à 55 MPa de pression mesurée dans la cavité. On peut également

constater que la température au cœur de la pièce décroît plus vite lorsque la pression augmente. Cela peut être dû à une amélioration du contact moule-pièce et/ou une diminution de l'enthalpie de cristallisation.

La dérivation en fonction du temps de la courbe de température nous permet de déterminer la température du plateau de cristallisation de chaque essai d'une façon plus précise et systématique (la température du plateau correspond à l'instant où la dérivée atteint son maximum (a) autour d'un plateau (cf. figure 2.40)).

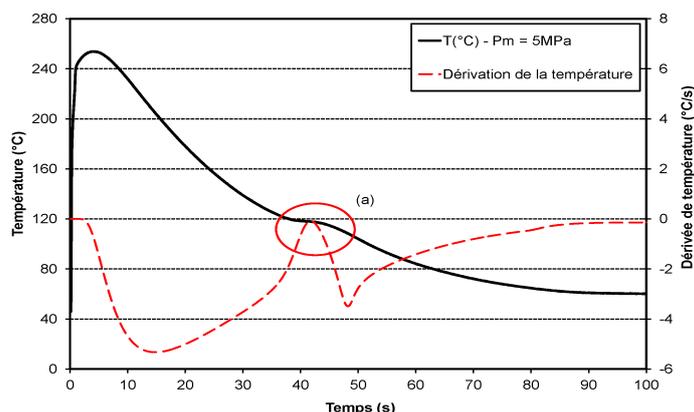


FIG. 2.40 – Dérivation de la température mesurée au cœur de la pièce injectée

Le tableau 2.6 présente la température du plateau de cristallisation obtenue à différentes pressions de maintien.

Pression de maintien (MPa)	5	15	35	35	45	55
$T_c(^{\circ}\text{C})$	119,21	120,98	123,86	126,36	129,61	132,77

TAB. 2.6 – Température du plateau de cristallisation ( $T_c$ ) des pièces injectées en  $\text{PP}_e$  en fonction de la pression de maintien

L'influence de la pression sur les plateaux de cristallisation du PP non ensemencé ( $\text{PP}_{ne}$ ) est montrée dans la Figure 2.41.

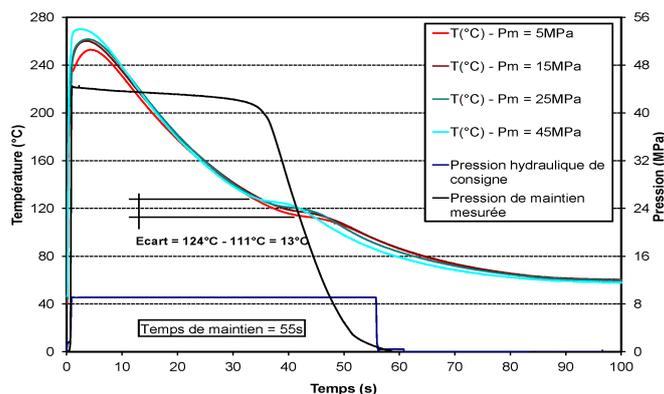


FIG. 2.41 – Evolution de la température mesurée au cœur de la pièce injectée en  $\text{PP}_{ne}$  à différentes pressions de maintien

On constate, comme pour le  $\text{PP}_e$ , une augmentation de la température du plateau de cristallisation en fonction de la pression (Tableau 2.7).

Pression de maintien (MPa)	5	15	25	45
$T_c$ (°C)	111,95	116,52	120,14	124,95

TAB. 2.7 – Température du plateau de cristallisation ( $T_c$ ) des pièces injectées en  $PP_{ne}$  en fonction de la pression de maintien

Pour le PP ensemencé avec des nano-charges ( $PP_{enc}$ ), on obtient aussi une augmentation de la température du plateau de cristallisation en fonction de la pression (cf. figure 2.42).

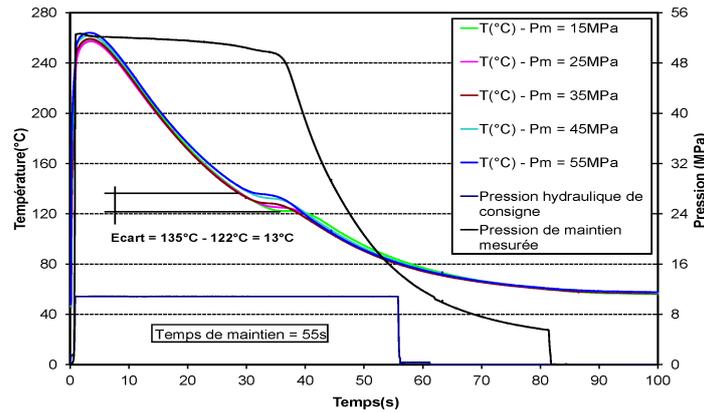


FIG. 2.42 – Evolution de la température mesurée au cœur de la pièce injectée en  $PP_{enc}$  à différentes pressions de maintien

Un écart de 13°C est observé lorsque la pression de maintien varie de 15 MPa à 55 MPa. Le tableau 2.8 représente la température du plateau de cristallisation mesurée des pièces moulées en  $PP_{enc}$  à diverses pressions de maintien.

Pression de maintien (MPa)	15	25	35	45	55
$T_c$ (°C)	122,19	124,97	128,31	132,21	135,28

TAB. 2.8 – Température du plateau de cristallisation ( $T_c$ ) des pièces injectées en  $PP_{enc}$  en fonction de la pression de maintien

L'évolution de la température du plateau de cristallisation des trois types de polypropylène en fonction de la pression est synthétisée dans la Figure 2.43. Les courbes de tendance des trois séries montrent un accroissement linéaire de la température du plateau de cristallisation en fonction de la pression mesurée dans la cavité.

La croissance de la pression de maintien engendre une augmentation linéaire de la température du plateau de cristallisation quelque soit le PP injecté. Cependant on remarque que la pente de cet accroissement diffère selon le type de PP (cf. figure 2.43). La pente de courbe de  $PP_{ne}$  est de 0,318 qui est proche de la pente de  $PP_{enc}$  ( $i = 0,3342$ ). Cela peut être expliqué par le même grade de polymère (PP9760) de deux types de PP. La pente de  $PP_e$  est la plus faible, sa valeur est de 0,2748. Un autre phénomène constaté est la différence de la température du plateau de cristallisation à la même pression de chaque matériau. Les températures du plateau de cristallisation des polymères ensemencés ( $PP_e$  et  $PP_{enc}$ ) sont plus élevées que celle du polymère non-ensemencé ( $PP_{ne}$ ). Cette différence due à l'effet de l'ensemencement, est développée dans la partie suivante.

**Influence de l'ensemencement** Dans ce paragraphe, on analyse l'influence de l'ensemencement à la lumière des résultats obtenus. La comparaison entre les courbes de température des différents types de PP mesurées à même pression et même position de thermocouple met en évidence l'effet de l'ensemencement sur le comportement thermique des pièces moulées. La Figure 2.44 présente la disposition des positions du thermocouple des trois séries d'injection avec trois matériaux :  $PP_e$ ,  $PP_{ne}$  et  $PP_{enc}$ .

Il faut trouver des positions de thermocouples voisines et proches du centre de la pièce pour différentes pressions et pour tous les grades de PP.

Le tableau 2.9 montre les positions comparables des trois séries d'essais d'injection pour mettre en évidence l'influence de l'ensemencement.

Cas de moulage	n°1	n°2	n°3
Pression de maintien (MPa)	5	25	35
Position dans l'épaisseur y(mm)	1,83	2,1	1,64
$PP_e$	✓	✓	-
$PP_{ne}$	✓	✓	✓
$PP_{enc}$	-	✓	✓

TAB. 2.9 – Les positions comparables des trois séries d'injection

**Cas n°1 :  $y = 1,83$  mm ;  $P_m = 5$  MPa** La Figure 2.45 présente la comparaison de deux courbes de température pour deux matériaux ( $PP_e$  et  $PP_{ne}$ ) mesurées dans les mêmes conditions :  $P_m = 5$  MPa,  $y = 1,83$  mm.

Les deux courbes de température coïncident avant et après le plateau de cristallisation. Au niveau du plateau, il existe un écart d'environ  $6^\circ\text{C}$  entre la température du plateau de  $PP_e$  ( $118^\circ\text{C}$ ) et celle de  $PP_{ne}$  ( $111,8^\circ\text{C}$ ).

**Cas n°2 :  $y = 2,1$  mm ;  $P_m = 25$  MPa** Pour la pression de maintien mesurée de 25 MPa et la position  $y = 2,1$  mm, les trois courbes de température correspondant aux trois polymères ( $PP_e$ ,  $PP_{ne}$  et  $PP_{enc}$ ) sont présentées dans la Figure 2.46.

Les courbes de température mesurées du  $PP_e$  et  $PP_{ne}$  se superposent avant et après le plateau de cristallisation. Les températures du plateau de cristallisation des  $PP_e$  et  $PP_{enc}$  sont respectivement de  $123,8^\circ\text{C}$  et  $124,9^\circ\text{C}$ , la température du plateau de cristallisation du  $PP_{ne}$  est plus faible et de l'ordre de  $120^\circ\text{C}$ . Un autre phénomène remarqué dans la Figure 2.46 est le refroidissement plus rapide du  $PP_{enc}$  que celui des deux autres polymères ( $PP_e$  et  $PP_{ne}$ ) après le plateau de cristallisation.

**Cas n°3 :  $y = 1,64$  mm ;  $P_m = 35$  MPa** La comparaison a lieu à la position  $y = 1,64$  mm ( $P_m = 35$  MPa) avec deux grades de polypropylène :  $PP_{ne}$  et  $PP_{enc}$  (cf. figure 2.47), qui ont le même polymère de base (PP9760).

Les résultats coïncident avec les précédents : la température du plateau de cristallisation du  $PP_{enc}$  est supérieure à celle du  $PP_{ne}$ , elles sont respectivement de  $125,5^\circ\text{C}$  et  $121^\circ\text{C}$ . Le  $PP_{enc}$  refroidi plus vite que le  $PP_{ne}$  après le plateau de cristallisation.

## Conclusion

L'ensemencement favorise la cristallisation du polymère, il engendre une augmentation du niveau de plateau de cristallisation (et donc de la température de cristallisation). L'ensemencement semble avoir très peu d'influence sur les autres propriétés

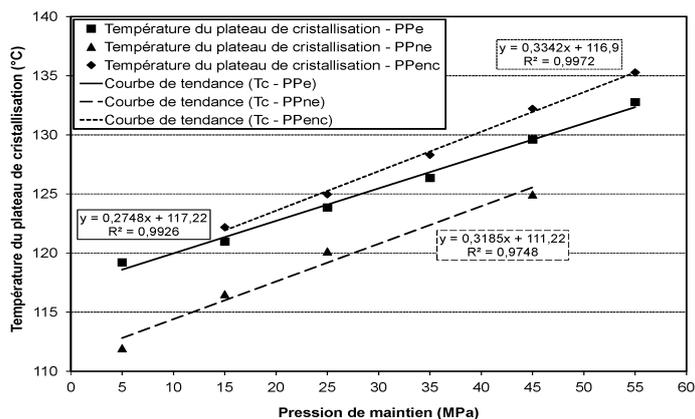


FIG. 2.43 – Evolution de la température du plateau de cristallisation en fonction de la pression des matériaux :  $PP_e$ ,  $PP_{ne}$  et  $PP_{enc}$

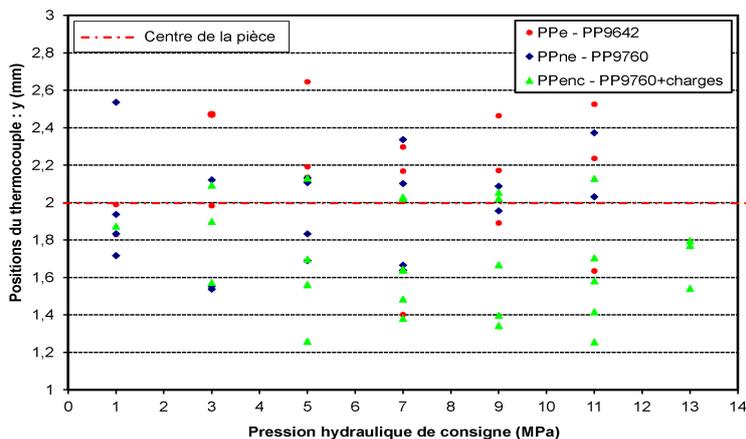


FIG. 2.44 – Positions des thermocouples dans l'épaisseur des pièces injectées

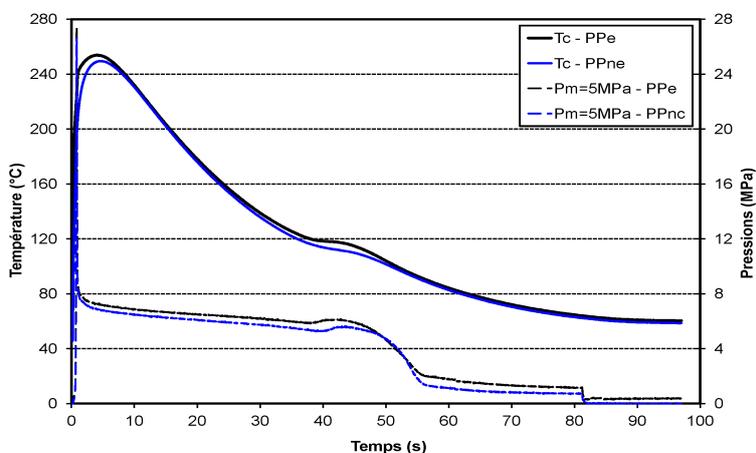


FIG. 2.45 – Profil de température du  $PP_e$  et  $PP_{ne}$  mesurée à  $P_m=5\text{MPa}$ ,  $y=1,83\text{mm}$

du polymère car on obtient des courbes de température superposées avant et après l'apparition du plateau de cristallisation.

## 2.5 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre le dispositif expérimental utilisé dans l'objectif de mettre en évidence l'effet de la pression sur le comportement de mise en œuvre par injection du polypropylène. Nous avons montré les modifications apportées au montage ayant fait l'objet de travaux précédents, afin d'atteindre des pressions élevées au sein de l'empreinte. Nous avons notamment raccourci le canal d'injection, élargi le seuil d'alimentation, amélioré l'étanchéité du moule et le tenue de la sonde de température volante. Nous avons mis en évidence l'influence de la température du moule et la pression sur le figeage du seuil d'alimentation et par conséquent sur la durée de la pression de maintien dans le moule. L'augmentation de la température du moule retarde le figeage du seuil et augmente ainsi la durée de maintien en pression. L'augmentation de la pression accélère le figeage du seuil et diminue la durée de maintien de la pression.

Nous avons réalisé cette étude avec des polypropylènes non ensemencé et ensemencés. Les propriétés thermiques de ces matériaux ont été caractérisées par les appareils du laboratoire. La thermo-dépendance de la conductivité thermique ( $\lambda$ ) est obtenue par les mesures du conductivimètre HotDisk. Ces propriétés seront utilisées dans un programme de simulation pour la prédiction du refroidissement de la pièce moulée.

Les résultats obtenus nous ont permis de mettre en évidence la piézo-dépendance de la température du plateau de cristallisation. Nous avons observé que cette température augmente avec la pression. Nous avons mis en évidence l'effet des charges dans le polymère : la température du plateau de cristallisation augmente quand le matériau est ensemencé mais il n'apparaît pas d'influence sur la cinétique de refroidissement.

La confrontation de ces résultats expérimentaux avec la simulation va nous permettre dans la suite de ce travail d'identifier l'effet de la pression sur comportement du matériau.

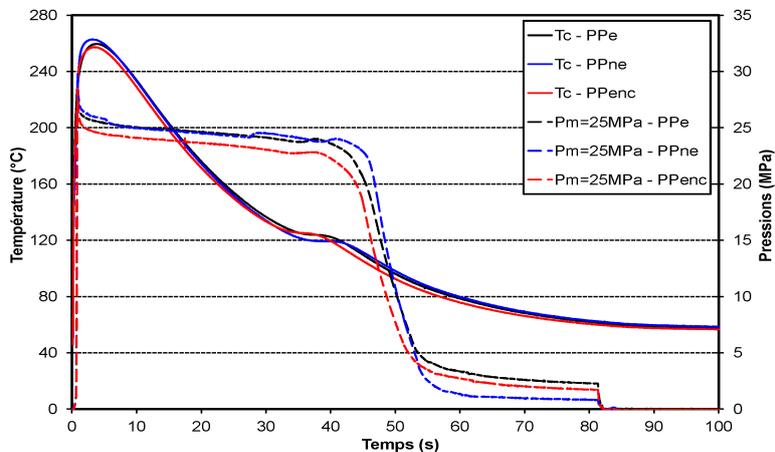


FIG. 2.46 – Profil de température du  $PP_e$ ,  $PP_{ne}$  et  $PP_{enc}$  mesurée à  $P_m=25\text{MPa}$ ,  $y=2,1\text{mm}$

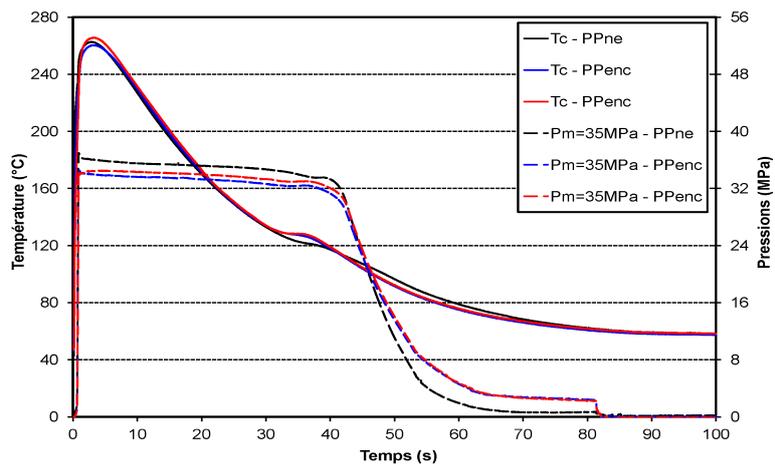


FIG. 2.47 – Profil de température du  $PP_{enc}$  et  $PP_{ne}$  mesurée à  $P_m=35\text{MPa}$ ,  $y=1,64\text{mm}$

# Chapitre 3

## Modélisation du cycle d'injection

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Introduction</b> . . . . .	<b>95</b>
<b>3.2</b>	<b>Modèle de calcul</b> . . . . .	<b>96</b>
<b>3.3</b>	<b>Géométrie et hypothèses</b> . . . . .	<b>96</b>
3.3.1	Modes de transferts thermiques . . . . .	98
<b>3.4</b>	<b>Résolution numérique des équations régissant le refroidissement du polymère injecté</b> . . . . .	<b>104</b>
3.4.1	Programme de calcul . . . . .	106
3.4.2	Validation des modèles . . . . .	106
3.4.3	Influence de la résistance thermique de contact (RTC) . . . . .	108
<b>3.5</b>	<b>Détection des paramètres influents</b> . . . . .	<b>108</b>
3.5.1	Etude de l'influence des propriétés du matériau sur le refroidissement de la pièce injectée . . . . .	110
<b>3.6</b>	<b>Conclusion</b> . . . . .	<b>116</b>

---

### 3.1 Introduction

Dans le but d'optimiser le procédé d'injection, il est important de pouvoir prédire avec précision le refroidissement de la pièce injectée. Cela implique un choix pertinent du modèle mathématique qui décrit les phénomènes physiques mis en jeu. Il est également impératif de connaître avec précision l'évolution des propriétés du matériau.

Ce chapitre présente le modèle mathématique utilisé pour décrire le refroidissement du polymère injecté à partir de la fin de remplissage jusqu'au refroidissement complet de la pièce moulée. La simulation du refroidissement sous forme de programme informatique est également abordée. La première partie de ce chapitre décrit le modèle monodimensionnel de calcul avec les hypothèses physiques, les géométries et les équations de bases utilisées. La deuxième partie présente le programme développé pour la simulation numérique du refroidissement de la pièce moulée. La troisième partie concerne la validation du programme de calcul et du modèle physique. Dans

la dernière partie, nous étudions l'influence de certaines propriétés matériaux, susceptibles d'évoluer au cours de la mise en œuvre, sur le refroidissement de la pièce injectée. Le but étant d'analyser l'effet d'une éventuelle piézo-dépendance de ces propriétés.

