

Thèse de Doctorat

Jalal FARAJ

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

École doctorale : SPIGA

Discipline : Energétique, Thermique, Génie des procédés

Spécialité : Thermique

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

Analyse thermocinétique de la cristallisation en milieu confiné d'un composite à base d'une résine thermoplastique (Polyamide 66)

JURY

Rapporteurs :	Éric ARQUIS, Gilles REGNIER,	Professeur, Professeur,	Bordeaux INP Arts et métiers
Examineurs :	Nadine ALLANIC, Joël BREARD, Nicolas BOYARD, Didier DELAUNAY, Gilles ORANGE,	Maître de conférences, Professeur, Chargé de recherche CNRS (HDR), Directeur de recherche CNRS, Docteur-ingénieur (HDR),	Université de Nantes Université du Havre Université de Nantes Université de Nantes R&D, Solvay
Directeur de Thèse :	Jean-Luc BAILLEUL,	Maître de conférences (HDR),	Université Nantes

Remerciements

*Le bonheur le plus doux est celui qu'on partage
[Jacques Delille]*

Tout d'abord, pour m'avoir permis de mener ce projet à bien et de vivre de tels moments, je tiens donc à remercier mon directeur de thèse Jean-Luc Bailleul pour la confiance qu'il m'a donné et m'avoir permis de travailler sur ce projet, la pertinence de ses réflexions et ses recommandations ont grandement contribué à ma formation et à l'aboutissement de ces travaux. Un grand merci à mon co-directeur Didier Delaunay pour ses encouragements et la motivation qu'il a su me transmettre du début à la fin de ma thèse. Je tiens à remercier Nicolas Boyard d'avoir encadré cette thèse, d'avoir gardé en toutes circonstances un œil critique et bienveillant sur mes travaux. Jean-Luc, Didier et Nicolas vous êtes gravés dans ma mémoire et je suis très ravi d'avoir travaillé avec vous.

Merci à Joël Bréard d'avoir accepté d'être le président du jury. Je remercie également les rapporteurs Gilles Régnier et Éric Arquis pour avoir expertisé mon manuscrit de thèse et pour leurs remarques précieuses. Je tiens à remercier Nadine Allanic et Gilles Orange d'avoir accepté d'être parmi les membres de jury et de commenter mes travaux.

J'aimerais remercier l'Agence National de la Recherche (ANR) qui a financé mes travaux de thèse proposés dans le cadre du projet TAPAS. Merci aux partenaires industriels (Hutchinson, Isojet, TechniModul, Solvay) et les partenaires académique (GeM, LOMC, LaMcos et CNRT) d'avoir enrichis mes compétences dans le domaine de la mise en forme des matériaux composites.

Je tiens à remercier en particulier Gilles Orange et Didier Tupinier pour l'organisation parfaite du projet et surtout le suivi semestrielle de l'avancement de ces travaux.

Je remercie aussi la directrice du laboratoire Cathy Castelain de m'avoir accueilli dans le laboratoire et pour ses précieux conseils. J'ai également une pensée pour tous les chercheurs permanents du laboratoire que j'ai côtoyé avec plaisir pendant ces années.

Je remercie Nadège Brosset, Emilie Gadoin, Didier Louvet, Yvan Jarny et Jérôme Bellettre pour votre accueil chaleureux au sein de l'école Polytechnique de l'université de Nantes.

Merci à Nicolas Lefèvre (le monstre ☺) qui a participé à l'élaboration de toute les parties expérimentales de cette thèse, ainsi qu'à l'ensemble du service technique du laboratoire pour leurs aides.

Un grand merci aux membres de service administratif Brigitte, Christine et Nathalie. Je vous remercie pour votre sympathie. Merci de m'avoir aidé à gérer toutes les tâches administratives, déplacements, problèmes informatiques etc...

Merci à Julien Aubril avec qui j'ai partagé avec plaisir mon bureau pendant un an.

Merci à Baptiste Pignon avec qui j'ai collaboré, travaillé et découvert le monde des sphérolites (le mangeur des sphérolites ça me dit quelque chose ☺). Je te remercie mon ami de m'avoir

aidé à préparer mon « speech » pour la soutenance, pour tes conseils afin de mettre en valeur mes travaux. Je te remercie pour le temps que tu m'a accordé à corriger mes fautes orthographiques. Tout simplement un merci qui tend vers l'infini...

Merci Ugo (le surfeur), Kevin (le gentleman), Maxime (l'aventurier), Simon (Le râleur), Arthur (le processeur), Taleb (le charmeur), Cyril (le tatoueur) et Romain (le tranquille) avec lesquels j'ai partagé quelques années de plaisir, je suis tout simplement très ravis de vous avoir rencontré durant cette période qui est passée trop vite.

Merci à Guillaume Cazaux avec qui j'ai commencé mon aventure dans le monde de la recherche et avec qui j'ai pu collaborer régulièrement.

Merci à tous les thésards et post-doc que j'ai rencontrés pendant ces trois ans pour leur bonne humeur et pour les parties de foot, badminton, babyfoot...

Je ne peux pas oublier mes parents (Siham et Samir) et leurs sacrifices, et aussi mes frères (Jad, Bilal et Ali) qui m'ont toujours soutenus malgré la distance. Mon jumeau Bilal je te remercie d'avoir été le représentant de la famille le jour J.

Merci à ma belle-famille pour leurs soutiens et la confiance qu'ils m'ont accordés.

Donia, merci du plus profond de mon cœur pour ton soutien et d'avoir été à côté de moi en toutes circonstances, et en particulier durant les moments où j'étais insupportable ☺. Merci d'être ma femme. Merci à ma petite perle « Perla » de m'avoir transmis des forces malgré que tu as juste quelques mois.

Table des matières

Nomenclature	v
Introduction	1
Chapitre I- Etude bibliographique : La mise en forme des composites à base d'une résine thermoplastique et quelques verrous scientifiques associés	
<u>I. LES COMPOSITES</u>	<u>8</u>
I.1. LES MATRICES THERMOPLASTIQUES	8
I.1.1. LES THERMOPLASTIQUES AMORPHES	9
I.1.2. LES THERMOPLASTIQUES SEMI-CRISTALLINS	9
I.2. LES CHARGES ET LES RENFORTS	9
<u>II. PROCEDES DES MISES EN FORME DES COMPOSITES THERMOPLASTIQUES</u>	<u>11</u>
II.1. INJECTION DE GRANULES RENFORCES (FIBRES COURTES)	11
II.2. INJECTION D'UN PREMELANGE A BASE DE POLYMERE PULVERULENT (DRY BLEND)	12
II.3. THERMOPLASTIQUES RENFORCES ESTAMPABLES (TRE)	12
II.3.1. FABRICATION DES PLAQUES TRE	12
II.3.2. MOULAGE DES PLAQUES EN TRE	13
II.4. LES PROCEDES EN MOULE FERME DITS « TRADITIONNELS »	14
II.4.1. RESIN TRANSFER MOULDING (RTM)	16
II.4.2. VACUUM ASSISTED RESIN TRANSFER MOULDING (VARTM)	17
II.4.3. RESIN INFUSION UNDER FLEXIBLE TOOL (RIFT)	18
II.4.4. REACTIVE INJECTION MOULDING (RIM)	18
II.5. AUTRES PROCEDES	19
II.5.1. LES PROCEDES PAR VOIX SECHE : LES PRE-IMPREGNES	19
II.5.2. MOULAGE PAR THERMOCOMPRESSION	20
II.5.3. PULTRUSION	20
II.5.4. THERMOFORMAGE	21
<u>III. FOCUS SUR LE MISE EN ŒUVRE DES COMPOSITES THERMOPLASTIQUES PAR RTM</u>	<u>21</u>
III.1. INJECTION DES POLYMERES THERMOPLASTIQUES ET LES PROBLEMES RENCONTRES	22
III.1.1. REMPLISSAGE DE L'EMPREINTE	22
III.1.2. CONFORMITE DIMENSIONNELLE DE LA PIECE: « RETRAIT ET DEFORMATION »	22