## 3.2 Modèle de calcul

L'analyse du refroidissement d'un polymère lors d'un cycle d'injection, à partir de la fin du remplissage jusqu'à son refroidissement total à l'air ambiant, permet de discerner les divers modes de transfert de chaleur. En effet, le transfert de chaleur de la pièce moulée opère selon deux modes principaux : (i) la conduction entre la pièce et le moule pendant la phase de maintien et le refroidissement dans le moule, (ii) la convection naturelle avec l'air ambiant après l'ouverture du moule. Les phénomènes importants pendant la mise en œuvre du polymère comme le retrait, le changement de phase, la cristallisation sont pris en compte dans le modèle mathématique pour décrire au mieux le comportement du polymère durant l'injection. En considérant que le polymère est quasi-immobile dans l'empreinte à la fin du remplissage, le modèle de calcul se réduit à la résolution d'un problème de transfert de chaleur [8]. L'influence des autres phénomènes est prise en compte dans le modèle par les termes supplémentaires de l'équation de chaleur.

## 3.3 Géométrie et hypothèses

Plusieurs hypothèses ont été posées afin de réduire la complexité du modèle tout en préservant une bonne qualité de prédiction du comportement de mise en œuvre du polymère lors de son injection. La simulation commence au moment de la fin de remplissage ( $t = 0$ ) et se poursuit jusqu'au refroidissement total hors moule de la pièce moulée. À l'instant initial, la température de la pièce et la température du moule sont considérées homogènes [11] et sont respectivement égales à la température d'injection ( $T_{inj}$ ) et la température du fluide de refroidissement ( $T_{minit}$ ). La pression initiale appliquée est celle mesurée dans la cavité moulante. La pièce injectée en polymère et ses dimensions sont présentées dans la figure 3.1.

L'épaisseur de la pièce, qui est de 4mm, est beaucoup plus faible que sa largeur (81mm) et sa hauteur (71 mm). Le transfert de chaleur de la pièce est prédominant dans la dimension de l'épaisseur car la surface d'échange dans cette dimension est nettement plus élevée que celle des autres dimensions [1]. Le problème à résoudre peut être ainsi réduit à un problème de transfert thermique unidimensionnel (1D).

La figure 3.2 présente la configuration géométrique ainsi que les conditions aux limites thermiques utilisées pour la simulation.

La pièce d'épaisseur  $e_p=4\text{mm}$  se situe entre deux blocs d'acier d'épaisseur  $e_m=24\text{mm}$  (épaisseur de métal entre l'interface pièce/moule et les circuits de refroidissement). Les conditions aux limites étant identiques des deux côtés de la pièce moulée, la simulation du refroidissement de la pièce injectée se réduit à un problème symétrique.

Avant l'ouverture du moule, le mode de transfert thermique entre la pièce et le moule est de type conductif [10]. La pièce est en contact avec les deux parties

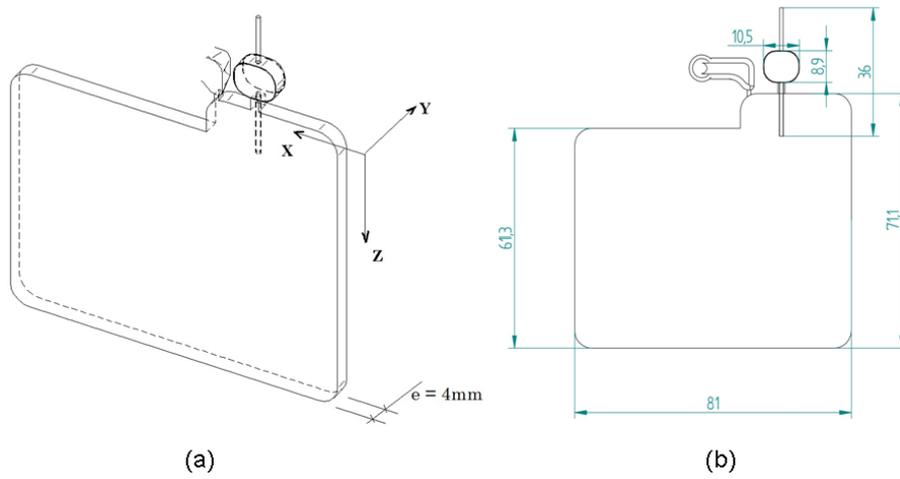


FIG. 3.1 – Géométrie et dimensions de la pièce injectée

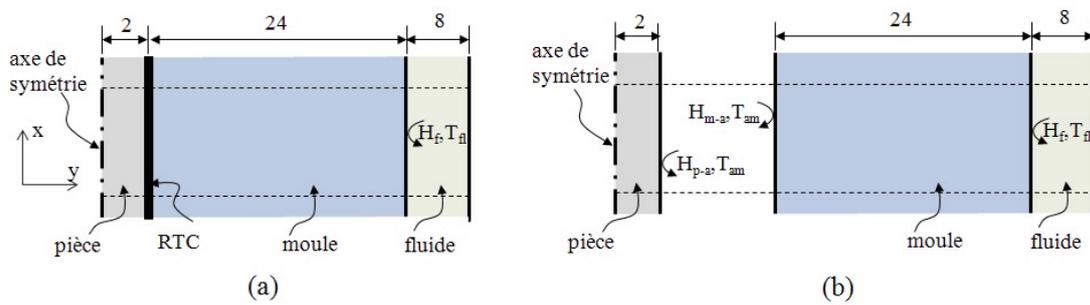


FIG. 3.2 – Modèle décrivant le refroidissement de la pièce (dimensions en mm) (a) avant et (b) après éjection

du moule, dont la température est régulée par les circuits de refroidissement à la température de consigne  $T_{fl}$  avec un coefficient d'échange convectif  $h_{fl}$  entre le moule et le fluide. A la fin du remplissage, le polymère dans le moule est supposé immobile ce qui permet de négliger l'effet de la viscosité [11].

L'évolution de la résistance thermique de contact (RTC) est calculée en fonction du retrait de la pièce. En effet, dès que la pression dans l'empreinte diminue (figeage du seuil d'alimentation), le retrait de la pièce augmente. Cela engendre une dégradation du contact, ce qui augmente la RTC [34]. La RTC continue à augmenter jusqu'à l'ouverture du moule. Après l'éjection, la pièce et l'empreinte sont en contact avec l'air ambiant. Le mode de transfert thermique devient majoritairement convectif. L'échange entre la pièce éjectée et l'air ambiant est décrit par un coefficient d'échange convectif  $h_{p-a}$ . L'échange entre les parois du moule et l'air ambiant est décrit par le coefficient  $h_{m-a}$ . La température de l'air (température ambiante  $T_{am}$ ) est considérée comme étant constante.

### 3.3.1 Modes de transferts thermiques

Comme indiqué dans le paragraphe 1.3.3 du chapitre 1, le refroidissement de la pièce est modélisé par l'équation de la chaleur avec un terme source tenant compte de la chaleur dégagée lors de la cristallisation :

$$\frac{C_p(T, \alpha)}{v(P, T, \alpha)} \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla(-\lambda(T, \alpha) \cdot \nabla T) - \frac{\Delta H}{v(P, T, \alpha)} \frac{\partial \alpha}{\partial t} = 0 \quad (3.1)$$

Avec  $C_p(T, P, \alpha)$ ,  $\lambda(T, P, \alpha)$ ,  $v(T, P, \alpha)$  et  $\Delta H(T, P, \alpha)$  : les propriétés thermophysiques du polymère qui seront présentées dans ce qui suit.

Dans l'équation 3.1, le premier terme  $\left(\frac{C_p(T, \alpha)}{v(P, T, \alpha)} \frac{\partial T}{\partial t}\right)$  représente la variation d'énergie emmagasinée dans polymère [9], le deuxième terme  $(\nabla(-\lambda(T, \alpha) \cdot \nabla T))$  est la quantité de chaleur cédée par le polymère au moule par conduction [9] et le dernier terme  $\left(\frac{\Delta H}{v(P, T, \alpha)} \frac{\partial \alpha}{\partial t}\right)$  représente la source de chaleur due à la cristallisation lors du refroidissement de la pièce injectée.

Nous utilisons la loi de Nakamura [26] pour décrire l'évolution du taux de cristallinité ( $\alpha$ ), car elle tient compte de l'effet de la température et est valable quelle que soit la vitesse de refroidissement [27]. En effet, cette loi est bien adaptée à la mise en œuvre par injection, ce qui est conforté par plusieurs études antérieures [11], [1], [89], [13].

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = n\kappa(T)(1 - \alpha) \left( \ln \left( \frac{1}{1 - \alpha} \right) \right)^{\frac{n-1}{n}} \quad (3.2)$$

Où,  $n$  est le paramètre d'Avrami et  $\kappa(T)$  est la constante cinétique dont l'expression (cf. équation 3.3) est donnée par la théorie de cristallisation d'Hoffman-Lauritzen [16].

$$\kappa(T) = G_0 \cdot \left[ \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot N_0(T) \right]^{1/3} \cdot \exp \left( \frac{-U^*}{R \cdot (T - T_\infty)} \right) \cdot \exp \left( \frac{-K_g}{T_K \cdot (T_f(P) - T)} \right) \quad (3.3)$$

Avec  $N_0$  est le nombre de germes de cristallisation initiaux, décrit par la relation :

$$N_0(T) = \exp(0,156.(T_f^0(P) - T) + 15,1) \quad (3.4)$$

$U^*$  : énergie d'activation.

$R$  : constante universelle de gaz parfait.

$G_0$  : coefficient pré-exponentiel de la vitesse de germination.

$K_g$  : paramètre de nucléation relatif à l'énergie nécessaire pour la formation d'un germe de taille critique

$T_\infty = T_g - 30^\circ\text{C}$ ; température en deçà de laquelle aucun mouvement des chaînes macromoléculaires n'a lieu.

$T_g$  : température de transition vitreuse.

$T_m$  : température de fusion thermodynamique.

$\Delta H_c$  : chaleur latente de cristallisation mesurée par DSC.

Sauf mention contraire, les valeurs des paramètres intervenant dans l'équation 3.3 et l'équation 3.4 sont celles utilisées par Le Goff et al [12].

Etant donné que le contact entre le polymère et les parois du moule n'est pas parfait, il est nécessaire de prendre en compte la résistance thermique de contact (RTC) qui évolue au cours du refroidissement. Dans cette étude, la RTC est considérée comme constante avant le décollement entre la pièce et la paroi du moule [34] et ensuite calculée à partir de la valeur du retrait [12] selon l'expression suivante :

$$\begin{aligned} RTC &= 5 \times 10^{-4} (W/m^2.K) \text{ avant décollement} \\ RCT &= \frac{r(t)}{2.\lambda_{air}} (W/m^2.K) \text{ après décollement} \end{aligned} \quad (3.5)$$

où

$$r(t) = \sum \frac{1}{3} R_i^t \Delta y_i(T_i, p_i) \quad R_i^t = \frac{v_i^0 - v_i^t(T_i, p_i)}{v_i^0} \quad (3.6)$$

$v_i^0$  représente le volume spécifique à pression atmosphérique.

Avec  $v$ , le volume spécifique du polymère et  $L$  la dimension de la pièce. Après l'éjection, la pièce moulée est en contact avec l'air ambiant, le transfert de chaleur de la pièce se fait par convection. Nous ajoutons un terme de transfert thermique convectif dans l'équation de la chaleur (cf. équation 3.7).

$$\frac{C_p(T, \alpha)}{v(P, T, \alpha)} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla(-\lambda(T, \alpha) \cdot \nabla T) - \frac{\Delta H}{v(P, T, \alpha)} \cdot \frac{\partial \alpha}{\partial t} + Q_{convection} = 0 \quad (3.7)$$

Le transfert thermique dans le moule est modélisé par l'équation 3.8 [11] où  $\rho_m$  ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ),  $C_{pm}$  ( $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ ),  $\lambda_m$  ( $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ) sont respectivement la masse volumique, la chaleur spécifique et la conductivité du moule en acier :

$$\rho_m C_{pm} \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_m \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \quad (3.8)$$

Les valeurs des propriétés thermophysiques du moule utilisées sont les suivantes [8] :

$$\begin{aligned}\rho_m &= 7874(\text{kg}/\text{m}^3) \\ C_{Pm} &= 475(\text{J}/\text{kg}/\text{K}) \\ \lambda_m &= 45(\text{W}/\text{m}/\text{K})\end{aligned}$$

Le transfert de chaleur par convection au niveau des circuits de refroidissement (cf. figure 3.2) est décrit par l'équation 3.9 :

$$\lambda_m \left[ \frac{\partial T_m(t, y)}{\partial y} \right]_{y=e_p+e_m} = h_{fl} \cdot [T_{fl} - T_m(t, y = e_p + e_m)] \quad (3.9)$$

Une relation similaire est utilisée pour la convection naturelle entre le moule et l'air ambiant et entre la pièce et l'air ambiant après ouverture du moule. Les coefficients de convection naturelle  $h_{p-a}$  entre la pièce et l'air ambiant et  $h_{m-a}$  entre le moule et l'air ambiant sont respectivement de  $50\text{W}/(\text{m.K})$  et de  $80\text{ W}/(\text{m.K})$  [1] dans nos conditions expérimentales.

### Description de la thermo et piézo-dépendance des propriétés du polymère

Afin d'obtenir des simulations réalistes du refroidissement du polymère injecté, il est nécessaire de décrire correctement les évolutions du volume spécifique ( $v$ ), de la conductivité thermique ( $\lambda$ ) et de la chaleur spécifique ( $C_p$ ) en fonction de la pression et de la température. En se basant sur l'état de l'art présenté dans le chapitre 1, il est intéressant d'établir une expression générale de l'évolution des propriétés thermo-physiques en fonction de la température et de la pression. Une formulation qui s'impose est la loi des mélanges dont l'avantage est la prise en compte de l'évolution de la cinétique de cristallisation. L'évolution des propriétés de chaque phase peut être décrite par une fonction polynomiale qui dépend des deux variables  $T$  et  $p$ . Les coefficients de ces fonctions doivent être identifiés aux caractérisations effectuées dans la présente étude ou à celles rapportées dans littérature.

### Thermo et piézo-dépendance de la chaleur spécifique ( $C_p$ )

Afin de prendre en considération la piézo-dépendance de la conductivité, on propose la formulation donnée par l'équation 3.10.

$$\begin{aligned}C_p(T, p, \alpha) &= \alpha.C_{psc}(T, p) + (1 - \alpha).C_{pa}(T, p) \quad \text{J}/\text{kg.K} \\ \begin{cases} C_{pa}(T, p) = A(p) + B(p).T \\ C_{psc}(T, p) = C(p) + D(p).T \end{cases} & \quad (T \text{ en } ^\circ\text{C} \text{ et } p \text{ en MPa}) \\ \text{avec } \begin{cases} A(p) = a^{(0)} + a^{(1)}.p + a^{(2)}.p^2 + \dots \\ B(p) = b^{(0)} + b^{(1)}.p + b^{(2)}.p^2 + \dots \\ C(p) = c^{(0)} + c^{(1)}.p + c^{(2)}.p^2 + \dots \\ D(p) = d^{(0)} + d^{(1)}.p + d^{(2)}.p^2 + \dots \end{cases} & \quad (3.10)\end{aligned}$$

Le tableau 3.1 ci-dessous donne les coefficients de l'équation 3.10 relatifs à différentes références pour le polypropylène isotactique.

	$a^{(0)}$	$b^{(0)}$	$a^{(1)}$	$b^{(1)}$	$c^{(0)}$	$d^{(0)}$	$c^{(1)}$	$d^{(1)}$
Base de donnée [4, 5]	1938,46	4,62	-	-	1700,00	0,00	-	-
Brahmia [11]	1774,20	3,47	-	-	1329,20	8,36	-	-
LeGoff [12]	2124,00	3,10	-	-	1451,00	10,68	-	-
Mesure par DSC	2158,00	3,10	-	-	1791,00	5,64	-	-

TAB. 3.1 – Coefficients de la chaleur spécifique relatifs à différentes références pour du polypropylène isotactique

Les expressions données par ce tableau sont comparées aux mesures de  $C_p$  effectuées au laboratoire OPERP par DSC (cf. figure 3.3).

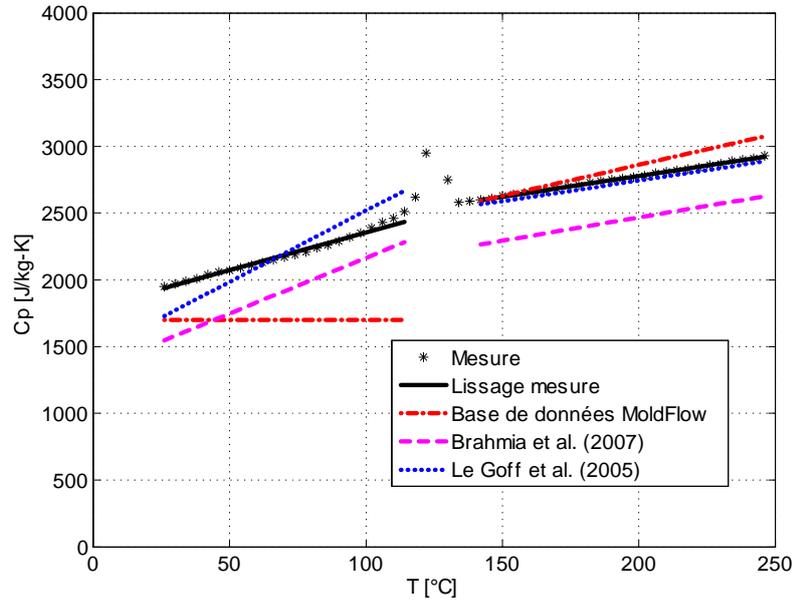


FIG. 3.3 – Comparaison des expressions du tableau 3.1 utilisées pour décrire la thermo-dépendance de la chaleur spécifique avec les mesures de DSC.

On remarque que l'expression utilisée par LeGoff et al [12], décrit correctement l'évolution de la chaleur spécifique mesurée dans le présent travail contrairement aux autres expressions.

### Thermo et piézo-dépendance de la conductivité thermique ( $\lambda$ )

Une loi des mélanges est également utilisée pour décrire l'évolution de la conductivité thermique [12] :

$$\begin{aligned}
 \lambda(T, p, \alpha) &= \alpha \cdot \lambda_{sc}(T, p) + (1 - \alpha) \cdot \lambda_a(T, p) \quad w/(m.K) \\
 \begin{cases} \lambda_a(T, p) = A(p) + B(p) \cdot T \\ \lambda_{sc}(T, p) = C(p) + D(p) \cdot T \end{cases} & \quad (T \text{ en } ^\circ\text{C} \text{ et } p \text{ en MPa}) \\
 \text{avec } \begin{cases} A(p) = a^{(0)} + a^{(1)} \cdot p + a^{(2)} \cdot p^2 + \dots \\ B(p) = b^{(0)} + b^{(1)} \cdot p + b^{(2)} \cdot p^2 + \dots \\ C(p) = c^{(0)} + c^{(1)} \cdot p + c^{(2)} \cdot p^2 + \dots \\ D(p) = d^{(0)} + d^{(1)} \cdot p + d^{(2)} \cdot p^2 + \dots \end{cases} & \quad (3.11)
 \end{aligned}$$

Les coefficients de quelques caractérisations de la littérature sont rapportés dans le tableau 3.2.

	$a^{(0)}$	$b^{(0)}$	$a^{(1)}$	$b^{(1)}$	$c^{(0)}$	$d^{(0)}$	$c^{(1)}$	$d^{(1)}$
Base de données	0,170	0	-	-	0,220	0	-	-
MoldFlow [4], [5]								
Brahmia [11]	0,146	$1,07 \times 10^{-4}$	-	-	0,186	$1,38 \times 10^{-4}$	-	-
Le Goff [12]	0,189	$-6,25 \times 10^{-5}$	-	-	0,310	$-4,94 \times 10^{-4}$	-	-
Dawson [66]	0,147	$2,49 \times 10^{-4}$	$5,03 \times 10^{-4}$	$1,76 \times 10^{-7}$	0,231	$1,13 \times 10^{-4}$	$6,18 \times 10^{-4}$	$4,11 \times 10^{-7}$
Mesure Operp	-	-	-	-	0,225	$1,47 \times 10^{-4}$	-	-

TAB. 3.2 – Coefficients de la conductivité thermique relatifs à différentes références pour le polypropylène isotactique

Les valeurs issues des différentes sources sont tracées dans la figure 3.4.

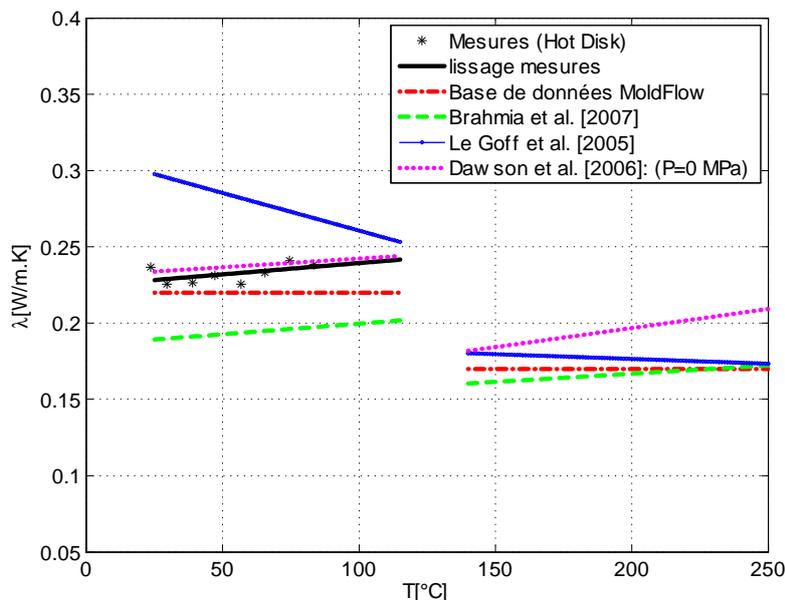


FIG. 3.4 – Thermo-dépendance de la conductivité d'un polypropylène isotactique : comparaison des expressions données dans le tableau 3.2

La comparaison entre les différentes expressions montre l'existence d'un écart important entre les diverses descriptions de la thermo-dépendance de la conductivité notamment celle de la phase solide.

### Thermo et piézo-dépendance du volume spécifique ( $v$ )

La thermo et piézo-dépendance du volume spécifique d'un polymère est habituellement décrite par le diagramme  $p$  $v$  $T$ . La formulation proposée peut être utilisée également pour décrire la description de thermo et piézo-dépendance du volume spé-

cifique.

$$\begin{aligned}
 v(T, p, \alpha) &= \alpha.v_{sc}(T, p) + (1 - \alpha).v_a(T, p) \quad \text{cm}^3/\text{g} \\
 \begin{cases} v_a(T, p) = A(p) + B(p).T \\ v_{sc}(T, p) = C(p) + D(p).T \end{cases} & \quad (T \text{ en } ^\circ\text{C} \text{ et } p \text{ en MPa}) \\
 \text{avec } \begin{cases} A(p) = a^{(0)} + a^{(1)}.p + a^{(2)}.p^2 + \dots \\ B(p) = b^{(0)} + b^{(1)}.p + b^{(2)}.p^2 + \dots \\ C(p) = c^{(0)} + c^{(1)}.p + c^{(2)}.p^2 + \dots \\ D(p) = d^{(0)} + d^{(1)}.p + d^{(2)}.p^2 + \dots \end{cases} & \quad (3.12)
 \end{aligned}$$

Nous avons lissé le diagramme pvT de la base de données du logiciel Moldflow et trouvé les coefficients de l'équation 3.12 présentés dans le tableau 3.3.

	$a^{(0)}$	$b^{(0)}$	$a^{(1)}$	$b^{(1)}$	$c^{(0)}$	$d^{(0)}$	$c^{(1)}$	$d^{(1)}$
Coefficients du lissage	1,114	$8,30 \times 10^{-4}$	$-3,01 \times 10^{-4}$	$-5,45 \times 10^{-6}$	1,067	$3,9 \times 10^{-4}$	$-2,24 \times 10^{-4}$	$-1,40 \times 10^{-6}$

TAB. 3.3 – Coefficients de la loi des mélanges décrivant l'évolution du pvT du polypropylène ensemencé (PP9642)

La figure 3.5 compare le diagramme pvT du polypropylène PPC9642 obtenu dans la base de données du logiciel Moldflow avec le diagramme pvT lissé en utilisant la loi de mélange.

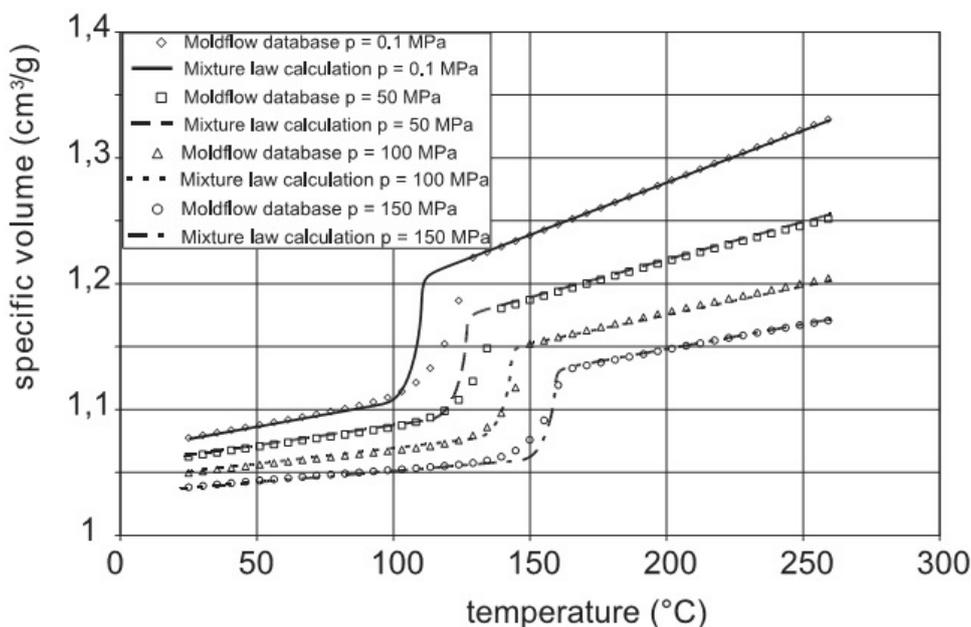


FIG. 3.5 – Diagramme pvT du polypropylène ensemencé (PP9642)

La figure 3.5 montre un bon accord entre les valeurs du volume spécifique mesurées et les courbes de lissage. Le taux de cristallisation est pris en compte dans la loi de mélange (équation 3.12) ce qui permet d'améliorer la description de l'évolution du volume spécifique habituellement donnée par la loi de Tait à 2 domaines [75].

### Piézo-dépendance de la température de fusion thermodynamique

L'évolution de la température de fusion thermodynamique en fonction de la pression peut être décrite par une expression polynomiale [28], [17], [69], [30] (équation 3.13).

$$T_f^0(p) = T_f^{0^{Patm}} + a_1 \cdot p + a_2 \cdot p^2 \quad (3.13)$$

Avec :  $T_f^{0^{Patm}}$  la température de fusion de la matière à pression atmosphérique. L'influence de la pression sur la cinétique de cristallisation est prise en compte par l'expression de la température de fusion thermodynamique. Une expression similaire peut être également utilisée pour décrire l'évolution de la température de transition vitreuse  $T_g$ .

### Les paramètres de mise en œuvre

Les paramètres de réglage (cf. tableau 3.4) de la presse à injection introduits pour décrire les conditions initiales et les conditions du calcul du cycle d'injection.

Paramètres	Symbole	Valeur	Unités
Température du moule	$T_m$	50	°C
Température d'injection	$T_{inj}$	260	°C
Pression de maintien	$P_m$	<i>Variable (de 0.1 à 70)</i>	MPa
Temps de maintien	$t_m$	55	s
Temps de refroidissement	$t_{ref}$	25	s
Vitesse de la vis/presse	$v_{inj}$	40	mm/s

TAB. 3.4 – Exemple de paramètres d'injection nécessaires pour effectuer une simulation

### Prise en compte de la pression de maintien

La pression mesurée durant le cycle d'injection est une donnée d'entrée dans le logiciel de simulation. Cependant ce paramètre évolue au cours du temps (cf. figure 3.6).

Pour faciliter la prise en compte de la pression dans le programme, nous proposons de lisser les courbes expérimentales par la fonction exprimée par l'équation 3.14.

$$p(t) = p_1 + p_2 \left( 1 - \frac{1}{1 + e^{-F_r \times (t - F_t)}} \right) \times \left( 1 + \frac{t^2}{A} \right)^{-1} \quad (3.14)$$

La forme de l'équation 3.14 a été choisie parce qu'on constate que l'allure de la courbe de pression expérimentale est semblable à celle d'une sigmoïde.

Pour chaque expérience, l'évolution de la pression de maintien fait l'objet d'une identification des paramètres  $F_r$ ,  $F_t$ ,  $A$ ,  $p_1$  et  $p_2$  à l'aide d'un programme développé en langage Matlab.

La figure 3.7 montre un bon accord entre les pressions mesurées et les pressions obtenues à l'aide de la fonction proposée (équation 3.14).

## 3.4 Résolution numérique des équations régissant le refroidissement du polymère injecté

Dans cette partie nous présentons l'outil numérique développé pour simuler le refroidissement de la pièce moulée par injection. Cet outil, écrit dans le langage

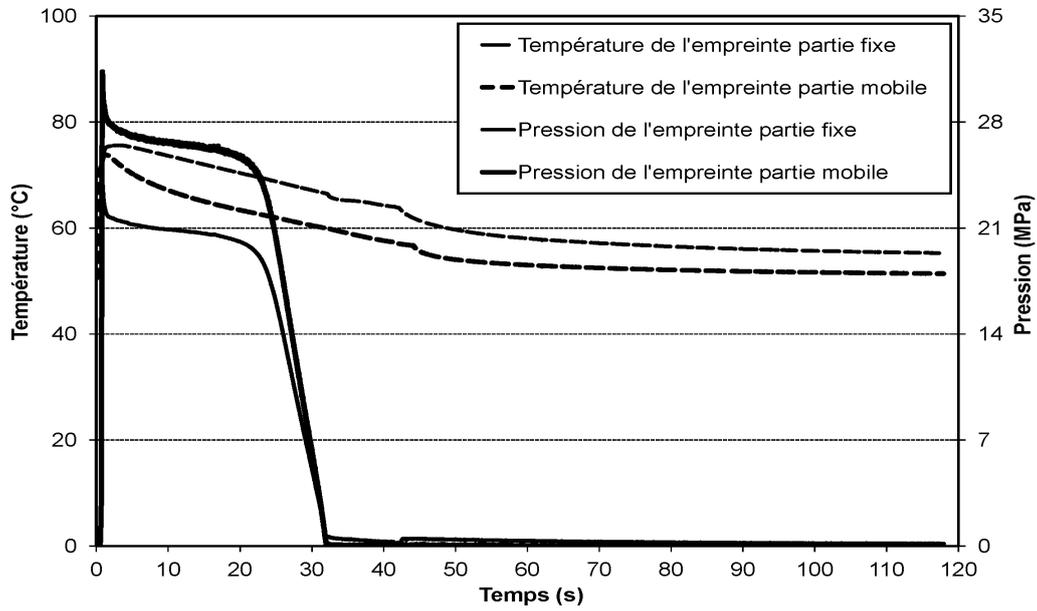


FIG. 3.6 – Signaux acquis par les capteurs P-T

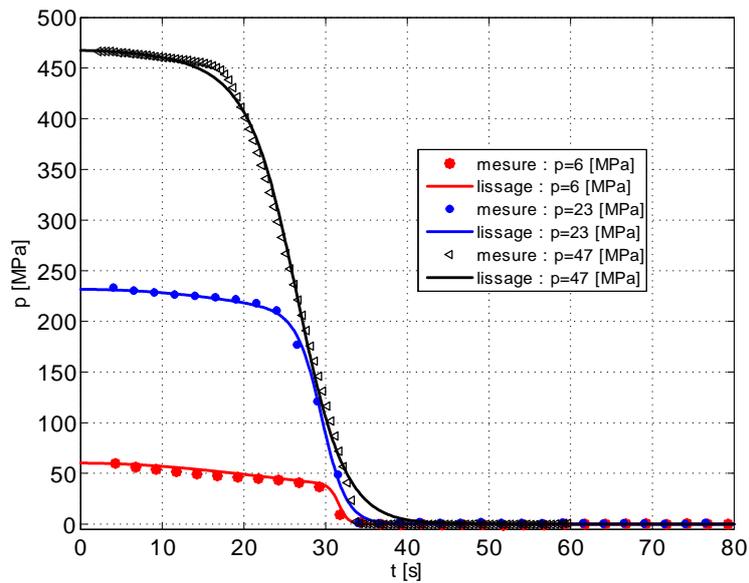


FIG. 3.7 – Evolution de la pression de maintien lissée.

Matlab, fait appel au logiciel COMSOL Multiphysics [90] pour faire le calcul par la méthode des éléments finis.

### 3.4.1 Programme de calcul

Le programme de calcul comprend plusieurs sous-programmes qui interagissent selon l'organigramme décrit dans la figure 3.8.

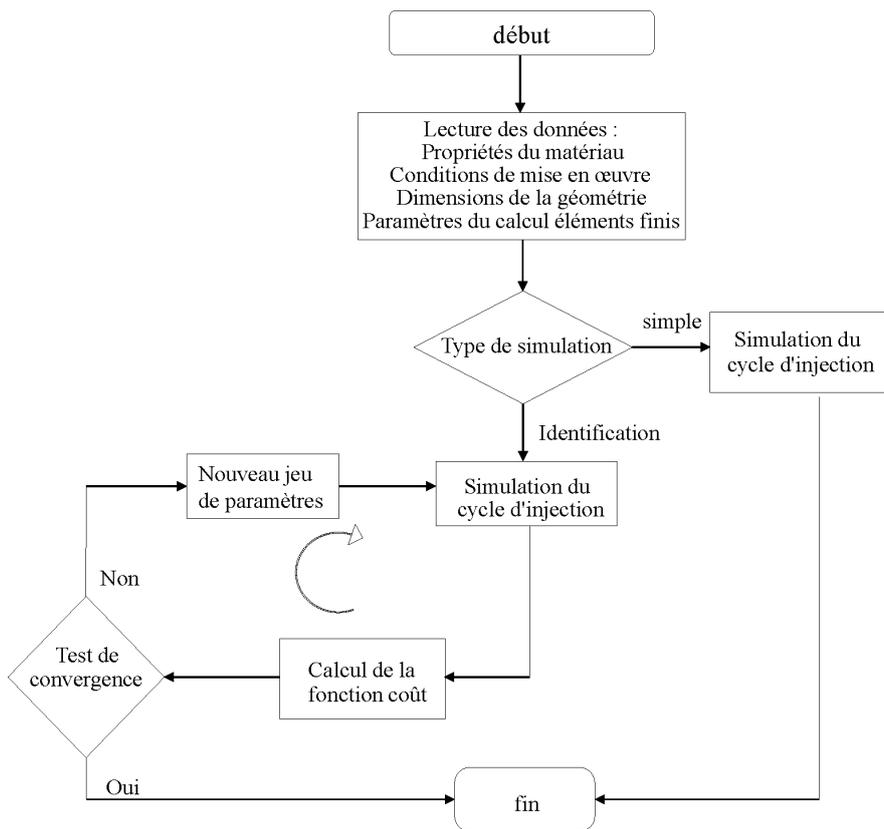


FIG. 3.8 – Organigramme du programme de simulation développé.

Dans les sections qui suivent, nous présentons la validation de l'outil développé. Nous exploitons par la suite les capacités qu'offre cet outil de calcul dans l'analyse de la sensibilité du refroidissement de la pièce aux différents paramètres de mise en œuvre dans un premier temps et les propriétés du matériau injecté dans un second temps.

### 3.4.2 Validation des modèles

Afin de valider le programme développé et les modèles utilisés, on propose dans ce qui suit de tester les capacités de cet outil à rendre compte de l'évolution de la température mesurée expérimentalement au cœur de la pièce moulée.

### Simulation du refroidissement d'un polymère amorphe (PS)

La première étude consiste à comparer la simulation du refroidissement d'une pièce moulée en polymère amorphe (polystyrène PS) avec les mesures effectuées dans le cadre de la thèse de Y. Farouq (2002-2006) [1]. Les géométries et les conditions aux limites de la pièce moulée et du moule sont similaires à celles décrites dans la présente étude. Le but est de valider, dans un premier temps, le modèle de transfert thermique en l'absence de cristallisation à l'aide d'un polymère dont les propriétés sont connues avec précisions et dont les paramètres de moulage sont voisins de ceux du polypropylène.

La superposition de la courbe de température simulée et mesurée au cœur de la pièce est donnée par la figure 3.9.

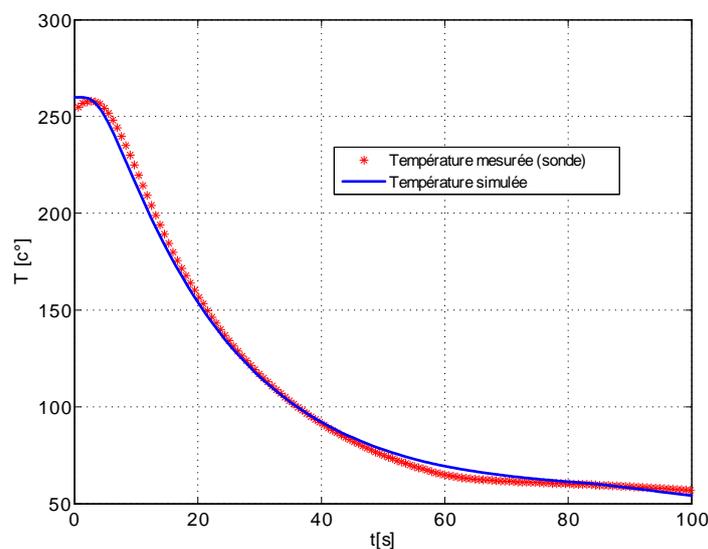


FIG. 3.9 – Evolution de la température mesurée et simulée au cœur de la pièce injectée en PS.

On remarque un bon accord entre l'évolution de la température simulée et la température mesurée. Ces résultats montrent la capacité du programme à prédire le refroidissement d'un polymère amorphe.

### Simulation du refroidissement d'un polymère semi-cristallin

Afin d'analyser l'effet de la prise en compte du terme de cristallisation, deux simulations avec et sans ce terme ont été effectuées. Les courbes de température obtenues sont données par la figure 3.10.

La prise en compte du terme de cristallisation permet de reproduire le plateau de température observé dans les mesures expérimentales (cf. chapitre 2). Cela confirme la pertinence du modèle choisi pour décrire qualitativement le refroidissement de la pièce.

### Conclusion

Les résultats présentés montrent la capacité de l'outil de calcul à simuler le comportement thermique d'une pièce en polymère pendant l'injection y compris après

éjection. Nous pouvons prendre en compte les phénomènes importants pendant l'injection comme la cristallisation du polymère semi-cristallin en vue de reproduire les phénomènes physiques prépondérant mis en jeu.

### 3.4.3 Influence de la résistance thermique de contact (RTC)

Comme cela a été souligné dans l'étude bibliographique, la résistance thermique de contact (RTC) est un paramètre important à prendre en considération pour obtenir une meilleure prédiction du refroidissement du polymère moulé. Afin d'analyser quantitativement son influence sur l'évolution du refroidissement de la pièce moulée, plusieurs simulations ont été réalisées au cœur et près de la peau de la pièce moulée et ce pour trois valeurs de RTC. Les résultats obtenus sont donnés par la figure 3.11.

On remarque globalement que l'influence de la RTC sur l'évolution de la température est plus faible au cœur qu'en peau. Cela rejoint les conclusions de la littérature [12]. Ces simulations montrent, comme on pouvait s'y attendre, qu'une augmentation de la valeur de la RTC entraîne un retard de refroidissement. On remarque, par ailleurs, que la variation de la RTC n'a quasiment pas d'influence sur le niveau du plateau de cristallisation. Ces résultats sont particulièrement importants pour les résultats qui seront présentés dans le chapitre 4.

## 3.5 Détection des paramètres influents

Les données bibliographiques sur l'influence de la pression sur l'évolution des propriétés thermo-physiques du polypropylène ont été présentées dans le premier chapitre (cf. chapitre 1-tableau 1.7). Elles nous ont permis de déceler les paramètres piézo-dépendants susceptibles d'influencer le refroidissement et de déterminer les ordres de grandeurs de la piézo-dépendance dans des conditions de moulage par injection. Nos résultats expérimentaux montrent également une dépendance à la pression du refroidissement de la pièce moulée. Dans cette partie, on étudie l'influence de cette variation des paramètres sur l'évolution de la température mesurée au cœur des pièces moulées. La procédure adoptée consiste à faire une étude de sensibilité de l'évolution de la température au cœur de la pièce en fonction de la variation des propriétés selon la pression. En effet, la température présente une faible sensibilité par rapport aux conditions aux limites. De plus, la cinétique de cristallisation a un effet direct sur la forme de la courbe de température (apparition d'un plateau quasi-horizontale lié à la chaleur latente de cristallisation).

Le tableau 3.5 résume les différents paramètres étudiés ainsi que les variations choisies. Ces variations correspondent globalement aux ordres de grandeur des variations rapportées dans la littérature. En effet, la conductivité thermique augmente de 15% quand la pression varie de 0,1MPa à 66MPa [66]; la chaleur spécifique diminue de 5% quand la pression passe de 0,1MPa à 66MPa [71].