III.1.3. DEFAUTS DE SURFACE	23
III.1.4. OPTIMISATION DU TEMPS DE CYCLE	24
III.2. EFFET DE LA VISCOSITE SUR LA MISE EN FORME DES COMPOSITE THERMOPLASTIQUES	24
<u>IV. LA PROBLEMATIQUE ET LES VERROUS SCIENTIFIQUES</u>	<u>26</u>
<u>Liste des références</u>	<u>29</u>

Chapitre II- Caractérisation de la cristallisation des polymères semi-cristallins

<u>I. CRISTALLISATION DES THERMOPLASTIQUES SEMI-CRISTALLINS</u>	<u>36</u>
I.1. MICROSTRUCTURE	36
I.2. TEMPERATURE DE FUSION D'UN CRISTAL PARFAIT	39
I.3. APPROCHE LOCALE	40
I.3.1. GERMINATION	40
I.3.2. CROISSANCE	43
I.4. CRISTALLISATION SECONDAIRE	45
I.5. APPROCHE GLOBALE	46
I.5.1. THEORIE D'AVRAMI	47
I.5.2. APPROCHE DIFFERENTIELLE	50
I.5.3. EQUATIONS DE SCHNEIDER	50
I.5.4. EQUATIONS D'HAUDIN ET CHENOT	51
I.6. TECHNIQUES DE MESURES DE LA CINETIQUE DE CRISTALLISATION	51
I.6.1. CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE	52
I.6.1.1. TECHNIQUE DE CARACTERISATION DE LA CINETIQUE DE CRISTALLISATION	54
<u>II. CARACTERISATION DE LA CINETIQUE DE CRISTALLISATION</u>	<u>55</u>
II.1. PRESENTATION DU POLYMERE POLYAMIDE 66« PA 66 »	55
II.2. CRISTALLISATION ISOTHERME	56
II.2.1. CARACTERISATION DE LA CINETIQUE DE CRISTALLISATION A FAIBLE VITESSE DE REFROIDISSEMENT (PAR CALORIMETRIE CLASSIQUE)	57
II.2.2. DETERMINATION DE LA TEMPERATURE THERMODYNAMIQUE DE FUSION	60
II.2.3. ETUDE MICROSCOPIQUE DE LA CROISSANCE DES SPHEROLITES	60
II.2.4. CARACTERISATION DE LA CINETIQUE DE CRISTALLISATION A HAUTE VITESSE DE REFROIDISSEMENT (PAR CALORIMETRIE FLASH)	63
II.2.4.1. PRESENTATION DE L'APPAREIL	63
II.2.4.2. PREPARATION DE L'ECHANTILLON	64
II.2.4.3. ESTIMATION DE LA MASSE DE L'ECHANTILLON	65

II.2.4.4. CHOIX DE LA VITESSE DE REFROIDISSEMENT ET ANALYSE DE SON INFLUENCE SUR LE COMPORTEMENT LORS DE LA SOLIDIFICATION	66
II.2.4.5. COMPORTEMENT EN FUSION DU PA 66	69
II.2.4.6. INFLUENCE DE LA MASSE DE L'ECHANTILLON EN DSC FLASH	72
II.2.5. CRISTALLISATION ISOTHERME A HAUTE VITESSE DE REFROIDISSEMENT	80

III. EFFET DE LA MASSE MOLAIRESUR LA CINETIQUE DE CRISTALLISATION **85**

IV. EFFET DES ADDITIFS SUR LA CINETIQUE DE CRISTALLISATION **87**

V. CRISTALLISATION SECONDAIRE **88**

VI. CONCLUSION PARTIELLE **90**

Liste des références **93**

Chapitre III- Etude des transferts de chaleur couplés à la cristallisation lors de la mise en forme de composites à matrice thermoplastique

I. COUPLAGE DES TRANSFERTS DES CHALEURS A LA CINETIQUE DE CRISTALLISATION **105**

I.1. LE REGIME DE COUPLAGE	107
I.2. CHALEUR SPECIFIQUE	108
I.3. VOLUME SPECIFIQUE	109
I.3.1. MODELE SEMI-EMPIRIQUE	110
I.3.1.1. MODELE DE TAIT	111
I.3.1.2. MODELE IKV (SPENCER ET GILMORE MODIFIE)	111
I.3.2. APPAREILS DE MESURES DU VOLUME SPECIFIQUE	112
I.3.2.1. APPAREILS PVT A PISTON	112
I.3.2.2. APPAREIL PVT A FLUIDE (GNOMIX)	114
I.4. CONDUCTIVITE THERMIQUE	115
I.4.1. METHODE EN REGIME STATIONNAIRE	115
I.4.2. METHODES EN REGIME TRANSITOIRE	117

II. MESURE DES PROPRIETES THERMOPHYSIQUES DE RESINES PA 66 ET DE COMPOSITES A MATRICE PA 66 **121**

II.1. MESURE DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE	122
II.2. MESURE DE LA CHALEUR SPECIFIQUE	125

II.3. MESURE DU VOLUME SPECIFIQUE	126
<hr/>	
<u>III. ETUDE DES TRANSFERTS DE CHALEUR LORS DE L'ELABORATION D'UNE PIECE COMPOSITE</u>	<u>132</u>
III.1. MODELE NUMERIQUE	132
III.2. ANALYSE DES SENSIBILITES DU MODELE NUMERIQUE	135
III.2.1. SENSIBILITE A LA CONDUCTIVITE THERMIQUE	135
III.2.2. SENSIBILITE A LA CHALEUR SPECIFIQUE	138
III.2.3. SENSIBILITE A LA MASSE VOLUMIQUE	139
III.2.4. SENSIBILITE A L'ENTHALPIE DE CRISTALLISATION	141
III.2.5. SENSIBILITE A LA FONCTION DE NAKAMURA « K_{NAK} »	143
III.2.6. INFLUENCE DE L'EXPOSANT D'AVRAMI	144
III.2.7. CONCLUSION PARTIELLE	145
<hr/>	
<u>IV. VALIDATIONS DU MODELE NUMERIQUE</u>	<u>146</u>
IV.1. PRESENTATION DES DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX	146
IV.1.1. PETIT MOULE TAPAS	146
IV.1.2. MOULE DE CONFINEMENT	148
IV.1.2.1. CAPTEUR DE FLUX	149
IV.1.2.2. ETALONNAGE DE CAPTEUR DE FLUX	150
IV.1.3. DISPOSITIF RTM-TP	151
IV.1.3.1. EXTRUDEUSE ET POT DE TRANSFERT	152
IV.2. COMPARAISONS ENTRE MESURES EXPERIMENTALES ET SIMULATIONS NUMERIQUES	154
IV.2.1. PETIT MOULE TAPAS	153
IV.2.2. MOULE DE CONFINEMENT	155
IV.2.3. MOULE RTM-TP	157
<hr/>	
<u>V. CONCLUSION PARTIELLE</u>	<u>158</u>
<hr/>	
<u>Liste des références</u>	<u>160</u>