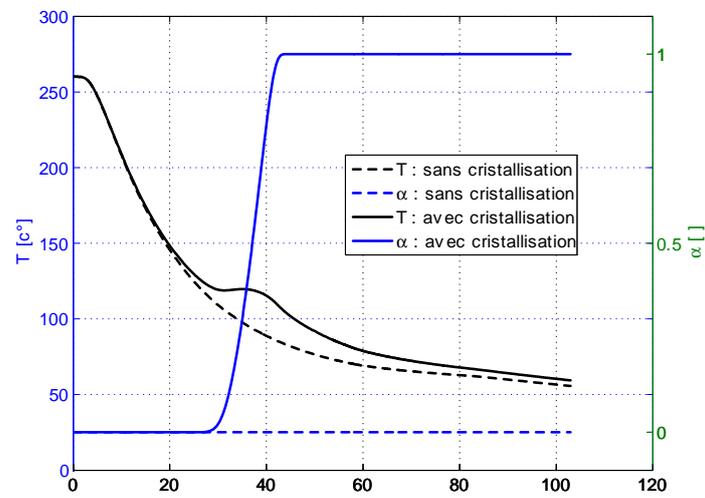


FIG. 3.10 – Mise en évidence du plateau de cristallisation à l'aide de l'outil de simulation développé

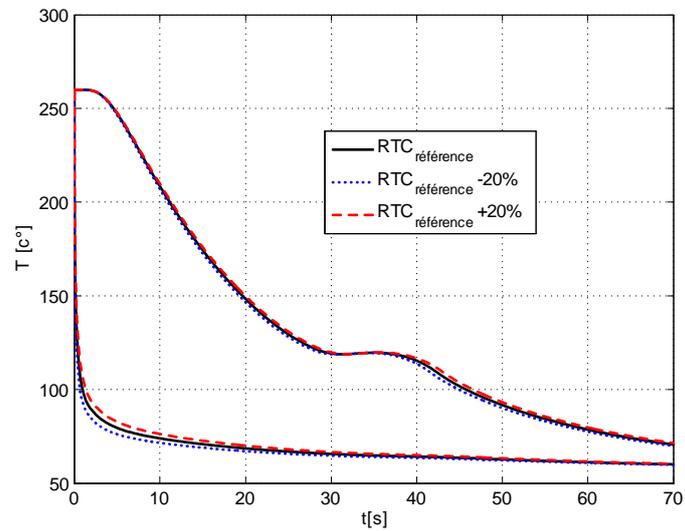


FIG. 3.11 – Courbes de température au cœur et près de la peau de la pièce injectée obtenues pour trois valeurs de RTC (la RTC de référence est prise égale à  $5 \times 10^{-4} \text{ W}/(\text{K} \cdot \text{m}^2)$ ).

		Variations testées		Variation de la pression	
Propriété de matériau	$C_p$	10%, 20%	-10%, -20%	20-70MPa [71]	
	$\lambda$	10%, 20%	-10%, -20%		[66]
	$\Delta H$	10%, 20%	-10%, -20%		
Cristallisation	$T_f$	+ 10°C	- 10°C	$T^0_f=210^\circ\text{C}$ [30]	
	$T_g$	+ 10°C	- 10°C	$T^0_g=0^\circ\text{C}$	

TAB. 3.5 – Paramètres utilisés pour l'étude de sensibilité

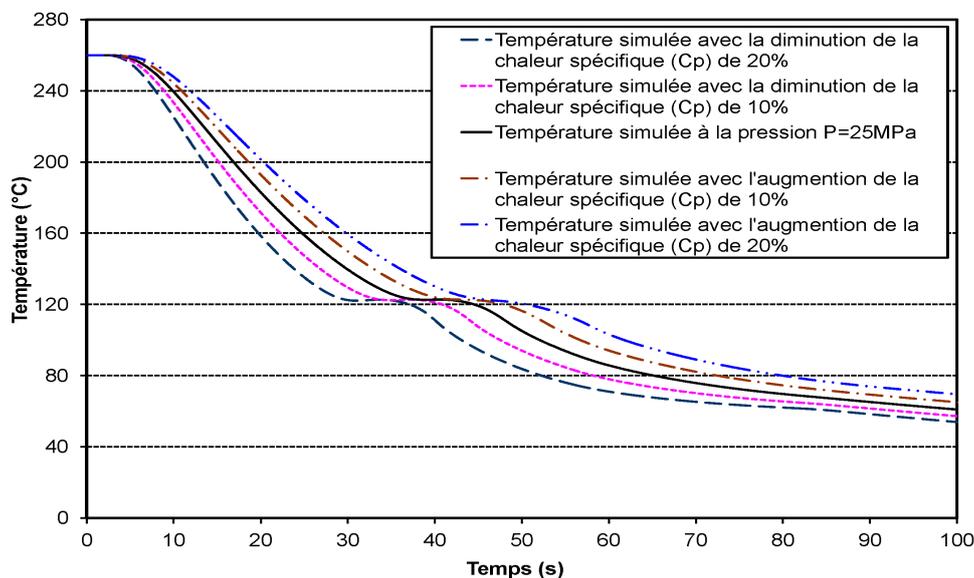
Dans un premier temps nous étudions la sensibilité des propriétés thermo-physico-chimiques du matériau puis dans un second temps les paramètres décrivant la cinétique de cristallisation. Les différentes études de sensibilité peuvent être conduites à différentes températures de mise en œuvre.

### 3.5.1 Etude de l'influence des propriétés du matériau sur le refroidissement de la pièce injectée

La sensibilité de la température au cœur de la pièce par rapport aux propriétés du matériau telles que la capacité calorifique ( $C_p$ ), la conductivité thermique ( $\lambda$ ), l'enthalpie de fusion ( $\Delta H$ ) est présentée dans les paragraphes qui suivent.

#### Influence de la piézo-dépendance de la chaleur spécifique ( $C_p$ )

Différentes simulations ont été réalisées avec les variations de la chaleur spécifique  $C_p$  définies dans le tableau 3.5. Les résultats obtenus (cf. figure 3.12) montrent que la variation de  $C_p$  a une incidence sur le décalage horizontal de la courbe de température mais pas sur le niveau du plateau de cristallisation.

FIG. 3.12 – Evolution de la température simulée au cœur de la pièce en fonction de la chaleur spécifique ( $C_p$ )

Ce décalage peut être quantifié par le temps  $t_p$  qui représente l'instant où la vitesse de refroidissement de la pièce s'annule (au centre du plateau de cristallisation) (cf.

figure 3.13).

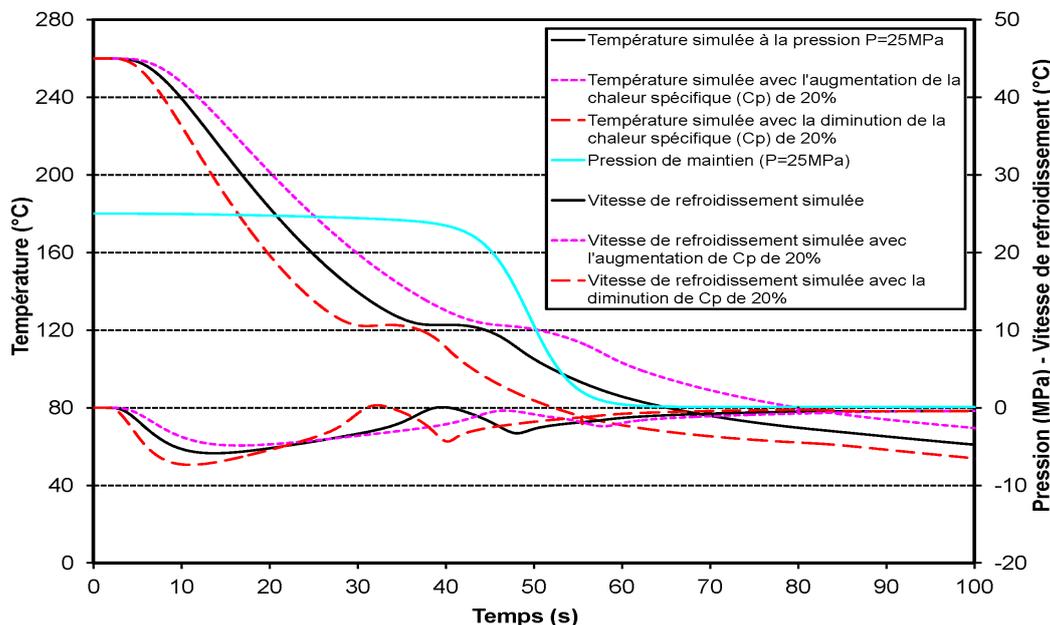


FIG. 3.13 – Evolution de la température simulée au cœur de la pièce en fonction la chaleur spécifique

Les courbes obtenues montrent que plus grande est la chaleur spécifique ( $C_p$ ), plus lent sera le refroidissement de la pièce injectée. En effet, cela correspondant à une diminution de la diffusivité. Le temps correspondant au centre du plateau de cristallisation ( $t_p$ ) est de 33s pour la simulation où  $C_p$  a été réduite de 20% tandis que l'augmentation de  $C_p$  de 20% porte la valeur de ( $t_p$ ) à 47,1s. Le retard constaté est de 14,1s soit un écart de 42,7%.

Les courbes obtenues (cf. figure 3.12) montrent également que l'augmentation de la chaleur spécifique ( $C_p$ ) engendre une diminution de la longueur du plateau de cristallisation.

### Influence de la piézo-dépendance de la conductivité thermique ( $\lambda$ )

L'étude de la sensibilité par rapport à la conductivité thermique ( $\lambda$ ) montre une influence inverse en comparaison à celle de la chaleur spécifique ( $C_p$ ). L'augmentation de la conductivité thermique ( $\lambda$ ) de -20% à +20% augmente la diffusivité ce qui accélère le refroidissement de la pièce injectée (cf. figure 3.14 et figure 3.15).

La valeur  $t_p$  passe de 47,8s à 33,7s lorsque la conductivité thermique augmente de  $\lambda-20\%$  à  $\lambda+20\%$ . L'écart constaté ( $\sim 41,8\%$ ) est quasiment identique à celui obtenu dans le cas de  $C_p$ .

Tous les constats concernant l'influence de  $C_p$  et  $\lambda$  sont prévisibles à partir de l'équation de la chaleur (cf. équation 3.7). En effet, le premier terme de cette équation représente l'énergie interne emmagasinée dans le polymère et le second terme, l'énergie cédée par le polymère par conduction au cours de son refroidissement. On remarque, par ailleurs, que la variation  $\lambda$ , comme celle de  $C_p$ , n'a pas d'influence notable sur le niveau du plateau de cristallisation.

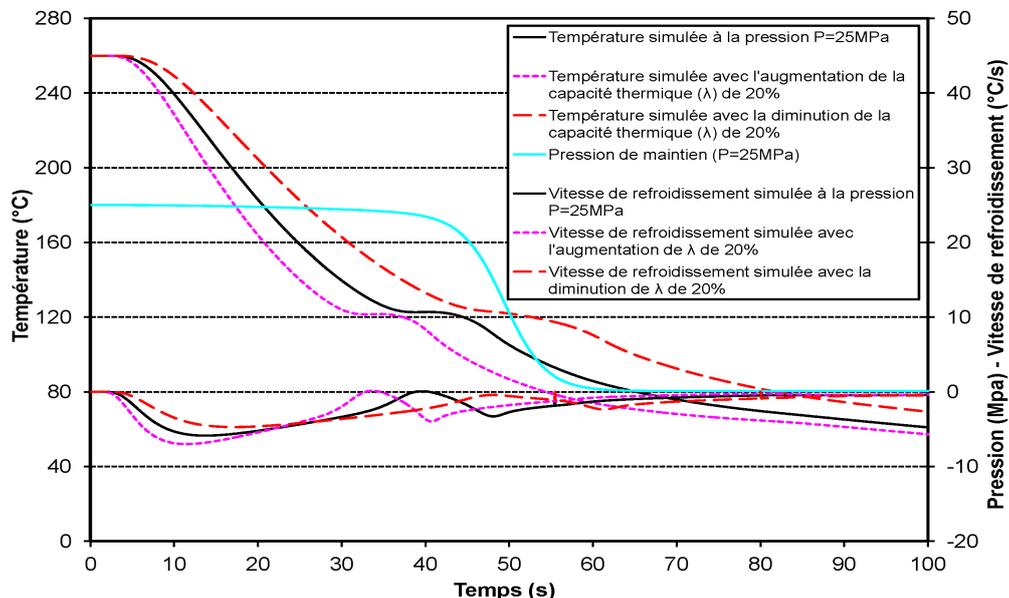


FIG. 3.14 – Evolution de la température simulée au cœur de la pièce en variant la conductivité thermique ( $\lambda$ )

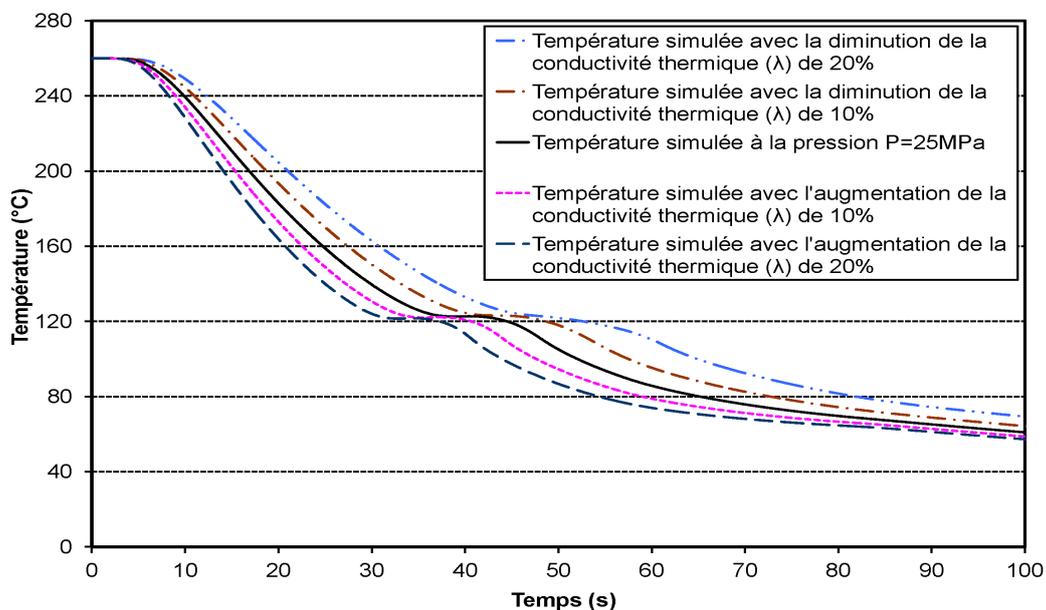


FIG. 3.15 – Evolution de la température simulée au cœur de la pièce en fonction de la conductivité thermique ( $\lambda$ )

### Influence de la piézo-dépendance de la l'enthalpie de cristallisation ( $\Delta H$ )

L'enthalpie de cristallisation ( $\Delta H$ ) dégagée lors de la cristallisation retarde le refroidissement de la pièce injectée et explique l'apparition du plateau de cristallisation. Les résultats obtenus après augmentation et réduction de  $\Delta H$  de 20% par rapport à une valeur de référence sont donnés par la figure 3.16.

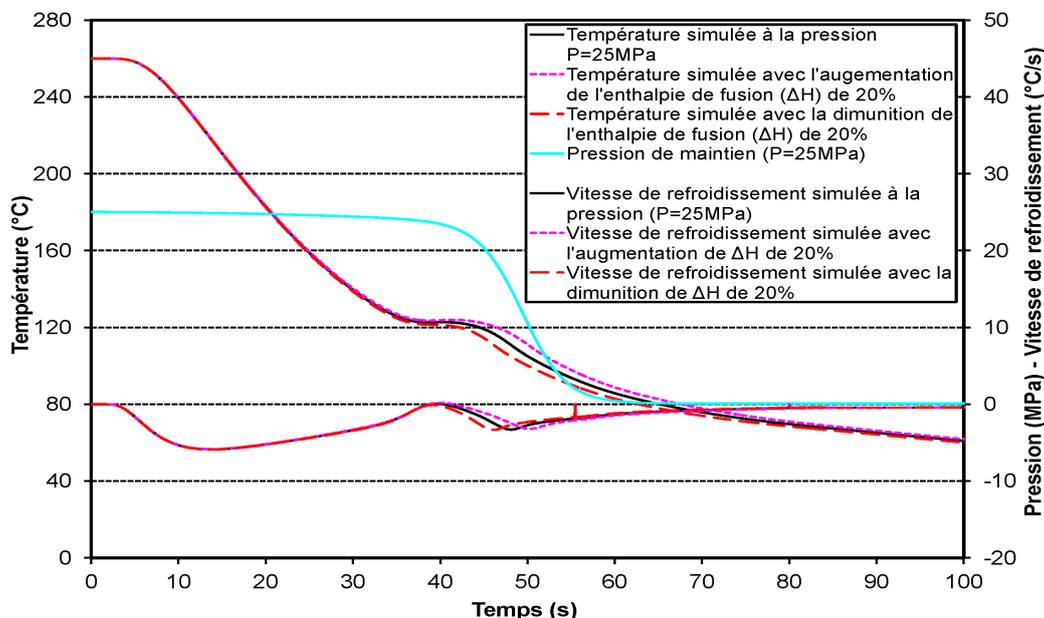


FIG. 3.16 – Evolution de la température et de la vitesse de refroidissement simulés au cœur de la pièce pour différentes valeurs d'enthalpie de cristallisation ( $\Delta H$ )

On remarque qu'une augmentation de  $\Delta H$  induit un retard du refroidissement qui s'estompe au bout d'un certain temps de refroidissement ( $\sim 30$  s). La longueur du plateau de cristallisation est influencée aussi par le changement de  $\Delta H$ . Le niveau du plateau (la température du plateau de cristallisation) reste, quant à lui, faiblement sensible à cette variation.

### Température de fusion thermodynamique ( $T_f$ )

En faisant varier la température de fusion thermodynamique de  $10^\circ\text{C}$  autour d'une valeur de référence ( $210^\circ\text{C}$ ) [30], on remarque une évolution notable de la température au cœur de la pièce (cf. figure 3.17).

La température de fusion thermodynamique ( $T_f$ ) a une grande influence sur le plateau de cristallisation et son augmentation induit un décalage de la température de cristallisation ( $T_c$ ) vers les hautes températures. Ceci donne lieu à une apparition précoce du temps du plateau. La température du plateau de cristallisation ( $T_c$ ) augmente de  $28,65^\circ\text{C}$  (de  $107,76^\circ\text{C}$  à  $136,41^\circ\text{C}$ ); soit une variation de 26,6% quand  $T_f$  augmente de  $20^\circ\text{C}$  (de  $T_f - 10^\circ\text{C}$  à  $T_f + 10^\circ\text{C}$ ). Cette augmentation de  $T_f$  accélère la cristallisation de la pièce et donc, raccourci le temps d'apparition du plateau de cristallisation ( $t_p$ ) de 10,2s (de 45,7s à 35,5s soit 28,73%) (cf. figure 3.17).

On remarque également que l'amplitude de variation du niveau du plateau de cristallisation ( $T_c$ ) est quasiment identique et proportionnelle à celle de ( $T_f$ ). On

constate, par ailleurs, qu'une augmentation de ( $T_f$ ) donne lieu à une accélération du refroidissement de la pièce.

Pour la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), la variation de  $10^\circ\text{C}$  autour de sa valeur référence ( $0^\circ\text{C}$ ) influence le plateau de cristallisation de la pièce moulée (cf. figure 3.18).

L'accroissement de la température de transition vitreuse engendre une diminution de la température du plateau de cristallisation. La grandeur de cette influence est plus faible que celle de la température de fusion thermodynamique. Elle est de l'ordre de  $5,1^\circ\text{C}$  (de  $124,98^\circ\text{C}$  à  $119,88^\circ\text{C}$ ) soit une augmentation de  $T_c$  de 4,25%. Le temps d'apparition du plateau de cristallisation est prolongé de 7,1s (de 34,43s à 41,74s soit 21,23%).

### Conclusion partielle

Le tableau 3.6 résume les résultats de l'étude de sensibilité. Il donne l'influence de la variation des propriétés du polypropylène étudié sur la température du plateau de cristallisation ( $T_c$ ), le temps d'apparition du plateau ( $t_p$ ), la largeur du plateau et la forme du plateau de cristallisation.