Chapitre IV- Elaboration de composites à base de PA 66 avec un procédé RTM / Etude du confinement de la matrice par les fibres

<u>I. PRESENTATION DU TISSU</u>	<u>167</u>
I.1. PERMEABILITE DES RENFORTS FIBREUX	168
I.2. ESTIMATION DU TEMPS D'INJECTION	170

<u>II. ELABORATION DE COMPOSITES A BASE DE LA RESINE PA 66 (F)</u>	171
II.1. PROTOCOLE ET CONDITIONS EXPERIMENTALES	171
II.1.1. ANALYSE DES ENREGISTREMENTS EN PRESSION LORS DE L'ELABORATION DES COMPOSITES 171	
II.1.2. VITESSE D'ECOULEMENT	174
II.1.3. ESTIMATION DU TAUX DE CISAILLEMENT	176
II.2. ANALYSE DES FLUX DE CHALEUR LORS DE L'ELABORATION DES COMPOSITES	181
II.3. INFLUENCE DU CISAILLEMENT SUR LA CRISTALLISATION	183
II.4. ETUDE DE LA CRISTALLISATION DANS UN MILIEU CONFINE PAR LES MECHEES ET LES FIBRES 187	
<u>III. ESTIMATION EXPERIMENTALE DE LA RESISTANCE THERMIQUE DE CONTACT « RTC »</u>	190
<u>IV. CONCLUSION PARTIELLE</u>	194
<u>Liste des références</u>	196
<u>Conclusion générale et perspectives</u>	199

Nomenclature

Lettres et symboles : Transfert de chaleur

BP	Basse pression	Pa
c_p	Capacité thermique massique	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
CTE	Coefficient de dilation thermique linéaire	K^{-1}
e	Épaisseur	m
Gr	Nombre de Grashof	–
h	Coefficient d'échange par convection	$W.m^{-2}.K^{-1}$
HP	Haute pression	Pa
L_c	Longueur caractéristique	m
Nu	Nombre de Nusselt	–
P	Pression	Pa
Q	Source de chaleur	$W.m^{-3}$
Ra	Nombre de Rayleigh	–
Re	Nombre de Reynold	–
RTC	Résistance thermique de contact	$m^2.K.W^{-1}$
Ri	Nombre de Richardson	–
R_v	Retraits volumique	–
T	Température	K
u	Vitesse de l'écoulement	$m.s^{-1}$
α	Diffusivité thermique	s^{-1}
v	Volume spécifique	$m^3.kg^{-1}$
λ	Conductivité thermique	$W.m^{-1}.K^{-1}$
ρ	Masse volumique	$kg.m^{-3}$
φ	Densité de flux	$W.m^{-2}$
Φ	Flux	W
β	Coefficient de dilatation thermique	K^{-1}

Lettres et symboles : Cristallisation

G	Vitesse de croissance des sphérolites	m/s
K_{Av}	Coefficient d'Avrami	s^{-n}
K_g	Constante du régime de croissance	K^2
K_{Oz}	Coefficient d'Ozawa	$(s/K)^{-n}$
K_{Nak}	Coefficient de Nakamura	s^{-1}
l	Épaisseur d'une lamelle cristalline	m
m	Masse	kg
n	Exposant d'Avrami	–
N	Nombre de germes	m^{-3}
\dot{N}	Vitesse de nucléation	$m.s^{-1}$
N_0	Nombre de germe activé	m^{-3}
PF	Phénolformaldéhyde	–
q	Fréquence d'activation	s^{-1}
R	Constante des gaz parfaits	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
$t_{1/2}$	Temps de demi cristallisation	s
T_c	Température de cristallisation	K

T_g	Température de transition vitreuse	K
T_f	Température de fusion	K
T_f^0	Température de fusion thermodynamique	K
T_∞	Température à partir de laquelle tout mouvement moléculaire devient impossible	K
U^*	Energie d'activation	$J.mol^{-1}$
α	Cristallinité relative	—
ΔG	Variation d'enthalpie libre	$J.g^{-1}$
ΔH_C	Enthalpie massique de cristallisation	$J.kg^{-1}$
ΔT	Degré de surfusion	K
σ	Enthalpie libre de surface d'un germe (e extrémité, gs germe-substrat et ms fondu-substrat)	$J.m^{-2}$
X	Fraction volumique	—
X_C	Taux de cristallinité	—
ΔH_f^0	Enthalpie de fusion pour un polymère 100% cristallin	$J.kg^{-1}$
ΔH_f	Enthalpie de fusion	$J.kg^{-1}$

Lettres et symboles : cisaillement et perméabilité

k	Perméabilité	m^2
L	Longueur de la préforme	m
n	Indice de pseudoplasticité/indice d'écoulement	—
Q	Débit volumique	$m^3.s^{-1}$
t_{inj}	Temps d'injection	s
t_r	Temps de relaxation	s
V_{inj}	Vitesse d'injection	$m.s^{-1}$
ϕ	Porosité	—
μ	Viscosité dynamique	$Pa.s$
η	Viscosité dynamique de cisaillement	$Ps.s$
τ	contrainte tangentielle de cisaillement	$N.m^{-2}$
$\dot{\gamma}_p$	Taux de cisaillement aux parois	s^{-1}
$\dot{\gamma}_a$	Taux de cisaillement apparente	s^{-1}

Introduction générale

Le secteur du transport fait aujourd'hui face, plus que jamais, à la problématique d'économie d'énergie qui passe notamment par un allègement des structures. Parmi les différentes solutions envisagées, l'utilisation des matériaux composites est une voie prometteuse. En conséquence, au cours de ces dernières années l'utilisation de ces matériaux dans le domaine du transport est en croissance rapide et régulière, croissance soutenue par la diversité des applications possibles et le compromis masse/performance que ces matériaux présentent. Dans le cas particulier des composites à matrice thermoplastique qui nous intéressent dans ce travail, leur soudabilité, leur résilience, ou encore la perspective de leur recyclabilité en font des candidats de choix face aux composites à base d'une résine thermodurcissable. Cependant, la mise en forme des composites à matrice thermoplastique reste à ce jour encore délicate, en comparaison avec ceux dont la matrice est thermodurcissable, en raison notamment de leur forte viscosité et de leur haute température de mise en œuvre lorsqu'il s'agit de polymères hautes performances (PPS, PEEK, PEKK ...). En outre, l'utilisation de polymères plus visqueux a pour conséquence d'augmenter le temps de mise en forme dans un secteur où les contraintes sur les cadences de production sont importantes.

Les travaux présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans le cadre du programme TAPAS (Thermoplastic Process for Automotive Composite Structures) de l'Agence Nationale de la Recherche (ANR). Ce projet, porté par la société Solvay, a démarré en février 2012 avec la collaboration de plusieurs industriels et laboratoires académiques spécialisés. La Figure 1 rassemble l'ensemble de ces partenaires.



Figure 1: Partenaires du programme ANR-TAPAS

Le projet TAPAS propose de développer de nouvelles voies matériaux/procédés pour la réalisation de pièces composites à base d'une résine polyamide 66 (PA 66) haute fluidité associée avec des renforts continus. L'objectif est de réaliser rapidement des pièces à géométrie

complexe à partir de l'utilisation de nouveaux polymères à haute fluidité pour permettre une imprégnation des renforts dans un moule sous faible pression. Dans ce but, le projet TAPAS s'articule autour de deux problématiques principales :

- la première est associée au polymère et à sa formulation pour permettre une diminution de sa viscosité et ainsi en améliorer sa "processabilité".
- la seconde est liée à la compréhension du procédé LCM (Liquid Composite Molding) et son adaptation à l'élaboration de pièces composites à matrice thermoplastique sous faible pression (inférieure à 10 bars).

Après optimisation des conditions de mise en œuvre, les modèles procédés développés seront validés sur une pièce fonctionnelle réelle ayant une géométrie complexe (cf. Figure 2).



Figure 2: Triangle de suspension réalisé en fibre de carbone

La première problématique se base sur le constat que la forte viscosité des polymères thermoplastiques à l'état fondu ne permet pas de réaliser des composites à fibres continues par moulage basse pression. La réduction de cette viscosité implique une modification importante de la chimie de ces polymères. Cette réduction de la viscosité du PA 66 est réalisée par l'entreprise Solvay dont l'objectif est d'abaisser la viscosité dynamique conventionnelle de 200 Pa.s à 2 Pa.s. Cette diminution permet une réduction du temps d'injection lors du procédé et par conséquent une augmentation de la cadence de production. Trois stratégies ont été entreprises afin d'atteindre cet objectif :

- diminution de la longueur des chaînes polymères.
- formulation du polymère à partir d'un additif fluidifiant renforçant également certaines propriétés du PA 66.
- mélange de deux PA 66 de différentes longueurs de chaînes, pour fluidifier et conserver certaines propriétés physiques comme la ténacité du polymère qui diminue avec la réduction de la longueur de chaîne.

La seconde problématique s'attache à la qualité finale des pièces réalisées, qui dépend notamment de la maîtrise du cycle thermique appliqué tout au long du procédé de mise en œuvre.

Durant la phase de remplissage, la perméabilité de la préforme est le paramètre principal qui joue un rôle sur la cadence de production, ainsi que sur les propriétés mécaniques finales de la

pièce composite. Cependant il faut noter ici que l'affinité entre la matrice et le renfort est également un point clé dans l'objectif d'exacerber les propriétés mécaniques de la pièce finale.

Durant la phase de refroidissement, la matrice thermoplastique va cristalliser dans le moule. Il en résulte un couplage fort entre ce phénomène physique et la thermique de la pièce. De plus, des contraintes résiduelles vont se développer durant cette phase. Ces dernières sont induites dans le composite par des retraits anisotropes d'origine thermique et induits par la cristallisation. En effet, le renfort fibreux ne subissant pas de transformation physique et ayant un coefficient de dilatation plus faible que celui des résines, il limite les déplacements de celles-ci. Les contraintes locales ainsi formées doivent être suffisamment faibles afin de produire des pièces de bonne qualité ayant des microfissurations maîtrisées et des déformations minimisées. Pour répondre à ces objectifs, il est primordial de décrire et de contrôler finement les transferts de chaleur dans le procédé pour produire des pièces possédant des propriétés satisfaisantes et maîtrisées.

Pour faire face à ces problématiques complexes, les partenaires ont élaboré une stratégie de recherche et développement permettant de lever les verrous scientifiques et technologiques identifiés. Le projet a ainsi été décomposé en plusieurs tâches de recherche réparties de la manière suivante :

- synthèse et caractérisation de nouveaux PA66, analyse de leur durée de vie (ténacité, dégradation etc...) et mise au point d'un dispositif de type LCM à l'échelle laboratoire (Solvay).
- optimisation de la préforme en vue de la réalisation de la pièce (LOMC, GeM, LaMCoS)
- compréhension des mécanismes d'imprégnation-consolidation et de déformation de la préforme (LOMC)
- compréhension et modélisation des problèmes de transferts thermiques couplés en conditions réelles. Influence du confinement de la matrice par le renfort sur la cristallisation. Détermination des retraits thermiques et de cristallisation (LTN).
- prédiction des contraintes résiduelles dues aux retraits thermiques/cristallisation et de leur rôle sur la santé matière (GeM Saint Nazaire)
- évaluation des performances mécaniques des pièces réalisées (CNRT)
- réalisation d'un dispositif LCM adapté aux thermoplastiques haute fluidité et validation des performances finales de la pièce démonstratrice (Hutchinson)

Dans ce cadre, mon travail de thèse se concentre sur la compréhension et la quantification de la cristallisation et des retraits thermiques, et de cristallisation, lors de la phase de refroidissement. Il s'agit de l'étude (caractérisation, modélisation et validation) du couplage fort entre les transferts de chaleur et la cristallisation de la matrice thermoplastique au sein du composite.

Le premier chapitre de cette thèse est consacré à une étude bibliographique qui a pour objectif de présenter les procédés de mise en forme des composites thermoplastiques et de mettre en évidence les problématiques propres à leurs mises en œuvre.

Le deuxième chapitre propose dans un premier temps une synthèse des connaissances sur la cristallisation des thermoplastiques semi-cristallins. Les différents modèles de cristallisation seront détaillés de l'approche locale microscopique à l'approche globale macroscopique. Dans un second temps, une étude de la cinétique de cristallisation des différents PA 66 du projet est présentée sur une large gamme de température entre la transition vitreuse et la fusion. Ces mesures ne sont réalisables que depuis le récent développement de nanocalorimètres permettant d'atteindre des vitesses de refroidissement allant jusqu'à 10^4 K/s. Nous aborderons également les effets de la masse moléculaire du polymère et de la présence d'additifs sur la cristallisation.

Le troisième chapitre est dédié à l'étude des transferts de chaleur couplés à la cristallisation lors de la mise en forme de composites dont la matrice est un PA 66 haute fluidité. Pour ce faire, nous caractériserons les propriétés thermophysiques (conductivité thermique, capacité calorifique et la masse volumique/volume massique) de la matrice seule et du composite. Ensuite, le couplage des transferts de chaleur avec la cristallisation (caractérisée dans le deuxième chapitre) est effectué à l'aide d'un modèle numérique. Les résultats obtenus par ce modèle sont comparés avec les mesures obtenues à partir de trois dispositifs expérimentaux destinés à l'élaboration de composites thermoplastiques à base de PA 66. Un petit moule instrumenté et couplé à une unité d'injection spécifique a notamment été développé spécifiquement au LTN. Une étude de sensibilité du modèle numérique aux paramètres le constituant est également menée dans ce chapitre.

Le quatrième chapitre se concentre sur la mise en œuvre des composites à base de PA 66 par procédé RTM. Nous nous intéressons plus particulièrement à l'étude de l'influence possible, sur la cinétique de cristallisation, du confinement de la matrice entre les fibres et du cisaillement engendré par l'écoulement du polymère fondu, dans le renfort, lors de l'imprégnation de la préforme.