Propriétés de matériau	$T_c$	$t_p$	Largeur du plateau	Forme du plateau
$C_p$ (-20% +20%)	négligeable	oui (14,10s $\sim 42,70\%$ ) $t_p$ augmente	négligeable	négligeable
$\lambda$ (-20% +20%)	négligeable	oui (14,10s $\sim 41,80\%$ ) $t_p$ diminue	négligeable	négligeable
$\Delta H$ (-20% +20%)	faible ( $2,40^\circ\text{C}$ $\sim 1,90\%$ ) $T_c$ augmente	faible (0,60s $\sim 1,52\%$ ) $t_p$ augmente	largeur augmente	forme plus marquée
$T_f$ ( $-10^\circ\text{C}$ + $10^\circ\text{C}$ )	oui ( $28,65^\circ\text{C}$ $\sim 26,60\%$ ) $T_c$ augmente	oui (10,20s $\sim 28,73\%$ ) $t_p$ diminue	largeur diminue	forme plus marquée
$T_g$ ( $-10^\circ\text{C}$ + $10^\circ\text{C}$ )	faible ( $5,10^\circ\text{C}$ $\sim 4,25\%$ ) $T_c$ diminue	oui (7,31s $\sim 21,23\%$ ) $t_p$ augmente	négligeable	négligeable
RTC (-20% +20%)	négligeable	négligeable	négligeable	négligeable

TAB. 3.6 – Sensibilité des propriétés de matériau

Tout d'abord, on remarque que le temps correspondant à l'apparition du plateau de cristallisation et sa forme sont sensibles à tous les paramètres étudiés. Les résultats montrent que le niveau du plateau de cristallisation dépend, quant à lui, des paramètres de la cinétique de cristallisation :  $T_f$  et  $T_g$ . Les simulations confirment que la conductivité thermique et la chaleur spécifique ont une grande influence sur la prédiction du refroidissement de la pièce. Par ailleurs, ces deux propriétés n'ont pas d'influence notable sur la température du plateau de cristallisation de la pièce injectée.

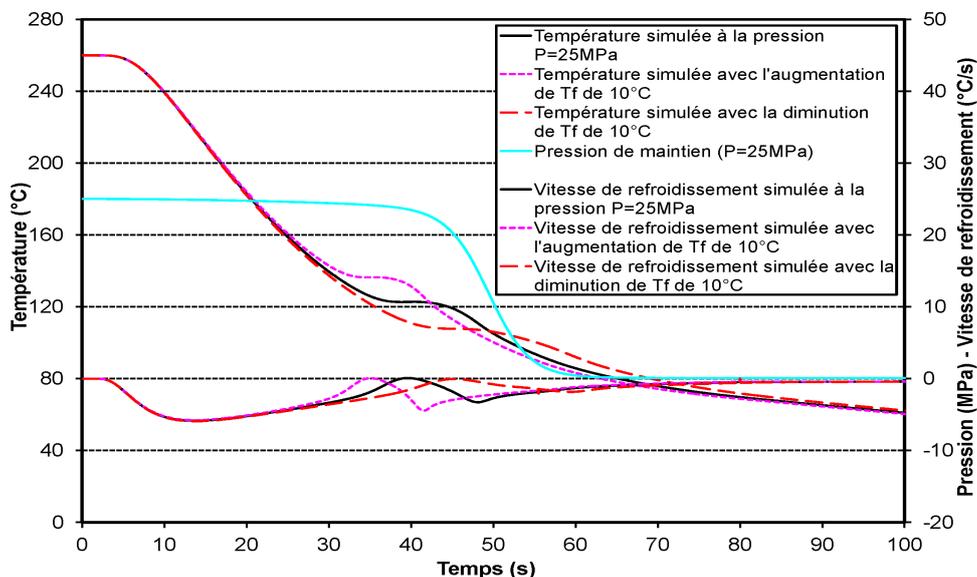


FIG. 3.17 – Evolution de la température simulée au cœur de la pièce pour différentes valeurs de la température de fusion thermodynamique

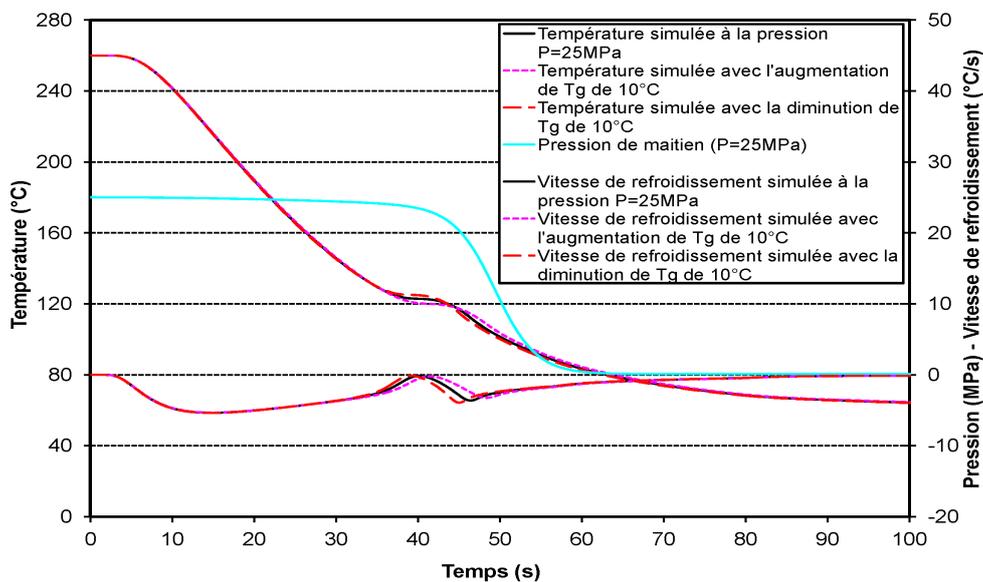


FIG. 3.18 – Evolution de la température simulée au cœur de la pièce pour différentes valeurs de la température de transition vitreuse

Les influences des propriétés du matériau sur le refroidissement de la pièce injectée (la courbe de température mesurée au cœur de la pièce moulée) sont illustrées clairement dans le tableau 3.7.

Propriétés de matériau	Tendance de la courbe $T(t)$		Niveau du plateau de cristallisation	Evolution des propriétés
	Avant le début du plateau de cristallisation	Après le début du plateau de cristallisation		
$T_f$	-	$\leftarrow \uparrow$	$\sim 28,6^\circ\text{C}$	$-10^\circ\text{C} \rightarrow +10^\circ\text{C}$
$T_g$	-	$\downarrow \rightarrow$	$\sim 5,1^\circ\text{C}$	$-10^\circ\text{C} \rightarrow +10^\circ\text{C}$
$\Delta H$	-	$\rightarrow$	-	$-20\% \rightarrow +20\%$
$\lambda$	$\leftarrow$	$\leftarrow$	-	$-20\% \rightarrow +20\%$
$C_p$	$\rightarrow$	$\rightarrow$	-	$-20\% \rightarrow +20\%$
RTC	$\rightarrow$	$\rightarrow$	-	$-20\% \rightarrow +20\%$

TAB. 3.7 – Influence l'augmentation des propriétés du matériau sur la courbe de refroidissement de la pièce injectée

Ces résultats nous permettent de distinguer les influence des propriétés de matériau sur la courbe de refroidissement de la pièce moulée. Il s'agit d'un décalage verticale du plateau de cristallisation lors de la variation de la température de fusion thermodynamique et la température de transition vitreuse. Les autres propriétés de matériau comme la conductivité thermique, la capacité thermique, l'enthalpie de cristallisation engendrent une translation horizontale de la courbe de température mesurée au cœur de la pièce injectée. Cette translation horizontale correspond à un retard ou un accélération du refroidissement de la pièce lors de son moulage.

Toutes ces simulations permettent de comprendre quelles sont les conséquences de l'évolution de chaque propriété et de mettre en évidence les paramètres influents à prendre en compte dans la simulation du refroidissement du polymère injecté. Cela permet d'envisager de faire le lien avec la piézo-dépendance de la courbe de température mesurée au cœur de la pièce mise en évidence dans la partie expérimentale (cf. chapitre 2). L'objectif du dernier chapitre est d'identifier la piézo-dépendance des paramètres étudiés et de montrer son influence. La première identification qu'on réalise est l'identification de la température de fusion thermodynamique  $T_f$  et la température de transition vitreuse  $T_g$  car ce sont les seuls paramètres qui influencent le niveau de température du plateau de cristallisation. Les identifications suivantes concernent les autres propriétés comme la conductivité thermique et le temps de maintien.

### 3.6 Conclusion

Ce chapitre concerne la modélisation du refroidissement de la pièce injectée depuis la fin de remplissage jusqu'à son refroidissement total à la température ambiante. Le modèle utilisé est basé sur l'équation de la chaleur avec un terme source qui rend compte de la chaleur dégagée lors de la cristallisation. Ainsi, les phénomènes importants durant l'injection ont été pris en compte dans le programme pour approcher

---

les conditions d'injection réelles et obtenir des prédictions réalistes. L'outil développé en langage Matlab et faisant appel au Code Comsol Multiphysics permet d'accéder à l'évolution de la température de la pièce injectée. Après avoir validé le résultat de calcul sur un matériau polymère amorphe, plusieurs études de sensibilité ont été effectuées. Les résultats de ces études sont rassemblés dans tableau 3.6. Ces résultats seront très utiles pour comprendre l'effet d'une éventuelle piézo-dependence de ces paramètres sur le refroidissement de la pièce injectée. Ils serviront également comme base pour les calculs d'identification qui font l'objet du chapitre suivant.



# Chapitre 4

## Exploitations des résultats : Confrontation Calculs–Mesures

### Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>119</b>
<b>4.2</b>	<b>Piézo-dépendance de la cinétique de cristallisation</b>	<b>120</b>
4.2.1	La piézo-dépendance expérimentale du plateau de cristallisation	120
4.2.2	Modélisation de la piézo-dépendance du plateau de cristallisation	121
4.2.3	Identification des températures de fusion thermodynamique ( $T_f$ ) et de transition vitreuse ( $T_g$ )	121
<b>4.3</b>	<b>Description de la piézo-dépendance des propriétés thermophysiques</b>	<b>124</b>
4.3.1	Identification de la thermo-dépendance de la conductivité thermique à différentes pressions	125
4.3.2	Identification de la piézo-dépendance de la conductivité thermique	127
<b>4.4</b>	<b>Origine de la piézo-dépendance du temps de maintien</b>	<b>128</b>
4.4.1	Piézo-dépendance expérimentale	128
4.4.2	Piézo-dépendance simulée	129
<b>4.5</b>	<b>Conclusions</b>	<b>131</b>

---

### 4.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous analysons les résultats des mesures expérimentales effectuées lors de l'injection du polymère (cf. chapitre 2) ainsi que les simulations du refroidissement de la pièce injectée présentées au chapitre 3. La confrontation entre le calcul et l'expérience nous permet de tester la validité des lois choisies pour décrire l'évolution des différentes propriétés du polymère (la piézo-dépendance de la température de fusion thermodynamique, la loi des mélanges pour les paramètres

thermo-physiques...). Les lois qui sont retenues sont celles qui permettent de prédire correctement l'évolution du refroidissement de la pièce moulée en fonction de la pression (augmentation du niveau du plateau de cristallisation).

## 4.2 Piézo-dépendance de la cinétique de cristallisation

Dans cette section, nous présentons l'exploitation de l'évolution du plateau de cristallisation obtenue expérimentalement pour identifier la piézo-dépendance de la cinétique de cristallisation. Cette identification s'appuie sur l'étude de sensibilité présentée au chapitre précédent.

### 4.2.1 La piézo-dépendance expérimentale du plateau de cristallisation

Les mesures de température effectuées au coeur de la pièce moulée montrent une augmentation de la température du plateau de cristallisation en fonction de la pression (cf. figure 2.39). Ce constat est valable dans le cas des différents grades de polypropylène testés à savoir : polypropylène ensemencé ( $PP_e$ ), polypropylène non-ensemencé ( $PP_{ne}$ ) et polypropylène ensemencé avec des nano-charges ( $PP_{enc}$ ). La piézo-dépendance de la température du plateau de cristallisation obtenue dans le cas du  $PP_e$  est rappelée dans la figure 4.1. On remarque une évolution qui semble linéaire de la température du plateau de cristallisation en fonction de la pression de maintien.

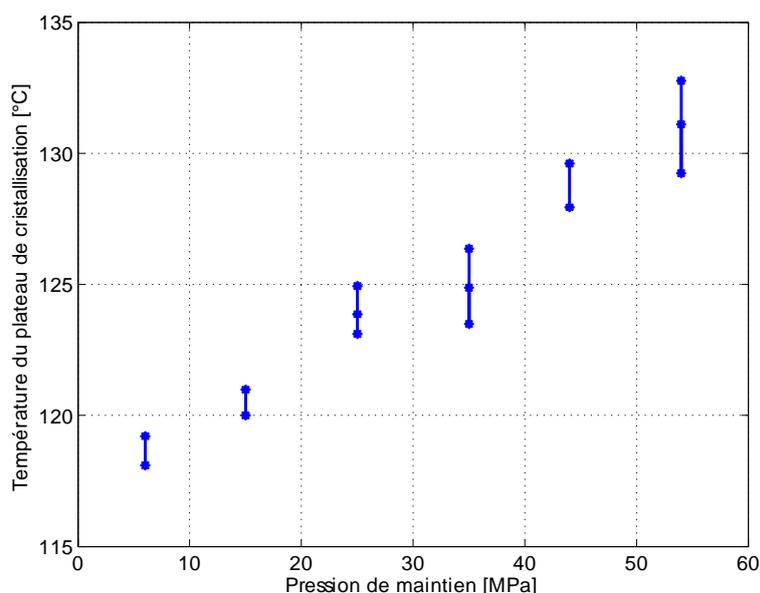


FIG. 4.1 – Evolution de la température du plateau de cristallisation en fonction de la pression

### 4.2.2 Modélisation de la piézo-dépendance du plateau de cristallisation

L'étude de sensibilité présentée au chapitre 3 a montré que les seuls paramètres qui ont une grande influence sur le niveau de température du plateau de cristallisation sont  $T_f$  et dans une moindre mesure  $T_g$ . Les travaux rapportés dans littérature ont montré, par ailleurs, l'existence d'une piézo-dépendance de  $T_f$  [28, 30, 69] et de  $T_g$  [79, 91]. Cependant, il existe un écart entre la piézo-dépendance modélisée par les différentes expressions proposées. La figure 4.2 donne la comparaison de la température mesurée au cœur de la pièce avec celles simulées en utilisant la température de fusion thermodynamique ( $T_f$ ) décrite par trois modèles [28, 30, 69].

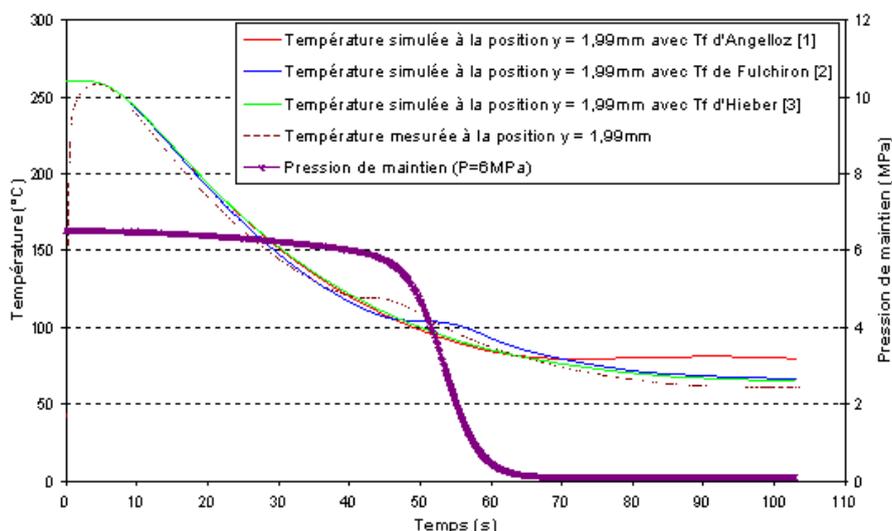


FIG. 4.2 – Température simulée au cœur de la pièce avec différentes expressions de la température de fusion thermodynamique ( $T_f$ ) [28, 30, 69] à même pression de maintien ( $P = 6$  MPa).

Les résultats montrent que l'écart obtenu entre le plateau de cristallisation des courbes de température simulées et mesurée est très dépendant de l'expression de la piézo-dépendance utilisée pour décrire la température de fusion thermodynamique. Ainsi, il est nécessaire d'avoir une loi pertinente qui décrit une évolution de la température de fusion thermodynamique (piézo-dépendance) donnant une prédiction précise du refroidissement de la pièce au cours du moulage. En vue d'obtenir cette loi, on propose d'identifier la piézo-dépendance de la température de fusion thermodynamique directement à partir des courbes expérimentales de température en exploitant l'évolution du niveau du plateau de cristallisation.

### 4.2.3 Identification des températures de fusion thermodynamique ( $T_f$ ) et de transition vitreuse ( $T_g$ )

La figure 4.3 donne l'organigramme décrivant la procédure d'identification retenue qui est connue sous le nom "d'identification de paramètres par recalage par éléments finis".

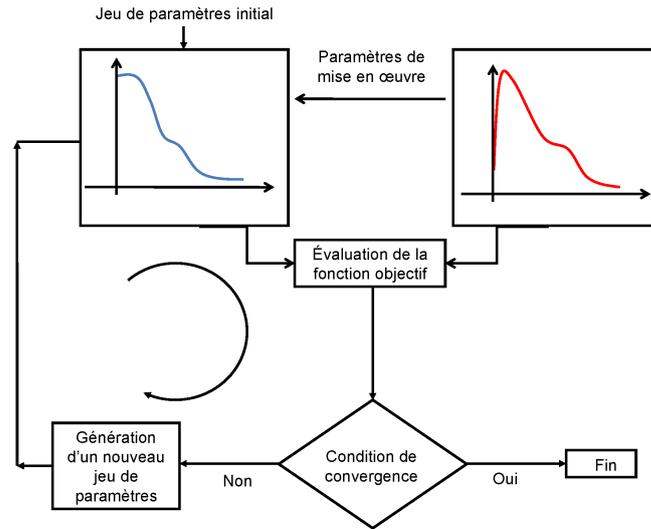


FIG. 4.3 – Organigramme de la procédure d’identification suivie pour identifier la piézo-dépendance de  $T_m$  et  $T_g$ .

Cette procédure consiste à minimiser l’écart entre les valeurs simulée et mesurée d’une grandeur donnée. La fonction coût à minimiser a pour expression :

$$\Delta(J) = \sqrt{\frac{1}{k} \sum_{i=1}^k \left( \frac{T_c^{sim}(p_i) - T_c^{exp}(p_i)}{T_c^{exp}(p_i)} \right)^2} \quad (4.1)$$

où  $\Delta(J)$  représente l’écart quadratique entre la température du plateau de cristallisation simulée ( $T_c^{sim}$ ) et celle du plateau de température mesurée ( $T_c^{exp}$ ) au cœur de la pièce à la pression de maintien  $p_i$ .

En se basant sur les résultats de la littérature présentés dans le chapitre 1 [28, 30, 69], on propose de modéliser la piézo-dépendance des températures de fusion thermodynamique  $T_f$  et transition vitreuse  $T_g$  par des fonctions linéaires (cf. équation 4.2) dans l’intervalle de pression utilisé en moulage par injection [5 – 70 MPa].

$$\begin{cases} T_f(p) = T_f^{atm} + a.p \\ T_g(p) = T_g^{atm} + b.p \end{cases} \quad (4.2)$$

Etant donné que  $T_g^{atm}$  peut être déterminé par DSC, une valeur constante de ce paramètre a été utilisée. Le paramètre  $T_g^{atm}$  utilisée dans le modèle est une valeur obtenue par la DSC et couramment présentée dans la littérature ( $T_g^{atm} = 273\text{K}$  [12, 92]). Ces deux fonctions comportent trois paramètres à identifier ; à savoir la température de fusion thermodynamique à pression atmosphérique  $T_f^{atm}$  et les coefficients de proportionnalité  $a$  et  $b$  (cf. équation 4.2). Un jeu de paramètres initial est nécessaire pour démarrer l’identification. Un algorithme d’optimisation du type simplexe [93] est utilisé pour faire évoluer le jeu de paramètres et trouver celui qui minimise l’écart  $\Delta(J)$ . Afin d’éviter la convergence vers un minimum local, plusieurs jeux de paramètres initiaux ont été utilisés. Le tableau 4.1 montre les résultats des identifications effectuées.

jeu n°	jeu de paramètres	$T_f^{atm}$ (K)	$a$ (K/MPa)	$b$ (K/MPa)	$\Delta(J)$ (%)
1	initial	503,00	0,3000	0,1000	13,57
	identifié	492,74	0,2620	0,1181	0,55
2	initial	463,00	0,1000	0,1000	25,34
	identifié	492,81	0,2495	0,0376	0,55
3	initial	473,00	0,1500	0,1500	22,43
	identifié	492,74	0,2739	0,1766	0,53
4	initial	503,00	0,2000	0,2000	9,99
	identifié	492,74	0,2808	0,2195	0,53
5	initial	463,00	0,2000	0,2000	25,07
	identifié	492,69	0,3101	0,1947	0,53

TAB. 4.1 – Paramètres de la température de fusion thermodynamique et de transition vitreuse identifiés.

Les cinq identifications donnent des résultats très proches pour les paramètres  $T_f^{atm}$  et  $a$ . On remarque cependant une grande dispersion concernant la valeur de  $b$  identifiée. Cela s'explique par la faible sensibilité du plateau de cristallisation par rapport à la valeur de  $T_g$  (cf. chapitre 3). Les valeurs moyennes des paramètres identifiés sont données dans le tableau 4.2.

Paramètre	$T_m^{atm}$ (K)	$a$ (K/MPa)	$b$ (K/MPa)
Valeur moyenne	492,74	0,2752	0,1860

TAB. 4.2 – Valeurs moyennes des paramètres identifiés.

La figure 4.4 présente la comparaison de la piézo-dépendance des températures de fusion thermodynamique avec quelques résultats de littérature.

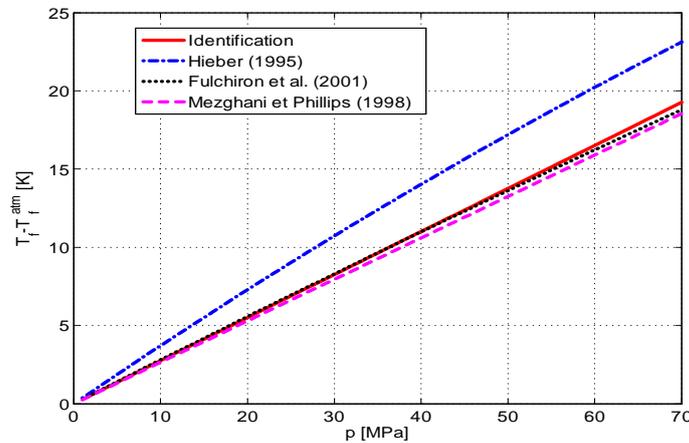


FIG. 4.4 – Evolution de  $(T_f - T_f^{atm})$  en fonction de la pression, comparaison des résultats d'identification avec ceux rapportés dans littérature.

On constate que l'évolution de  $T_f - T_f^{atm}$  en fonction de la pression identifiée est très proche du résultat obtenu par Fulchiron *et al.* [30] et Mezghani et Phillips [94]. La valeur de  $T_f^{atm}$  identifiée (492,74 K) est également proche de celle obtenue par Fulchiron *et al.* [30] (483,15 K). L'évolution de  $T_g - T_g^{atm}$  identifiée est comparée, à titre indicatif, avec l'évolution proposée par Gitsas et Floudas [91] pour un polypropylène isotactique (cf. figure 4.5).

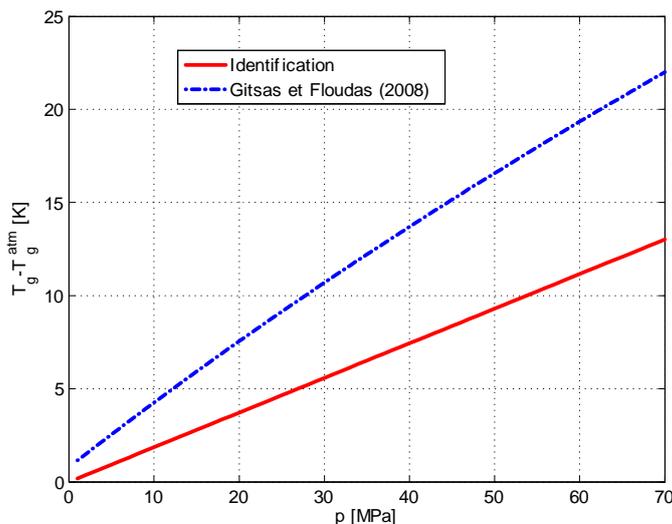


FIG. 4.5 – Evolution de  $(T_g - T_g^{atm})$  en fonction de la pression, comparaison des résultats d’identification avec ceux rapportés dans littérature.

La figure 4.6 représente la confrontation entre la température mesurée au cœur de la pièce injecté et celles simulées avec la température de fusion thermodynamique identifiée et avec différentes conductivités thermiques dans la littérature. On observe un bon accord au niveau du plateau de cristallisation entre les courbes de température simulées et mesurées. On peut conclure de ces résultats que la piézo-dépendance du plateau de cristallisation observée expérimentalement peut être attribuée, essentiellement, à la piézo-dépendance de la température de fusion thermodynamique ( $T_f$ ) dans les conditions de mise en oeuvre de cette étude. Les divers moulages ont été effectuées avec des phases dynamiques (remplissages) identiques. On en déduit que l’éventuel effet de la cisaillement sur la solidification est identique. On remarque, par ailleurs, que les courbes simulées dépendent beaucoup de l’expression utilisée pour décrire l’évolution de la conductivité thermique du polymère.

### 4.3 Description de la piézo-dépendance des propriétés thermo-physiques

En analysant les courbes expérimentales de l’évolution de la température mesurées (cf. figure 2.39), on remarque l’existence d’un décalage horizontal très marqué de ces courbes qui augmente proportionnellement à la pression de maintien. L’évolution de  $T_f$  et de  $T_g$  seules ne permet pas d’expliquer ce décalage. Dans le chapitre 3, nous avons montré que les variations de la conductivité thermique et de la chaleur spécifique entraînent un décalage horizontal lié à la modification de la vitesse de refroidissement. D’après les résultats de la littérature, la variation de  $\lambda$  [66] est supérieure à celle de  $C_p$  [71] pour une variation de la pression dans la plage considérée du présent travail (5 MPa à 50 MPa). On propose dans ce qui suit d’identifier la piézo-dépendance de  $\lambda$  en négligeant celle de  $C_p$ . La stratégie adoptée consiste, dans

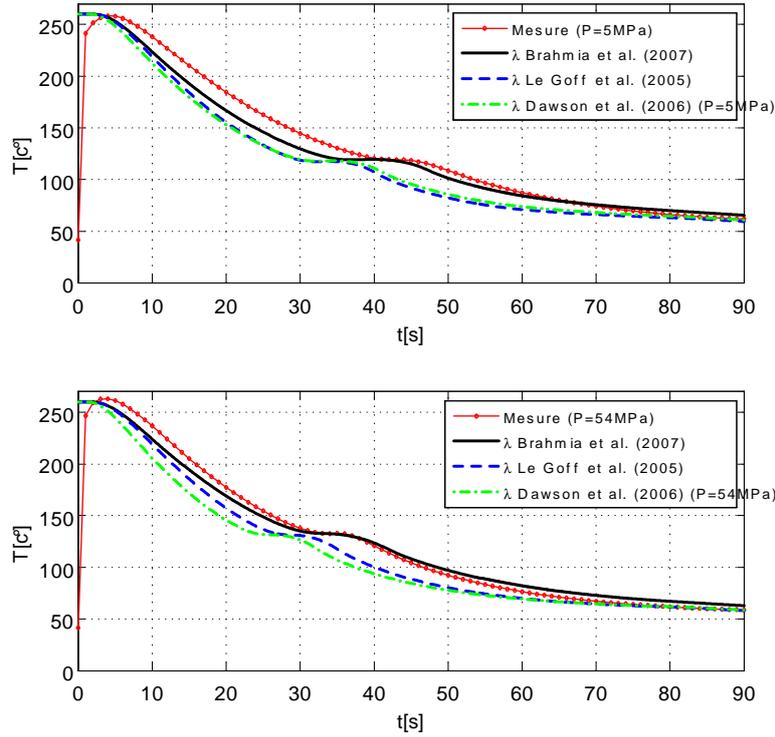


FIG. 4.6 – Comparaison entre les courbes simulées et mesurées sous différentes valeurs de la pression de maintien. Les simulations ont été réalisées avec différentes expressions de conductivité thermique rapportées dans littérature.

un premier temps, à identifier par une méthode inverse la thermo-dépendance de  $\lambda$  (cf. équation 3.11) pour chacune des pressions étudiées. Dans un second temps, on décrira les variations éventuelles de  $\lambda$  à la pression par un simple lissage de courbes.

### 4.3.1 Identification de la thermo-dépendance de la conductivité thermique à différentes pressions

La procédure d'identification des paramètres  $A(p)$ ,  $B(p)$ ,  $C(p)$ ,  $D(p)$  de l'équation 3.11 est similaire à celle utilisée pour l'identification de  $T_f$  et  $T_g$ . La fonction coût à minimiser a pour expression :

$$\Delta(J_i) = \sqrt{\frac{1}{m} \sum_{n=1}^m \left( \frac{T^{sim}(t_n, p_i) - T^{exp}(t_n, p_i)}{T^{exp}(t_n, p_i)} \right)^2} \quad (4.3)$$

$\Delta(J_i)$  représente l'écart quadratique entre la température simulée ( $T^{sim}(t_n, p_i)$ ) et la température mesurée ( $T^{exp}(t_n, p_i)$ ) au cœur de la pièce à la pression de maintien  $p_i$ . On notera que seules les températures mesurées dans l'intervalle  $[t_1, t_m]$  sont prises en compte.  $t_1$  étant l'instant à partir duquel l'influence de l'aiguille peut être négligeable ( $\sim 10$ s) et  $t_m$  l'instant où la diminution de la pression de maintien devient importante ( $\sim 50$ s). Des identifications ont été réalisées séparément sur les

courbes de température mesurées à différentes pressions de maintien. Les résultats d’identification obtenus sont donnés dans le tableau 4.3.

Pression (MPa)		$A(p)$	$B(p)$	$C(p)$	$D(p)$	$\Delta(J_i)\%$
6	Initial	0,300	$1,00 \times 10^{-5}$	0,300	$1,00 \times 10^{-5}$	29,38
	Identifié	0,121	$8,63 \times 10^{-6}$	0,204	$1,05 \times 10^{-5}$	0,67
15	Initial	0,300	$1,00 \times 10^{-5}$	0,300	$1,00 \times 10^{-5}$	26,63
	Identifié	0,127	$11,33 \times 10^{-6}$	0,213	$0,67 \times 10^{-5}$	0,67
25	Initial	0,400	$1,00 \times 10^{-5}$	0,400	$1,00 \times 10^{-5}$	31,52
	Identifié	0,138	$1,34 \times 10^{-6}$	0,226	$1,19 \times 10^{-5}$	0,72
34	Initial	0,400	$1,00 \times 10^{-5}$	0,400	$1,00 \times 10^{-5}$	31,09
	Identifié	0,140	$19,35 \times 10^{-6}$	0,220	$0,88 \times 10^{-5}$	0,74
43	Initial	0,400	$1,00 \times 10^{-5}$	0,400	$1,00 \times 10^{-5}$	30,30
	Identifié	0,143	$0,07 \times 10^{-6}$	0,228	$2,03 \times 10^{-5}$	0,91
53	Initial	0,400	$1,00 \times 10^{-5}$	0,400	$1,00 \times 10^{-5}$	30,05
	Identifié	0,143	$-4,51 \times 10^{-6}$	0,230	$2,12 \times 10^{-5}$	0,86

TAB. 4.3 – Paramètres identifiés décrivant l’évolution de la thermo-dépendance de la conductivité thermique à différentes pressions de maintien.

On remarque que la valeur de la fonction coût est très faible ( $\Delta(J_i) < 1\%$ ) et ce, pour les différentes courbes simulées avec les jeux identifiés. La figure 4.7 montre un très bon accord entre les courbes simulées et mesurées y compris dans la zone du plateau de cristallisation. L’évolution de la conductivité identifiée est tracée dans la figure 4.8.

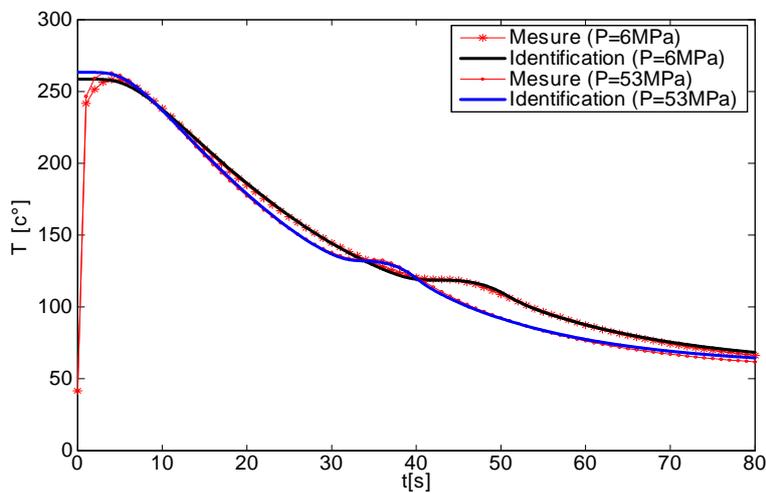


FIG. 4.7 – Comparaison des courbes de température simulées avec la conductivité identifiée et celles mesurées sous différentes valeurs de la pression de maintien.

On remarque une augmentation de la conductivité en fonction de la pression. La thermo-dépendance identifiée reste par ailleurs très faible et la conductivité est quasiment constante pour chaque phase. Le décalage de la conductivité thermique observé en fonction de la pression est en accord avec les mesures rapportées par Dawson et al. [66]. L’étude de validation présentée au chapitre 3 montre que la variation de la

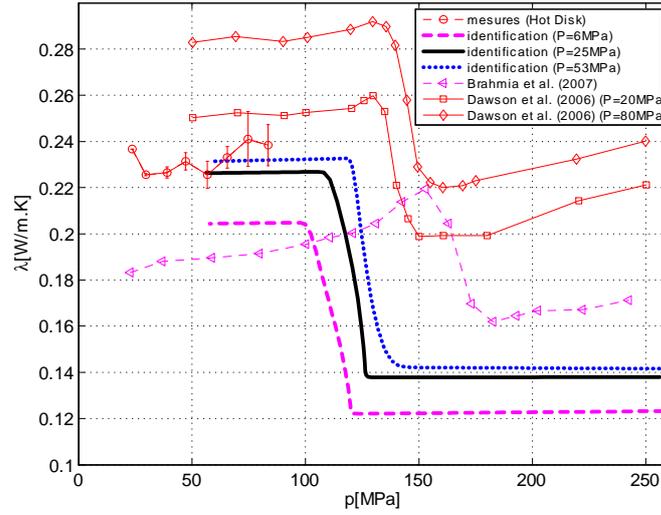


FIG. 4.8 – Thermo-dépendance de la conductivité thermique du  $PP_e$  identifiée sur des courbes de température obtenues sous diverses pressions de maintien ( $RTC = 5 \times 10^{-4} \text{ m}^2\text{K/W}$ ).

résistance thermique de contact entraîne un décalage de la courbe de température similaire à celui engendré par la variation de la conductivité thermique. Ainsi, les identifications ont été relancées en doublant la valeur de la résistance thermique de contact ( $5 \times 10^{-4} \rightarrow 10^{-3} \text{ m}^2\text{K/W}$ ). Les résultats obtenus montrent une translation verticale de la conductivité thermique identifiée (cf. figure 4.9). Cela illustre bien l'importance du rôle que peut jouer la RTC dans la détermination de la conductivité thermique.

### 4.3.2 Identification de la piézo-dépendance de la conductivité thermique

Dans ce paragraphe, on déterminera la piézo-dépendance de la conductivité en exploitant les identifications effectuées précédemment. D'après les résultats d'identification, la thermo-dépendance dans les deux phases amorphe et solide est négligeable ce qui nous permet de considérer comme nuls les paramètres  $B_{\lambda_a}(p)$  et  $D_{\lambda_{sc}}(p)$  (cf. équation 3.11). L'évolution des paramètres  $A_{\lambda_a}(p)$  et  $C_{\lambda_{sc}}(p)$  peut être décrite correctement par des polynômes du second degré (cf. équation 4.4).

$$\begin{cases} A_{\lambda_a}(p) = 0,1143 + 1,17 \times 10^{-3} \cdot p - 1,18 \times 10^{-5} \cdot p^2 \\ B_{\lambda_a}(p) \approx 0 \\ C_{\lambda_{sc}}(p) = 0,1962 + 1,24 \times 10^{-3} \cdot p - 1,17 \times 10^{-5} \cdot p^2 \\ D_{\lambda_{sc}}(p) \approx 0 \end{cases} \quad (4.4)$$

Les courbes lissées et identifiées sont illustrées dans la figure 4.10. On remarque l'existence d'un écart entre les conductivités de part et d'autre de la température de solidification qui se maintient quelle que soit la pression. Les courbes montrent également une augmentation de la conductivité en fonction de la pression. Cette figure permet de voir clairement l'influence de la RTC sur la conductivité identifiée.

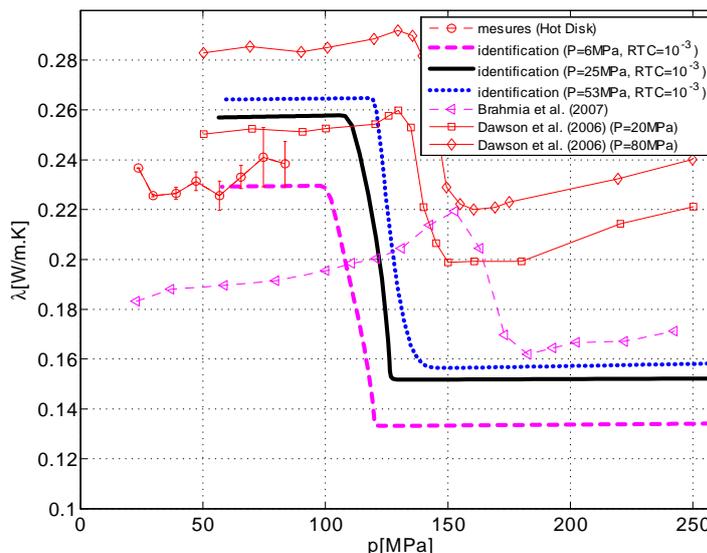


FIG. 4.9 – Thermo-dépendance de la conductivité thermique du  $PP_e$  identifiée sur des courbes de température obtenues sous diverses pressions de maintien ( $RTC = 10^{-3} \text{ m}^2\text{K/W}$ ).

### 4.4 Origine de la piézo-dépendance du temps de maintien

Le temps de maintien est un paramètre de moulage très important. Il correspond à la durée d’application de la pression de maintien. Les dimensions du seuil d’alimentation étant très petites par rapport à celles de la pièce, le temps d’application de la pression de maintien dans l’empreinte est plus court que le temps de maintien imposé par la machine. Les résultats de mesure de ce paramètre ont montré qu’il est piézo-dépendant (cf. chapitre 2). Le but de ce paragraphe est d’analyser à l’aide de simulations l’effet de la prise en compte de la piézo-dépendance identifiée précédemment sur l’évolution du figeage du seuil d’alimentation.

#### 4.4.1 Piézo-dépendance expérimentale

La piézo-dépendance expérimentale du temps de maintien a été présentée dans le chapitre 2. Le tableau 4.4 reprend les résultats obtenus concernant le polypropylène ensemencé ( $PP_e$ ). On remarque une diminution du temps de figeage en fonction de la pression de maintien.

Pression de maintien	5(MPa)	25(MPa)	35(MPa)	60(MPa)	75(MPa)
$PP_e$	24s	20s	20s	18s	18s

TAB. 4.4 – Temps de figeage du seuil d’alimentation du  $PP_e$  en fonction de la pression.

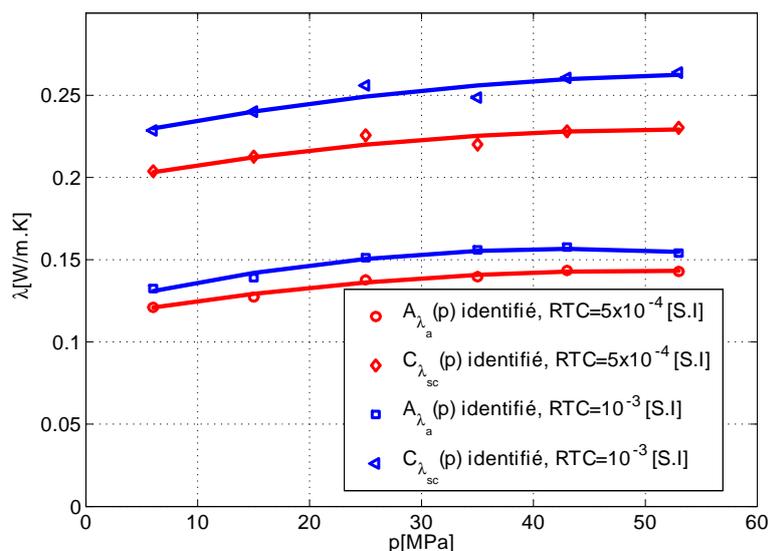


FIG. 4.10 – Piézo-dépendance des paramètres  $A_{\lambda_a}$  et  $C_{\lambda_{sc}}$  identifiée pour deux valeurs différentes de RTC ( $10^{-3}$  et  $5 \times 10^{-4}$  m<sup>2</sup>K/W). Les lignes continues correspondent au lissage des valeurs identifiées.