Chapitre I

Etude bibliographique : La mise en forme des composites à base d'une résine thermoplastique et quelques verrous scientifiques associés

Sommaire

<u>I. LES COMPOSITES</u>	8
I.1. LES MATRICES THERMOPLASTIQUES	8
I.1.1. LES THERMOPLASTIQUES AMORPHES	9
I.1.2. LES THERMOPLASTIQUES SEMI-CRISTALLINS	9
I.2. LES CHARGES ET LES RENFORTS	9
<u>II. PROCEDES DES MISES EN FORME DES COMPOSITES THERMOPLASTIQUES</u>	11
II.1. INJECTION DE GRANULES RENFORCES (FIBRES COURTES)	11
II.2. INJECTION D'UN PREMELANGE A BASE DE POLYMERE PULVERULENT (DRY BLEND)	12
II.3. THERMOPLASTIQUES RENFORCES ESTAMPABLES (TRE)	12
II.3.1. FABRICATION DES PLAQUES TRE	12
II.3.2. MOULAGE DES PLAQUES EN TRE	13
II.4. LES PROCEDES EN MOULE FERME DITS « TRADITIONNELS »	14
II.4.1. RESIN TRANSFER MOULDING (RTM)	16
II.4.2. VACUUM ASSISTED RESIN TRANSFER MOULDING (VARTM)	17
II.4.3. RESIN INFUSION UNDER FLEXIBLE TOOL (RIFT)	18
II.4.4. REACTIVE INJECTION MOULDING (RIM)	18
II.5. AUTRES PROCEDES	19
II.5.1. LES PROCEDES PAR VOIX SECHE : LES PRE-IMPREGNES	19
II.5.2. MOULAGE PAR THERMOCOMPRESSION	20
II.5.3. PULTRUSION	20
II.5.4. THERMOFORMAGE	21

**III. FOCUS SUR LE MISE EN ŒUVRE DES COMPOSITES THERMOPLASTIQUES
PAR RTM** **21**

III.1.	INJECTION DES POLYMERES THERMOPLASTIQUES ET LES PROBLEMES RENCONTRES	22
III.1.1.	REPLISSAGE DE L'EMPREINTE	22
III.1.2.	CONFORMITE DIMENSIONNELLE DE LA PIECE: « RETRAIT ET DEFORMATION »	22
III.1.3.	DEFAUTS DE SURFACE	23
III.1.4.	OPTIMISATION DU TEMPS DE CYCLE	24
III.2.	EFFET DE LA VISCOSITE SUR LA MISE EN FORME DES COMPOSITE THERMOPLASTIQUES	24

IV. LA PROBLEMATIQUE ET LES VERROUS SCIENTIFIQUES **26**

Liste des références	<u>29</u>
-----------------------------	------------------

Liste des figures

Figure I- 1 Principaux types de fibres [2].....	10
Figure I- 2. Les différents types de renforts fibreux.....	11
Figure I- 3 Moulage des granulés renforcés par injection [3]	11
Figure I- 4 Transformation de TRE [3]	14
Figure I- 5 Déroulement d'un procédé typique RTM [5].....	15
Figure I- 6 Appareil d'injection réactive mise au point par Berg et al. [16].	19
Figure I- 7 Principe de la thermocompression grande série [17]	20
Figure I- 8 Présentation schématique du procédé de pultrusion [20]	21
Figure I- 9 Présentation schématique du procédé de thermoformage [21].....	21
Figure I- 10 Mise en évidence de la variation de volume du PP due au retrait sur un diagramme PvT [27]	23
Figure I- 11 Comparaison de la viscosité entre une résine époxy et plusieurs thermoplastiques [28].	25
Figure I- 12 Schéma de l'évolution de l'enthalpie libre avec la pression, lors d'un refroidissement à vitesse constante.....	27
Figure I- 13 Influence du taux de cisaillement, pendant un pré-cisaillement de 10 secondes, sur le temps de demi-cristallisation pour un iPP [33]	28

I. Les Composites

Par définition, les matériaux composites sont formés d'au moins deux constituants dont les qualités respectives se complètent pour parvenir à un matériau aux performances globales améliorées. Ils sont généralement constitués d'un renfort et d'une matrice. Le renfort, le plus souvent sous forme fibreuse ou filamentaire, assure l'essentiel des propriétés mécaniques. La matrice, quant à elle, joue le rôle de liant afin d'assurer la transmission des efforts, de maintenir le renfort dans sa position initiale et de le protéger contre les agressions de l'environnement. Un matériau composite est la plupart du temps hétérogène et anisotrope. Dans cette étude, nous allons nous intéresser à un matériau composite constitué d'une matrice thermoplastique semi-cristalline et d'un renfort en fibres de verre sous formes d'un quasi UD.

I.1. Les matrices thermoplastiques

Les thermoplastiques sont largement utilisés dans le milieu industriel. Ils sont composés de macromolécules liées entre elles par des liaisons secondaires (force de Van der Waals ou dipolaire, liaison hydrogène...). Cela leur donne la propriété de pouvoir subir des changements de phase réversibles. L'emploi de matrices thermoplastiques s'est développé à partir des années 1970 car elles présentent un certain nombre d'avantages par rapport aux matrices thermodurcissables:

- facilité de conservation, sous forme de semi-produits, à température ambiante sans limite de temps;
- cycles de transformation plus courts;
- meilleure tenue à l'impact et à la fatigue;
- possibilité de réparation et de liaison par soudage;
- potentialité de recyclage supérieure aux résine thermodurcissables.

Trois classes de matrices thermoplastiques se développent

- les polymères de grande diffusion dont principalement le polypropylène (PP), seul ou sous forme de copolymère associé avec le polyéthylène (PE). Ces produits sont à comparer aux polyesters insaturés dans le cas des résine thermodurcissables car on obtient un bon compromis coût/performance. Leur limite de tenue thermomécanique se situe entre 60 et 90 °C sans renfort;
- les polymères techniques, dont les plus utilisés sont les polyamides (PA) et les polyesters mais également les polyéthylméthacrylates, les poly-acétates et les polycarbonates. Leur limite de tenue thermomécanique se situe entre 60 et 120 °C en absence de renforts;
- les polymères hautes performances pour des applications de type aéronautiques sont typiquement le polyetheretherketone (PEEK), polyphenylene sulfide (PPS), Polyether Imide (PEI) et le polyethersulfone (PES). Leur tenue thermomécanique limite est de l'ordre de 140 °C.

Pour ces trois classes de polymères, la réalisation de pièce s'effectue par l'intermédiaire de semi-produits. Ces semi-produits peuvent être des granulés renforcés fibres courtes, des TRE (thermoplastiques renforcés estampables) ou les pré imprégnés fibres longues [1]. En fonction de leur structure, les polymères thermoplastiques sont répartis en deux grandes familles : les amorphes et les semi-cristallins.

I.1.1. Les thermoplastiques amorphes

L'état amorphe est un état où l'on ne peut pas distinguer d'ordre à grande échelle. Les chaînes sont imbriquées et enchevêtrées entre elles de façon aléatoire. Les sous-ensembles sont appelés pelotes statistiques. La température de transition vitreuse T_g est la température au dessus de laquelle le polymère est à l'état caoutchoutique et au-dessous laquelle le polymère est à l'état vitreux. Il s'agit d'une transition du deuxième ordre (discontinuité de la dérivée de l'enthalpie), c'est-à-dire sans absorption ou dégagement chaleur latente, mais avec une variation de certaines propriétés thermophysiques comme la chaleur spécifique. Les thermoplastiques amorphes sont caractérisés par un faible retrait et une bonne tenue aux chocs. Parmi eux, les polymères les plus utilisés sont : le Polystyrène (PS), l'Acrylonitrile Butadiène Styrene (ABS), le Polyméthyl méthacrylate (PMMA), ou le Polyvinyl chloride (PVC) ou le Polyether Imide (PEI).

I.1.2. Les thermoplastiques semi-cristallins

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

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

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

I.2. Les charges et les renforts

Les constituants ajoutés à la matrice sont généralement répartis en deux catégories : les charges et les renforts. Leur rôle principal est la modification des propriétés initiales de la matrice

thermoplastique. Les renforts permettent l'amélioration des propriétés mécaniques du composite par rapport à la matrice seule alors que les charges sont plutôt destinées à modifier les retraits, relaxer les contraintes ou baisser le coût de revient du composite.

Les renforts existant dans nos jours sont repartis en deux familles (Figure I- 1).

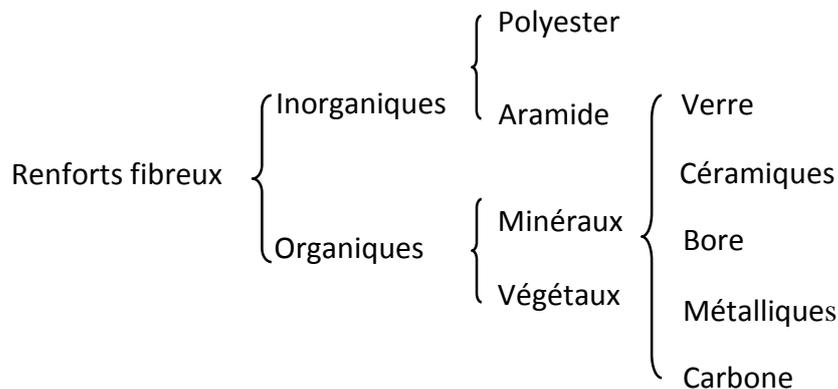


Figure I- 1 Principaux types de fibres [2]

Les renforts fibreux se trouvent sur le marché en plusieurs formes (Figure I- 2). Par contre, les renforts doivent être choisis en fonction des propriétés recherchées pour le composite réalisé. Cependant, c'est un choix qui dépend du procédé utilisé lors de la fabrication mais aussi, des propriétés physiques de polymère comme la viscosité.

Les architectures de renforts existantes sont :

- Unidirectionnelle : les fibres parallèles peuvent se présenter sous deux formes :
 - ✓ Sans liaison particulière
 - ✓ Reliées par un fil (nappes)
- Multidirectionnelle aléatoire :
 - ✓ Fibres coupées et broyées, sans arrangement particulier;
 - ✓ Feutre de fibres agglomérées par un liant : le mat peut être à fibres courtes (longueur inférieure à 50 mm), sans orientation particulière ou à fibres continues.
- Orientée : le tissu comporte des fils de chaîne et de trame (renfort bidirectionnelles) ; suivant le mode de croisement de la trame et de la chaîne, le tissu sera une toile, un sergé, un satin, un taffetas...

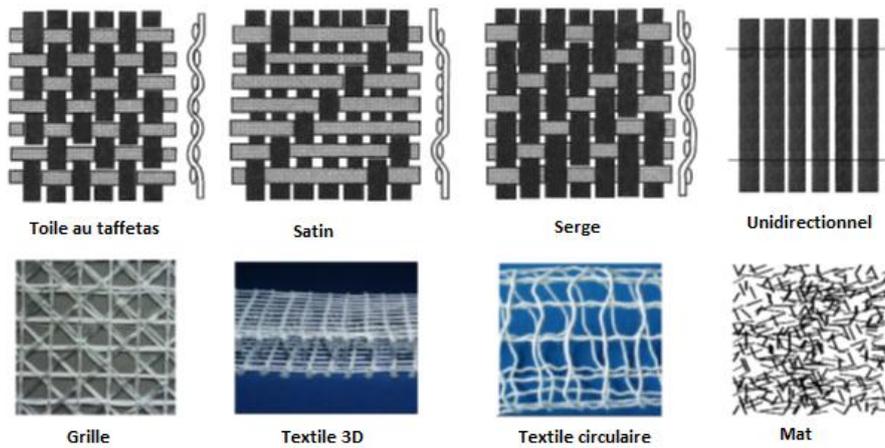


Figure I- 2. Les différents types de renforts fibreux

II. Procédés des mises en forme des composites thermoplastiques

II.1. Injection de granulés renforcés (fibres courtes)

Le principe du moulage par injection de granulés de résine thermoplastique renforcés est identique à celui du moulage classique par injection des résines thermoplastiques non renforcées.

Par rapport aux presses à injecter standards, le matériel utilisé avec les résines thermoplastiques renforcées (Figure I- 3) comporte une vis et un fourreau traités anti-usure. La conception des buses d'alimentation et des moules doit tenir compte de la présence du renfort dans les granulés. La matière doit se répartir de façon uniforme dans le moule. Cette homogénéité de répartition n'empêche pas une certaine orientation des fibres qui se produit au moment du remplissage du moule. Cette orientation, fonction de la forme et des dimensions de la pièce à mouler, sera d'autant plus marquée que la pièce sera grande. Elle aura une influence sur les caractéristiques mécaniques de la pièce moulée et devra donc être prise en compte lors de la conception de la pièce.

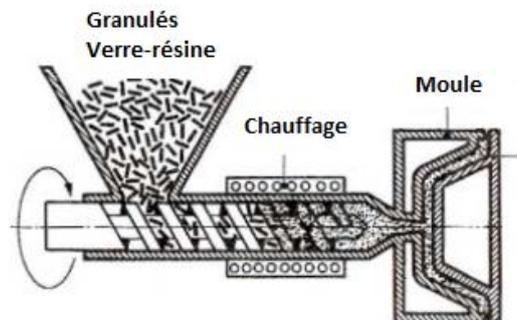


Figure I- 3 Moulage des granulés renforcés par injection [3]

La température de plastification est comprise entre 200 et 350 °C selon la nature des granulés utilisés. La température du moule, elle, varie de 20 à 120 °C. La pression d'injection est

également fonction de la matière utilisée (nature de la résine et taux de renfort) ainsi que de la quantité de matière à injecter. Elle se situe entre 30 et 150 MPa.

Le moulage par injection de résines thermoplastiques renforcées permet la réalisation en discontinu de pièces très diverses allant de quelques grammes à quelques kilogrammes. Ce procédé permet de réaliser des pièces complexes sans reprises d'usinage, la seule reprise à effectuer sur la pièce moulée concerne la suppression de la carotte d'injection. Il s'agit du procédé le mieux adapté aux grandes séries et à la réalisation de pièces de formes complexes, incluant nervures, bossages, trous, contre-dépouilles et filetages. Il faut cependant noter que l'aspect de surface est de qualité inférieure à celui obtenu pour les pièces réalisées en résine thermoplastique pure, à cause de l'affleurement de fibres à la surface de la pièce.

II.2. Injection d'un prémélange à base de polymère pulvérulent (dry blend)

Au lieu d'alimenter la presse à injecter avec des granulés renforcés, il est possible d'utiliser le prémélange en poudre polymère-renfort. C'est la technique appelée *dry blend*, le prémélange polymère pur-fil coupé est effectué de la même façon que lorsqu'il est réalisé pour alimenter une extrudeuse. Dans ce cas, il est amené par bande doseuse dans la trémie d'alimentation de la presse à injecter. Excepté la présentation de la matière à l'alimentation de la presse, le matériel et le mode opératoire sont identiques à ceux de l'injection de granulés. L'avantage de cette technique réside essentiellement dans la suppression de l'opération de granulation. Cela permet l'obtention de caractéristiques mécaniques supérieures mais les pièces finies ont un moins bel aspect de surface. Cette technique s'adapte à de très grande séries.