#### 4.4.2 Piézo-dépendance simulée

Afin d'analyser à l'aide de simulations numériques les conséquences de la prise en compte de la pression sur le figeage du seuil d'alimentation, on propose une modélisation simplifiée illustrée par la figure 4.11. La température initiale du polymère est prise égale à la température d'injection et la température du moule, supposée fixe, est imposée sur le périmètre du disque qui représente une section du seuil d'alimentation (cf. figure 4.11). Le modèle mathématique régissant le refroidissement du seuil est similaire à celui présenté dans le chapitre 3 (cf. équations 3.1 et 3.2).

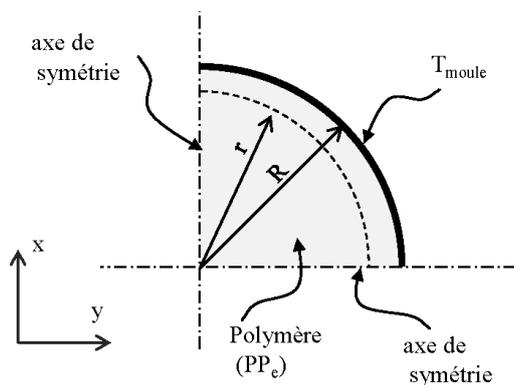


FIG. 4.11 – Modèle décrivant le refroidissement du seuil d'alimentation ( $R=1,5$ mm).

On considère que la couronne du polymère d'épaisseur  $(R - r(t))$  est figée lorsque la condition  $T(r, t) < T_{figeage}$  est vérifiée.  $T(r, t)$  étant la température des points qui se trouvent à une distance  $r$  du coeur et  $T_{figeage}$  la température de figeage.

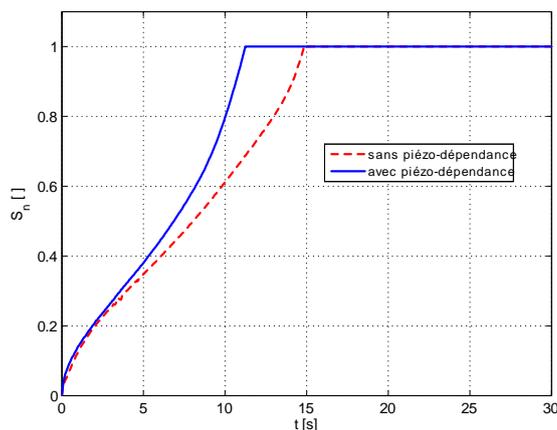


FIG. 4.12 – Evolution de la surface figée normée  $S_n$  ( $T_{figeage} = 60^\circ \text{C}$ ).

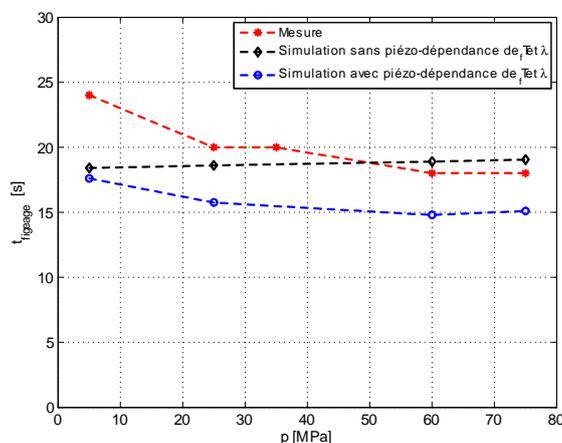


FIG. 4.13 – Evolution du temps de figeage mesuré et simulé avec et sans prise en compte de la piézo-dépendance de la température de fusion thermodynamique et de la conductivité thermique ( $T_{figeage} = 60^\circ \text{C}$ ).

L'évolution de la surface figée est donnée par l'équation 4.5.

$$S(t) = \pi(R^2 - r(t)^2) \tag{4.5}$$

Ainsi, le figeage du seuil est obtenu lorsque  $S(t)$  tend vers  $\pi R^2$  ou encore lorsque la surface figée normée  $S_n(t)$  (cf. équation 4.6) tend vers 1.

$$S_n(t) = \frac{S(t)}{\pi R^2} \tag{4.6}$$

L'évolution de la surface figée normée  $S_n(t)$  simulée avec et sans prise en compte de la piézo-dépendance de  $T_f$  et  $\lambda$  est donnée dans la figure 4.12.

On remarque que la prise en compte de la piézo-dépendance de la température de fusion thermodynamique et de la conductivité thermique entraîne une réduction du temps de figeage. L'évolution du temps de figeage simulé en fonction de la pression est comparée aux valeurs mesurées dans la figure 4.13.

On remarque que la prise en compte de la piézo-dépendance de  $T_f$  et  $\lambda$  permet de retrouver la diminution du temps de figeage constatée expérimentalement. Par ailleurs, le décalage entre les temps de figeage simulés et mesurés peut être imputé aux simplifications adoptées pour la simulation du refroidissement du seuil (géométrie, conditions aux limites ...).

## 4.5 Conclusions

Après avoir confronté les mesures expérimentales et les simulations numériques, une stratégie d'identification a été mise en place. Cette stratégie est basée sur la minimisation d'une fonction coût qui représente l'écart quadratique entre des grandeurs simulées par la méthode des éléments finis et mesurées expérimentalement.

Le décalage du plateau de cristallisation constaté sur les courbes expérimentales est reproduit numériquement en introduisant une dépendance à la pression des températures de fusion thermodynamique et de transition vitreuse. La piézo-dépendance de  $T_f$  identifiée est en accord avec les résultats obtenus par Fulchiron *et al* [30] qui ont utilisé des mesures de dilatométrie et ceux obtenus par Mezghani et Phillips [94] qui ont utilisé la méthode d'Hoffmann – Weeks. L'avantage de la méthode présentée dans cette étude, réside dans le fait que l'identification est réalisée dans les conditions réelles de mise en œuvre du polymère. De plus, l'utilisation du plateau de cristallisation pour identifier  $T_f$  et  $T_g$  permet de s'affranchir des incertitudes liées aux mesures des paramètres thermo-physiques tels que  $C_p$  et  $\lambda$  ainsi que les conditions aux limites telles que la RTC.

L'identification de  $T_f$  et  $T_g$  a permis d'obtenir une meilleure prédiction du niveau du plateau de cristallisation. Néanmoins, un écart entre les courbes de température simulées et mesurées persiste et varie en fonction de la pression. Cet écart peut être expliqué par l'évolution des propriétés thermo-physiques. En se basant sur les résultats rapportés dans littérature, cet écart a été attribué essentiellement à la piézo-dépendance de  $\lambda$ . Pour améliorer la qualité des simulations, une méthodologie d'identification de la conductivité a été proposée et mise en œuvre. Cette stratégie est basée sur le couplage de la température mesurée et simulée au cœur de la pièce moulée par injection. Les résultats d'identification de la conductivité obtenus par le recalage par éléments finis montrent une évolution de la conductivité thermique en fonction de la pression avec une différence entre la phase liquide et solide. Ces résultats sont en accord qualitativement avec les résultats de travaux rapportés dans littérature qui sont basés sur d'autres moyens de mesure. Par ailleurs, les identifications réalisées montrent que la résistance thermique de contact a une influence non négligeable sur la détermination de la conductivité thermique.

Enfin, la prise en compte de la piézo-dépendance des propriétés du polymère permet d'expliquer la diminution du temps de figeage du seuil d'alimentation qui résulte de l'augmentation de la pression de maintien.



# Chapitre 5

## Conclusion générale et Perspectives

### 5.1 Conclusion générale

La pression de maintien est un paramètre clé dans le processus de mise en œuvre par injection. En effet, plusieurs études ont montré l'influence directe de ce paramètre sur la qualité des pièces moulées [8]. La compréhension de l'influence de ce paramètre sur les propriétés du matériau polymère est une étape indispensable en vue d'optimiser le processus d'injection et d'améliorer la qualité des produits fabriqués. Le présent travail est dédié à l'étude de l'effet de la pression sur le comportement des polymères lors de leur mise en œuvre, en particulier sur la cinétique de cristallisation du polypropylène moulé par injection. Le but recherché est de mieux comprendre l'effet de la pression sur l'évolution des propriétés, pour in fine prédire correctement le refroidissement des pièces moulées après le remplissage de la cavité moulante.

L'évolution de la température au cœur de la pièce a été choisie pour évaluer l'influence de la pression de maintien sur le refroidissement de la pièce. Plusieurs travaux antérieurs ont montré que les mesures effectuées loin de la surface, permettant de réduire l'influence de la résistance thermique de contact entre la pièce et le moule [1], [89]. A cet effet, un dispositif original (sonde volante) a été développé au laboratoire OPERP. Cette sonde qui comporte un thermocouple porté par une aiguille, est insérée dans la cavité moulante avant l'injection du polymère. Elle permet ainsi de mesurer l'évolution de la température au cœur des pièces du début du remplissage jusqu'au refroidissement total hors du moule. Dans un premier temps, ce dispositif a été amélioré en vue de lui permettre de résister aux pressions de maintien appliquées et d'assurer le positionnement de la sonde au centre de la pièce. Les mesures de la température effectuées lors du moulage de PP montrent l'apparition d'un plateau prononcé. Ce plateau est la conséquence du dégagement de chaleur qui se produit lors de la cristallisation.

L'agrandissement du seuil d'alimentation nous a permis de prolonger le maintien de la pression dans la cavité moulante jusqu'à l'apparition du plateau de cristallisation. Les mesures de température ont alors montré que l'augmentation de pression de maintien entraîne une augmentation sensible de la température du plateau de cristallisation. Ce résultat confirme l'influence directe de la pression sur la cinétique de

crystallisation. Les résultats obtenus montrent par ailleurs l'influence non négligeable de la pression sur la vitesse de cristallisation et donc sur la durée de refroidissement des pièces moulées. Nous avons également constaté une diminution de la durée de l'application de la pression dans l'empreinte liée à l'augmentation de la vitesse de figeage du seuil lors de l'accroissement de la pression de maintien. Ces constats concernent les trois variantes du polypropylène étudiées à savoir : PP ensemencé avec du micro-talc, PP non ensemencé et le PP ensemencé avec des nano-charges bio. Cependant le plateau de cristallisation est plus prononcé dans le cas du PP ensemencé. C'est pourquoi, le PP ensemencé a été choisi pour la confrontation avec les simulations numériques.

Pour modéliser le refroidissement du polymère, il est nécessaire d'analyser les phénomènes physiques mis en jeu lors du refroidissement de la pièce moulée. Cette analyse, nous a permis de simplifier la géométrie du problème étudié et de définir les conditions initiales et les conditions aux limites nécessaires au calcul. En s'appuyant sur la partie bibliographique, l'équation de la chaleur avec un terme source lié à la cristallisation a été choisie pour décrire le refroidissement de la pièce. L'évolution du taux de cristallinité a été décrite par l'équation de Nakamura couplée avec la théorie d'Hoffman-Lauritzen. Le problème numérique à résoudre revient à l'obtention de la solution d'un système couplé d'équations aux dérivées partielles. Le logiciel Comsol Multiphysics, basé sur un calcul aux éléments finis, est utilisé pour résoudre les équations posées. Un programme Matlab développé au cours de ce travail permet d'introduire toutes les données nécessaires pour réaliser les calculs. Ce paramétrage se fait à l'aide d'une interface graphique. L'architecture de ce programme a été pensée pour permettre d'enrichir la base de données des paramètres du modèle nécessaires pour effectuer les simulations (propriétés matériaux, conditions de mise en œuvre...).

L'outil développé permet de prédire le comportement de la pièce moulée durant tout le cycle d'injection depuis le remplissage jusqu'au refroidissement complet à l'air libre de la pièce injectée. Les résultats de simulations ont été validés par des mesures de température effectuées dans le cas d'un polymère amorphe (PS) et d'un polymère semi-cristallin (PP). Par ailleurs, la simulation de l'évolution de la température au cœur de la pièce injectée avec des propriétés du PP disponibles dans la littérature [11], [30], [89] permet de retrouver le plateau de cristallisation constaté expérimentalement.

Une fois le programme de calcul validé, une étude de sensibilité a été menée afin d'analyser l'effet de l'évolution des propriétés thermo-physiques sur la courbe de température simulée. Les conclusions de cette étude ont permis de dresser un tableau recensant l'influence constatée des différents paramètres analysés. Les résultats obtenus montrent que les paramètres de cristallisation ( $T_f$  et  $T_g$ ) sont les seuls paramètres à avoir une influence sur le niveau et la longueur du plateau de cristallisation. Tandis que la chaleur spécifique ( $C_p$ ), la conductivité thermique ( $\lambda$ ) et la résistance thermique de contact (RTC) influencent la vitesse de refroidissement avant et après l'apparition du plateau de cristallisation. Les simulations ont montré que la température au cœur était l'endroit le moins sensible aux conditions aux limites.

Afin d'améliorer l'accord entre les simulations et les mesures, une procédure d'identification a été mise en œuvre. Cette procédure consiste à trouver le jeu de paramètres optimal qui minimise une fonction objectif représentant l'écart entre grandeurs simulées et mesurées. En se basant sur l'étude de sensibilité et les résultats rapportés

dans la littérature, nous avons montré que l'évolution du plateau de cristallisation est liée à la piézo-dépendance des paramètres  $T_f$  et  $T_g$ . L'identification des coefficients des polynômes décrivant la piézo-dépendance de ces deux paramètres permet de minimiser l'écart entre le niveau des plateaux simulés et mesurés expérimentalement. La loi de piezo-dépendance obtenue pour  $T_f$  est proche de celle décrite par Fulchiron et al. [30] qui a utilisé une méthode de mesure différente. La loi de piezo-dépendance obtenue pour  $T_g$  présente la même tendance que celle décrite par Gitsas et Floudas [91] pour le polypropylène isotactique.

L'utilisation du plateau de cristallisation pour l'identification de  $T_f$ , nous affranchit de l'incertitude liée à la variation des paramètres thermophysiques :  $\lambda$ ,  $C_p$  et  $\rho$  et des conditions aux limites telles que la résistance thermique de contact.

Les lois de piezo-dépendance des températures  $T_f$  et  $T_g$  introduites dans la cinétique de cristallisation et le modèle thermique permettent d'obtenir une température de cristallisation conforme aux valeurs mesurées expérimentalement. Cependant, il restait encore une étape à franchir pour décrire convenablement l'évolution de la température en fonction de la pression appliquée. Cela nous a amenés à nous questionner sur la prise en compte de la piézo-dépendance de  $\lambda$ ,  $C_p$  et l'enthalpie de cristallisation. En effet, d'après l'étude de sensibilité effectuée, la variation de ces paramètres entraîne un décalage horizontal de la courbe de température. L'étude bibliographique menée permet de s'orienter plutôt vers une piézo-dépendance de  $\lambda$  et de négliger celle de  $C_p$  et  $\Delta H$ . L'identification de la piézo-dépendance de  $\lambda$  obtenue met en évidence une augmentation de la conductivité en fonction de la pression ce qui est en accord avec les résultats rapportés dans la littérature. La prise en compte de cette piézo-dépendance permet d'améliorer l'accord entre les courbes de température simulées et celles mesurées avec des écarts de l'ordre de 1%. Tous ces résultats montrent que le modèle mathématique utilisé est capable de décrire correctement le refroidissement du polypropylène moulé par injection à condition de prendre en compte l'effet de la pression sur certaines propriétés du matériau telles que la température de fusion thermodynamique, la conductivité thermique.

## 5.2 Perspectives

Dans cette étude, nous avons montré l'influence de la pression sur la cinétique de cristallisation et il serait intéressant d'analyser plus en détails l'évolution de la microstructure et du taux de cristallinité final des pièces moulées. Cela permettrait notamment d'expliquer les différences constatées concernant la forme du plateau de cristallisation pour les trois grades de polypropylène étudiés et comprendre l'influence de l'ensemencement. Par ailleurs, cette étude pourrait être complétée par une analyse approfondie de l'effet de la pression dans le cas d'un refroidissement sous un fort cisaillement sur la cinétique de cristallisation.

L'influence de la pression sur la chaleur spécifique  $C_p$  et l'enthalpie de cristallisation  $\Delta H$  doit être également étudiée. Un calorimètre sous pression développé par l'équipe MAPS du GEPEA, et qui fait l'objet d'une remise en marche au laboratoire OPERP, sera utilisé pour éclairer ce point. L'étude de l'évolution de la RTC en fonction de la pression doit être approfondie afin d'identifier avec plus de précision la conductivité thermique.

L'étude a été consacrée au polypropylène et il serait intéressant de l'étendre à d'autres types de polymères dont les cinétiques de cristallisation représentent un enjeu industriel (ex. le PLA).

Enfin, il serait intéressant de quantifier l'apport de la prise en compte de la pression dans l'amélioration de la prédiction du refroidissement de pièces ayant des géométries complexes.

# Bibliographie

- [1] Youssef Farouq. *Analyse du comportement thermique et dimensionnel des pièces moulées par injection*. PhD thesis, 2006. [3](#), [9](#), [11](#), [13](#), [17](#), [59](#), [61](#), [63](#), [67](#), [86](#), [88](#), [96](#), [98](#), [100](#), [107](#), [133](#)
- [2] C. Nicolazo, A. Sarda, P. Vachot, P. Mousseau, and R. Deterre. Change on temperature at the surface of injection moulded parts. *Journal of Materials Processing Technology*, 210(2) :233–237, 2010. [3](#), [86](#)
- [3] R. Deterre and Gérard Froyer. *Introduction aux matériaux polymères*. 1997. [vi](#), [6](#), [9](#), [41](#), [42](#)
- [4] TotalPetrochemicals. Fiche technique du polypropylène ppc9760. [9](#), [71](#), [101](#), [102](#)
- [5] TotalPetrochemicals. Fiche technique du polypropylène ppc9642. [9](#), [71](#), [101](#), [102](#)
- [6] LiMATB. Fiche technique. [9](#), [71](#), [72](#)
- [7] J.-P. Trotignon, J. Verdu, A. Dobraczynski, and M. Piperaud. *Matières plastiques : structures-propriétés, mise en oeuvre, normalisation*. Afnor et Nathan, 2006. [9](#)
- [8] Musa R. Kamal, Avraam I. Isayev, and Shih-Jung Liu. *Injection molding : Technology and Fundamentals*. Hanser Gardner Pubns, 2009. [10](#), [96](#), [99](#), [133](#)
- [9] J. F. Agassant, P. Avenas, J. P. Sergent, B. Vergnes, and M Vicent. *La mise en forme des matières plastiques*. 1996. [17](#), [98](#)
- [10] R. Deterre, P. Mousseau, and Alain Sarda. *Injection des polymères : simulation, optimisation et conception*. Tech.and Doc./Lavoisier, 2003. [17](#), [96](#)
- [11] Nadia Brahmia. *Contribution à la modélisation de la cristallisation des polymères sous cisaillement : application à l'injection des polymères semi-cristallins*. PhD thesis, 2007. [v](#), [vi](#), [17](#), [22](#), [23](#), [24](#), [41](#), [43](#), [44](#), [48](#), [52](#), [53](#), [96](#), [98](#), [99](#), [101](#), [102](#), [134](#)
- [12] 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. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 48(25-26) :5417–5430, 2005. [17](#), [30](#), [44](#), [99](#), [101](#), [102](#), [108](#), [122](#)
- [13] G. Poutot. *Etudes des transferts thermiques lors de la cristallisation d'un polymère semi-cristallin*. PhD thesis, 2002. [v](#), [17](#), [19](#), [22](#), [24](#), [98](#)