II.3. Thermoplastiques renforcés estampables (TRE)

Ce procédé est utilisé pour le moulage de pièces complexes (variations d'épaisseur, nervures, bossages, évidements, etc...). Les applications actuelles concernent surtout l'industrie automobile : poutre de pare-chocs, support intégré de radiateur et de moto-ventilateur, plancher de coffre, plaque antibruit (écran sous moteur), support de batterie, carter de chaîne de distribution, carcasses de siège, etc.

II.3.1. Fabrication des plaques TRE

Actuellement, les plaques en TRE sont fabriquées industriellement selon deux procédés.

- Le premier procédé dit « par voie sèche » consiste à réaliser en continu une coextrusion de feuilles thermoplastiques entre lesquelles le renfort en verre est inséré. Par ce procédé, le taux de verre peut varier de 10 à 50 % ; cependant, les produits courants sont réalisés avec des taux de 30 à 40 %.

- Le deuxième procédé dit « par voie papetière » ou « par voie humide » consiste à mettre en suspension dans l'eau un faible pourcentage de poudre de polypropylène (PP) par exemple et de fibres de verre coupées entre 6 et 12 mm (quelquefois 25 mm). Cette dispersion passe sur une toile filtrante sous laquelle un vide est effectué pour éliminer l'eau. Le dépôt ainsi obtenu passe entre deux rouleaux de calandrage pour donner une feuille qui passe ensuite dans un four à 200 °C pour éliminer l'eau résiduelle et ramollir le PP qui agglomère les filaments de verre entre eux. Par ce procédé, les taux de renforts sont de l'ordre de 30 %.

L'intérêt des TRE réside dans leurs procédés de mise en œuvre qui permettent d'atteindre des cadences très élevées, proches de celles de la transformation des tôles, et donc de satisfaire de très grandes séries.

Par ailleurs, la matrice thermoplastique fait que les pertes de matière sont très faibles, les déchets pouvant être réutilisés. Compte tenu de leurs caractéristiques, ces plaques permettent la réalisation de pièces rigides, légères, ayant d'excellentes résistances aux chocs (TRE à fibres longues) et à la corrosion. La limitation de l'emploi de ces produits réside dans le coût encore élevé des matières premières.

II.3.2. Moulage des plaques en TRE

Deux procédés sont utilisés pour le moulage des TRE : l'emboutissage et l'estampage.

II.3.2.1. Emboutissage

L'emboutissage s'apparente à la fois à la transformation de la tôle et au thermoformage de feuilles thermoplastiques. Dans l'emboutissage, la matière flue peu.

Les conditions de mise en œuvre sont les suivantes :

- chauffage des plaques à la température $T > T_f$ de la matrice thermoplastique (par exemple : 190 °C pour le PP) ;
- mise en place rapide dans le moule et fermeture rapide de celui-ci ;
- température du moule : 20 à 60 °C ;
- pression : 1 à 3 MPa selon la formule et l'épaisseur de la pièce à réaliser.

Les cadences, très élevées, peuvent atteindre 180 pièces à l'heure. Le chauffage des plaques peut être réalisé dans un tunnel avec des rampes infrarouge (haut et bas) ou dans un four à air pulsé. Les presses utilisées sont des presses hydrauliques à grande vitesse de déplacement des plateaux.

L'emboutissage permet l'obtention de pièces n'ayant pas de variation d'épaisseur et d'éléments de grandes surfaces. Ce procédé est également particulièrement adapté à la réalisation de pièces habillées d'un tissu, d'une moquette ou d'un autre revêtement de type vinylique par exemple.

II.3.2.2. Estampage

Ce procédé s'apparente au moulage par compression des SMC car le moulage s'effectue avec écoulement de la matière pour remplir l'empreinte (Figure I- 4). Il s'en distingue par le fait que l'on préchauffe les TRE à la température de plastification de la matrice et que le moule est à température inférieure. En dehors de ces deux points, toutes les autres opérations ont une approche similaire à celle du moulage par compression.

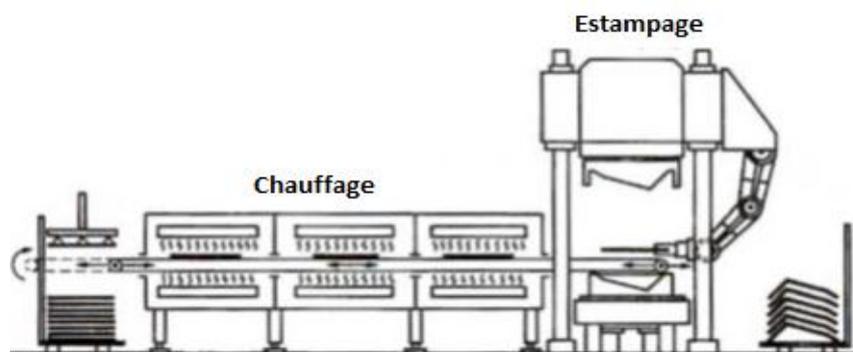


Figure I- 4 Transformation de TRE [3]

Les conditions de mise en œuvre sont les suivantes :

- chauffage des flans : 200 à 210 °C pour le PP ;
- température du moule : 40 à 60 °C ;
- vitesse d'approche du moule : 300 à 500 mm/s ;
- vitesse de compression : 30 à 50 mm/s (plus rapide que pour le SMC à cause du refroidissement de la matière, et donc de la montée en viscosité) ;
- pression : 10 à 20 MPa (plus importante que pour les SMC, la viscosité de la matière étant plus élevée) ;
- moule : en acier avec chambre de compression ;
- cadences : très supérieures à celles obtenues avec des SMC, elles peuvent atteindre 120 pièces/h.

II.4. Les procédés en moule fermé dits « traditionnels »

Les procédés LCM (Liquid Composite Molding) regroupent l'ensemble des technologies dans lesquelles un renfort fibreux est imprégné par une matrice liquide (le plus souvent aujourd'hui une résine thermodurcissable), dans un moule fermé, sous l'effet d'un gradient de pression. Ce dernier peut être appliqué par mise au vide, par la gravité, ou encore plus classiquement par une

pompe. Les variantes de ce procédé sont nombreuses, comme nous allons le voir dans la suite. Ces technologies sont nées du besoin grandissant d'outillages toujours plus grands et plus coûteux dans les domaines de l'injection et de la compression- moulage, ainsi que de la difficulté à produire des pièces de géométries très complexes à partir de deux procédés. En termes d'investissement et de coûts de production, le RTM (Resin Transfer Molding), ou moulage basse pression par injection d'une résine thermodurcissable sur un renfort fibreux, se situe dans la catégorie des procédés semi-industriels et représente un procédé intermédiaire entre les moulages manuels (moulage au contact, projection), et les réalisations mécanisées (compression). En effet, les outillages associés aux procédés LCM sont plus légers et moins coûteux que ceux destinés aux moulages par compression, ce qui induit un investissement moins conséquent. De plus, il s'agit d'une technologie dite en moule fermé, un critère dont l'importance est devenue aujourd'hui capitale, au regard des nouvelles normes drastiques régulant les émissions de composés organiques volatils (COV) [4].