- [14] J.D. Hoffman, G.T. Davis, and J.I. Lauritzen. Chap 7 : The rate of crystallization of linear polymers with chain folding. 3, 1976. [v](#), [17](#), [18](#), [19](#)
- [15] J. L. Chenot and F. Delamare. *La mise en forme des matériaux : vingt ans de recherche au CEMEF*. 1996. [17](#)
- [16] J.I. Lauritzen and J.D. Hoffman. Theory of formation of polymer crystals with folded chains in dilute solution. *Journal of Research of the National Bureau of Standards - A : Physics and Chemistry*, 64A :73–102, 1960. [18](#), [21](#), [98](#)
- [17] C. Angelloz, R. Fulchiron, A. Douillard, B. Chabert, R. Fillit, A. Vautrin, and L. David. Crystallization of isotactic polypropylene under high pressure (gamma-phase). *Macromolecules*, 33(11) :4138–4145, 2000. [19](#), [54](#), [55](#), [56](#), [57](#), [104](#)
- [18] E. Koscher. *Effets du cisaillement sur la cristallisation du polypropylène : aspects cinétiques et morphologies*. PhD thesis, 2002. [19](#)
- [19] A.N. Kolmogorov. Théorie statistique de la cristallisation des métaux. *Isvestiga Akad. Nauk SSSR, Ser. Math*, vol. 1, 1937. [19](#)
- [20] W.A. Johnson and R.F. Mehl. *Trans AIME*, 135, 416, 1939. [19](#)
- [21] M. Avrami. Kinetics of phase change. i general theory. *Journal of Chemical Physics*, 7 :1103, 1939. [19](#)
- [22] M. Avrami. Kinetics of phase change. ii transformation-time relations for random distribution of nuclei. *Journal of Chemical Physics*, 8 :212, 1940. [19](#)
- [23] M. Avrami. Granulation, phase change, and microstructure kinetics of phase change. iii. *Journal of Chemical Physics*, 9 :177, 1941. [19](#)
- [24] Markus Lambrigger. Evaluation of data on the kinetics of isothermal polymer crystallization. *Polymer Engineering and Science*, 36(1) :98–99, 1996. [20](#)
- [25] T. Ozawa. Kinetics of non-isothermal crystallization. *Polymer*, 12(3) :150–158, 1971. [20](#)
- [26] 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. *Journal of Applied Polymer Science*, 16(5) :1077–1091, 1972. [20](#), [98](#)
- [27] K. Nakamura, K. Katayama, and T. Amano. Some aspects of nonisothermal crystallization of polymers. ii. consideration of the isokinetic condition. 17 :1031–1041, 1973. [20](#), [51](#), [98](#)
- [28] C. A. Hieber. Correlations for the quiescent crystallization kinetics of isotactic polypropylene and poly(ethylene terephthalate). *Polymer*, 36(7) :1455–1467, 1995. [vi](#), [ix](#), [20](#), [53](#), [55](#), [56](#), [57](#), [104](#), [121](#), [122](#)

- [29] Rajen M. Patel and Joseph E. Spruiell. Crystallization kinetics during polymer processing - analysis of available approaches for process modeling. 31 :730–738, 1991. [21](#)
- [30] R. Fulchiron, E. Koscher, G. Poutot, D. Delaunay, and G. Regnier. Analysis of the pressure effect on the crystallization kinetics of polypropylene : dilatometric measurements and thermal gradient modelling. *Journal of Macromolecular Science, Part B : Physics*, 40(3) :297–314, 2001. [ix](#), [21](#), [52](#), [55](#), [56](#), [57](#), [104](#), [110](#), [113](#), [121](#), [122](#), [123](#), [131](#), [134](#), [135](#)
- [31] P. Le Bot. *Comportement thermique des semi-cristallins injectés : application à la prédiction des retraits*. PhD thesis, 1998. [vi](#), [22](#), [24](#), [39](#), [40](#), [41](#), [48](#), [49](#)
- [32] J.-P. Bardon. Introduction à l'étude des résistance thermiques de contact. *Rev. Gén. Therm.*, 125 :429–447, 1972. [24](#)
- [33] D. Delaunay, P. Le Bot, R. Fulchiron, J. F. Luye, and G. Regnier. Nature of contact between polymer and mold in injection molding. part i : Influence of a non-perfect thermal contact. *Polymer Engineering and Science*, 40 :1682–1691, 2000. [v](#), [24](#), [25](#), [26](#), [29](#)
- [34] Chi J. Yu, J. E. Sunderland, and C. Poli. Thermal contact resistance in injection molding. 30 :1599–1606, 1990. [25](#), [27](#), [29](#), [31](#), [98](#), [99](#)
- [35] Shailendra K. Parihar and Neil T. Wright. Thermal contact resistance at elastomer to metal interfaces. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 24(8) :1083–1092, 1997. [25](#)
- [36] O. Rhee. Cornell injection molding program, 1994. [25](#)
- [37] Stephane Quilliet. *Transfert thermiques l'interfaces polymer-metal dans le procédé d'injection des thermoplastiques*. PhD thesis, 1998. [25](#)
- [38] G. C. Peischl and I. Bruker. Melt homogeneity in injection molding : Application of a ring-bar device. 29 :202–208, 1989. [26](#)
- [39] O. Amano and S. Utsugi. Temperature measurements of polymer melts in the heating barrel during injection molding. part 2 : Three-dimensional temperature distribution in the reservoir. 29 :171–177, 1989. [26](#)
- [40] Osamu Amano and Shirou Utsugi. Temperature measurements of polymer melts in the heating barrel during injection molding. part 3 : Effects of screw geometry. *Polymer Engineering and Science*, 30(7) :385–393, 1990. [26](#)
- [41] Gwan-Ywan Lai and Jeroen X. Rietveld. Role of polymer transparency and temperature gradients in the quantitative measurement of process stream temperatures during injection molding via ir pyrometry. *Polymer Engineering and Science*, 36(13) :1755–1768, 1996. [26](#)
- [42] Christian Maier. Infrared temperature measurement of polymers. *Polymer Engineering and Science*, 36(11) :1502–1512, 1996. [26](#)

- [43] L. Sridhar and K.A. Narh. Computer simulation of the effect of thermal contact resistance on cooling time in injection molding. *SIMULATION*, 73(3) :144–148, 1999. [v](#), [27](#)
- [44] A. Bendada, A. Derdouri, M. Lamontagne, and Y. Simard. Analysis of thermal contact resistance between polymer and mold in injection molding. *Applied Thermal Engineering*, 24(14-15) :2029–2040, 2004. [v](#), [27](#), [28](#), [31](#)
- [45] L. Sridhar and K. A. Narh. Finite size gap effects on the modeling of thermal contact conductance at polymer-mold wall interface in injection molding. *Journal of Applied Polymer Science*, 75 :1776–1782, 2000. [28](#), [31](#)
- [46] H. Massé, EE Arquis, D. Delaunay, S. Quilliet, and P. H. Le Bot. Heat transfer with mechanically driven thermal contact resistance at the polymer-mold interface in injection molding of polymers. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 47(8-9) :2015–2027, 2004. [v](#), [28](#), [29](#), [30](#), [31](#)
- [47] 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. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 52(5-6) :1443–1450, 2009. [28](#), [30](#), [31](#)
- [48] J. F. Luye. *Etude thermophysique du refroidissement du polypropylène injecté*. PhD thesis, 1999. [30](#)
- [49] G. Titomanlio and K. M. B. Jansen. In-mold shrinkage and stress prediction in injection molding. *Polymer Engineering and Science*, 36 :2041–2049, 1996. [31](#), [32](#), [33](#)
- [50] T. Azdast, A. H. Behraves, K. Mazaheri Body, and Darvishi M. M. Effect of cooling time on in-mold constrained shrinkage of injection molded plastic parts in consideration of residual stresses. 2008. [31](#), [32](#)
- [51] K. M. B. Jansen, D. J. Van Dijk, and M. H. Husselman. Effect of processing conditions on shrinkage in injection molding. *Polymer Engineering and Science*, 38 :838–846, 1998. [v](#), [vi](#), [31](#), [32](#), [33](#), [34](#), [35](#)
- [52] K. M. B. Jansen and G. Titomanlio. Effect of pressure history on shrinkage and residual stresses-injection molding with constrained shrinkage. *Polymer Engineering and Science*, 36(15) :2029–2040, 1996. [v](#), [32](#)
- [53] F. DeSantis, R. Pantani, V. Speranza, and G. Titomanlio. As-molded shrinkage on industrial polypropylene injection molded parts : experiments and analysis. *International Journal of Material Forming*, 1(0) :719–722, 2008. [vi](#), [32](#), [35](#), [37](#), [38](#)
- [54] Felice DeSantis, Roberto Pantani, Vito Speranza, and Giuseppe Titomanlio. Analysis of shrinkage development of a semicrystalline polymer during injection molding. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49(5) :2469–2476, 2010. [vi](#), [32](#), [35](#), [36](#), [37](#), [38](#)

- [55] Mustafa Kurt, Yusuf Kaynak, Omer Kamber, Bilcen Mutlu, Barkin Bakir, and Ugur Koklu. Influence of molding conditions on the shrinkage and roundness of injection molded parts. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 46(5) :571–578, 2010. [32](#)
- [56] D. Delaunay, P. Le Bot, R. Fulchiron, J. F. Luye, and G. Regnier. Nature of contact between polymer and mold in injection molding. part ii : Influence of mold deflection on pressure history and shrinkage. *Polymer Engineering and Science*, 40 :1692–1700, 2000. [vi](#), [32](#), [34](#), [36](#)
- [57] H. Kumazawa. *SPE ANTEC Tech. Papers*, 40 :817, 1994. [33](#)
- [58] Du-Soon Choi and Yong-Taek Im. Prediction of shrinkage and warpage in consideration of residual stress in integrated simulation of injection molding. *Composite Structures*, 47(1-4) :655–665, 1999. [33](#)
- [59] Wolfgang Dietz. A cooling time model for plastics processing operations. 18 :1030–1036, 1978. [vi](#), [39](#), [41](#), [45](#), [46](#), [48](#), [57](#), [75](#)
- [60] R. Pantani, V. Speranza, and G. Titomanlio. Relevance of mold-induced thermal boundary conditions and cavity deformation in the simulation of injection molding. *Polymer Engineering and Science*, 41 :2022–2035, 2001. [vi](#), [39](#), [42](#)
- [61] R. Brown. *Physical testing of rubber*. Springer, 2006. [41](#)
- [62] Martin Rides, Junko Morikawa, Lars Halldahl, Bruno Hay, Hubert Lobo, Angela Dawson, and Crispin Allen. Intercomparison of thermal conductivity and thermal diffusivity methods for plastics. *Polymer Testing*, 28(5) :480–489, 2009. [41](#)
- [63] N. Sombatsompop and A. K. Wood. Measurement of thermal conductivity of polymers using an improved lee’s disc apparatus. *Polymer Testing*, 16(3) :203–223, 1997. [41](#)
- [64] Wilson Nunes dos Santos. Thermal properties of melt polymers by the hot wire technique. *Polymer Testing*, 24(7) :932–941, 2005. [vi](#), [41](#), [43](#)
- [65] Wilson Nunes dos Santos. Thermal properties of polymers by non-steady-state techniques. *Polymer Testing*, 26(4) :556–566, 2007. [41](#)
- [66] A. Dawson, M. Rides, and J. Nottay. The effect of pressure on the thermal conductivity of polymer melts. *Polymer Testing*, 25(2) :268–275, 2006. [vi](#), [xi](#), [41](#), [44](#), [45](#), [46](#), [57](#), [75](#), [80](#), [102](#), [108](#), [110](#), [124](#), [126](#)
- [67] Per Andersson and Bertil Sundqvist. Pressure dependence of the thermal conductivity, thermal diffusivity, and specific heat of some polymers. 13 :243–251, 1975. [41](#), [48](#)
- [68] V. P. Privalko and N. A. Rekheta. Effect of pressure on the thermal conductivity of polymers. *Journal of Thermal Analysis*, 38(5) :1083, 1992. [41](#)

- [69] J. F. Luyé, G. Régnier, Ph Le Bot, D. Delaunay, and R. Fulchiron. Pvt measurement methodology for semicrystalline polymers to simulate injection-molding process. *Journal of Applied Polymer Science*, 79 :302–311, 2001. [ix](#), [44](#), [52](#), [54](#), [55](#), [56](#), [104](#), [121](#), [122](#)
- [70] UserCom. Information pour les utilisateurs des systemes d’analyse thermique mettler toledo, Juin 1998. [46](#), [47](#)
- [71] K. H. Hsieh and Y. Z. Wang. Heat capacity of polypropylene composite at high pressure and temperature. 30 :476–479, 1990. [vi](#), [48](#), [49](#), [57](#), [80](#), [108](#), [110](#), [124](#)
- [72] A. L. Kovarskii. *High-pressure chemistry and physics of polymers*. CRC Press, 1994. [50](#)
- [73] R. S. Spencer and G. D. Gilmore. Equation of state for high polymers. *Journal of Applied Physics*, 21(6) :523–526, 1950. [50](#)
- [74] R. N. Haward. Compressibility of polymers. *Journal of Polymer Science Part A-2 : Polymer Physics*, 7(1) :219–229, 1969. [50](#)
- [75] P. G. Tait. Report on some of the physical properties of fresh water and sea water. *Physics and Chemistry of the Voyage of H.M.S Challenger vol. II, part IV*, 1888. [50](#), [57](#), [103](#)
- [76] C. A. Hieber. Modelling the pvt behavior of isotactic polypropylene. *International Polymer Processing*, 12(3) :249–256, 1997. [vi](#), [51](#), [52](#)
- [77] 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 polypropylene at elevated pressures. *Macromol. Mater. Eng.*, 290 :443–455, 2005. Polymer Technology, Department of Mechanical Engineering, Eindhoven University of Technology, The Netherlands mate - 5168. [52](#)
- [78] J.D. Hoffman and J.J. Weeks. Melting process and equilibrium melting temperature of polychlorotrifluoroethylene. *Journal of Research of the National Bureau of Standards - A : Physics and Chemistry*, vol. 66A, 1962. [vi](#), [53](#), [54](#)
- [79] Kehl T.A. Starkweather H.W. Jones G.A. Zoller, P. The equation of state and heat of fusion of poly(ether ether ketone). *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 27 :993–1007, 1989. [56](#), [121](#)
- [80] Documentation de la presse d’injection dk 110/200. [60](#)
- [81] Kistler. Documentation du capteur combiné pt (pression/température). [63](#)
- [82] Synervia. Documentation du capteur de flux de chaleur. [65](#)
- [83] Youssef Farouq, Cécile Nicolazo, Alain Sarda, and Rémi Deterre. Temperature measurements in the depth and at the surface of injected thermoplastic parts. *Measurement*, 38(1) :1–14, 2005. [68](#)

- [84] Sefram. Documentation de la centrale d'acquisition das 1000. 68
- [85] Yves Jannot. *Transferts thermiques*. Ecole de Mines Nancy, 2009. 72
- [86] THERMOCONCEPT. Journée de présentation du dispositif hot disk, 2009. 73
- [87] Théo Le Palec. Refroidissement rapide et caractérisation de polypropylène, 2010. 73
- [88] R. Pantani, F. De Santis, V. Brucato, and G. Titomanlio. Analysis of gate freeze-off time in injection molding. *Polymer Engineering and Science*, 44(1) :1–17, 2004. 82
- [89] R. Le Goff. *Etude et modélisation des transferts thermiques lors de la solidification des pièces injectées en polymère semi-cristallin chargés de fibres*. PhD thesis, 2006. 88, 98, 133, 134
- [90] Comsol multiphysics - quick start and quick reference. 106
- [91] A. Gitsas and G. Floudas. Pressure dependence of the glass transition in atactic and isotactic polypropylene. *Macromolecules*, 41(23) :9423–9429, 2008. 121, 123, 135
- [92] Morphology and thermal properties in the binary blends of poly(propylene-co-ethylene) copolymer and isotactic polypropylene with polyethylene. *Polymer*, 48(10) :2946–2957, 2007. 122
- [93] 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 Journal of Optimization*, 9(1) :112–147, 1998. 122
- [94] The  $[\gamma]$ -phase of high molecular weight isotactic polypropylene. ii : The morphology of the  $[\gamma]$ -form crystallized at 200 mpa. *Polymer*, 38(23) :5725–5733, 1997. 123, 131



# Annexe 1 : Thermocouple type K

## Caractéristiques du thermocouple type K

Le thermocouple type K se compose de deux fils de thermocouple de type T1 (Alliage pour thermocouples Ni90/Cr10) et de type T2 (Alliage pour thermocouples Ni95/(Al+Mn+Si)5).

Le premier type de thermocouple T1 – Alliage pour thermocouples Ni90 / Cr10 a une appellation commerciale Chromel, il compose l'élément positif de l'alliage de thermocouple de type K. Le deuxième type de thermocouple T2 – Alliage pour thermocouples Ni95 / (Al+Mn+Si) 5 a une appellation Alumel, il est l'élément négatif du thermocouple de type K, l'élément positif étant le T1. Le thermocouple peut être utilisé jusqu'à 1250°C dans des atmosphères oxydantes et est probablement le thermocouple le plus commun. Le fil thermocouple a les caractéristiques techniques suivantes :

- Diamètre du conducteur : 0,05 mm
- Epaisseur d'isolant : 0,003 mm
- Isolant : Polyimide
- Masse volumique ( $\text{g/cm}^3$ ) : 8,5 pour T1 et de 8,5 à 8,7 pour T2
- Coefficient d'expansion thermique ( $\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) à 1000°C : de 17,2 à 20 pour T1 et de 16,8 à 20 pour T2.
- Conductivité thermique ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) à 23°C : 19 pour T1 et de 30 à 32 pour T2.
- Température maximale d'utilisation dans l'air (°C) : 1100.

## Soudage des thermocouples par résistance

Nous avons effectué le soudage des thermocouples à l'aide d'une soudeuse par point (cf. figure 5.1).

- La tête de soudage à électrodes opposées possède les caractéristiques suivantes :
- La force de soudure est réglable par vernier dix tours situé sur la partie supérieure.
  - Le déclenchement du générateur est assuré par un switch lorsque la force affichée est atteinte.
  - Le guidage vertical des électrodes est assuré par des douilles à billes avec rattrapage de jeu latéral.



FIG. 5.1 – Soudeuse par point.

## Précision de mesure en thermocouple de type K

Les imprécisions de mesure ci-dessous sont données en valeurs maximales par le constructeur Sefram de l'enregistreur multivoie DAS 1000 (les valeurs typiques sont 2 à 3 fois plus faibles). La précision de mesure en température est le cumul de plusieurs sources d'imprécision possibles.  $P_l$  : précision de linéarisation,  $P_s$  : précision soudure froide,  $P_m$  : précision mesure de la tension équivalente et  $P_d$  : précision des décalages de mesure.

La précision totale  $P_t$  est donc :

$$P_t = P_l + P_s + P_m + P_d$$

Pour l'enregistreur,  $P_l = \pm 0,25^\circ\text{C}$ ,  $P_s = \pm 1,25^\circ\text{C}$  et  $P_d = \pm 0,15\%$  du décalage ( $\pm 0,07^\circ\text{C}$ ) pour tous les thermocouples.  $P_m$  dépend du calibre tension utilisé par l'appareil. L'erreur de mesure en degré sera alors l'erreur en tension divisée par la pente du thermocouple en Volt/ $^\circ\text{C}$ . Pour chaque thermocouple il est donné à titre indicatif une pente à une température. Cette pente est significative du thermocouple et permet ensuite de déduire l'erreur en température : il faut lire la pente dans les tables de thermocouples puisqu'elle varie en fonction de la température. Pour tous les calibres de tension, la précision est  $\pm 0,1\%$  soit  $\pm 10\mu\text{v}$ . La précision de mesure de la tension équivalente a pour expression :  $P_m = (\text{Erreur en tension}) / (\text{Pente en volt}/^\circ\text{C}) = (\pm 10\mu\text{v}) / (40\mu\text{v}/^\circ\text{C}) = \pm 0,25^\circ\text{C}$ . La précision maximale est  $P_t = 0,25 + 1,25 + 0,25 + 0,07 = \pm 1,82^\circ\text{C}$ . La précision minimale est égale à  $P_t/3$  qui est de l'ordre de  $\pm 0,6^\circ\text{C}$ , donc la précision moyenne est égale à  $(1,82 + 0,6)/2$  soit  $\pm 1,21^\circ\text{C}$ .

# Annexe 2 : Liste des publications

## Publication

- "Pressure influence on crystallization kinetics during injection molding", **Minh Cuong Lê**, Sofiane Belhabib, Cécile Nicolazo, Philippe Vachot, Pierre Mousseau, Alain Sarda, Rémi Deterre, Journal of Materials Processing Technology 211(11) (2011), pp. 1757-1763.

## Congrès

- "*Investigation Of The Influence Of Packing Pressure On Crystallization Kinetics Of A Semi-Crystalline Polymer Using In Situ Temperature Measurement In An Injected Part*", **Minh Cuong Lê**, Sofiane Belhabib, Cécile Nicolazo, Alain Sarda, Rémi Deterre, Philippe Vachot, International Conference on Advances in Materials and Processing Technologies 2010, 24-27 October 2010 in Paris, France.
- "*Identification de la conductivité thermique d'un polymère semi-cristallin en exploitant la mesure de température au coeur d'une pièce moulée par injection*", **Minh Cuong Lê**, Sofiane Belhabib, Cécile Nicolazo, Philippe Vachot, Alain Sarda, 20ème Congrès Français de Mécanique, Besançon du 29 Août au 02 Septembre 2011.
- "*Etude de l'influence de la pression de maintien sur la cinétique de cristallisation d'un polymère semi-cristallin en exploitant la mesure in situ de température dans une pièce injectée*", **Minh Cuong Lê**, Sofiane Belhabib, Alain Sarda, Cécile Nicolazo, Philippe Vachot, Rémi Deterre, 16ème Colloque National de la Recherche dans les IUT, Anger du 9 au 11 Juin 2010.