Un schéma d'un procédé typique de LCM est présenté sur la Figure I- 5

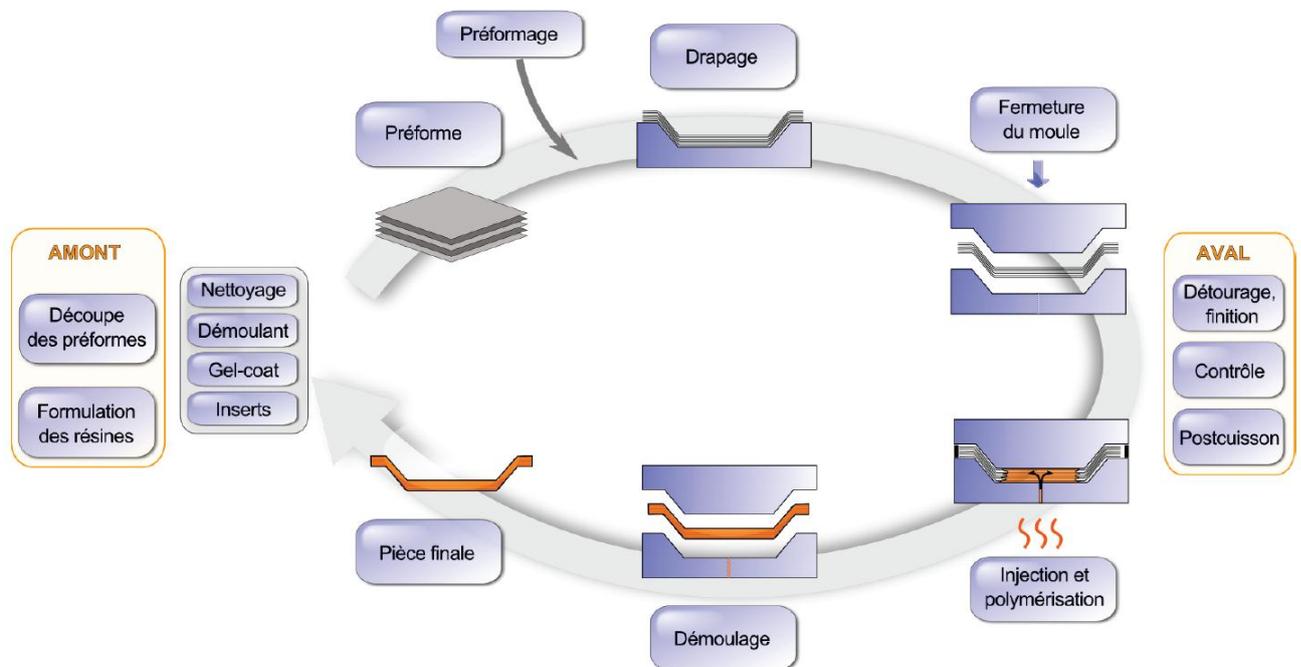


Figure I- 5 Déroulement d'un procédé typique RTM [5]

Après découpe des renforts ou réalisation des préformes, le moule est préparé (nettoyage, démoulant, gel-coat, inserts éventuels). On dépose d'abord un démoulant puis éventuellement un gel-coat de surface ($\approx 500 \text{ g/m}^2$). On vient ensuite draper les renforts puis fermer le moule hermétiquement. L'injection est ensuite réalisée sous pression modérée (en général inférieure à $0,8 \text{ MPa}$). L'excès de résine sort et s'écoule par un évent, puis retenu dans un canal de rétention périphérique qui doit être situé au-dessus du point le plus haut de la pièce. Après polymérisation, le moule est ouvert et on procède au démoulage et à l'ébavurage de la pièce. Un nouveau cycle peut alors débuter.

Les principaux avantages des procédés de types LCM sont les suivants :

- possibilité de produire des pièces de formes très complexes.
- bel aspect de surface des deux côtés de la pièce en comparaison avec le moulage au contact.
- procédé en moule fermé, donc moins de pertes matières, et pas d'émission de COV.
- précision et respect des côtes.
- reproductibilité.
- possibilité de contrôler la thermique de l'outillage.

II.4.1. Resin Transfer Moulding (RTM)

Le RTM est un procédé utilisé pour la production de composites à matrice thermodurcissable (voie réactive). Il consiste à injecter sous faible pression (<0.1 MPa) un système très peu visqueux (0,1 à 1 Pa.s ; monomère et activateur) dans un moule fermé potentiellement chauffé, dans lequel le renfort est prédisposé et peu comprimé. Le moule est ensuite maintenu à température ou chauffé pour que la réaction de polymérisation ait lieu [6]. On doit exercer sur le moule une pression suffisante pour assurer son étanchéité, sans toutefois qu'elle soit trop élevée. Les moules sont souvent d'un coût assez faible, ce qui rend ce procédé très attrayant d'un point de vue économique [7]. De plus, on peut utiliser ce procédé pour une très large gamme de pièces [8]. Le renfort se présente généralement sous la forme d'une structure de fibres longues sèches (mat ou tissu). Ce procédé comporte néanmoins quelques inconvénients. Le premier vient de la faible pression lors de l'injection du système qui peut induire la formation de vide et de bulles. La seconde limitation vient des temps de remplissages du moule qui sont en général assez longs [6]. Ceux-ci dépendent de nombreux paramètres tels que la viscosité du système, la géométrie et le taux de renfort, les interactions entre celui-ci et la matrice etc... Ce temps peut être une limite pour des cadences élevées. Il existe d'autres procédés tels que le RIM (Reaction Injection Moulding), le S-RIM (Structurale Reaction Injection Moulding) ou l'injection qui permettent des cadences très élevées. La fraction volumique moyenne en fibre généralement observée dans le RTM est comprise entre 50 et 60%. La dernière des limitations vient du nombre élevé de rebuts. En effet, la faible reproductibilité de ce procédé entraîne une finition plus ou moins bonne des pièces et donc un rebut assez important de pièces [9].

Le procédé RTM/LCM se prête bien à une adaptation à la production de composites à matrice TP (voie non réactive en utilisant d'un polymère fluide). Des modifications sont à effectuer au niveau des procédures et au niveau de la matrice thermoplastique. Gong et al. utilisent une adaptation de ce procédé pour fabriquer des composites à base polyamide 6 (PA 6) avec en renfort en tissu de polyamide 66 [10,11]. Dans ces études, ils détaillent et décrivent l'influence de la température du moule sur la conversion ainsi que sur les propriétés mécaniques (flexion et traction). Ils utilisent un moule placé dans une presse chauffante. c'est une technique classiquement utilisée pour des prototypages de procédé.

Les avantages du procédé RTM sont nombreux, ce qui explique sa popularité croissante dans la majorité des secteurs de l'industrie des matériaux composites au cours des 20 dernières années [12]:

- grande versatilité du procédé, aussi bien du point de vue économique que technique. Le procédé est utilisable de la façon la plus artisanale à la plus automatisée. La sophistication et le prix des équipements dépendent des cadences et de la qualité du résultat souhaités. Le RTM est actuellement le seul procédé capable de satisfaire à la fois les exigences des industries automobile (faible coût / moyennes et (potentiellement) grandes séries) et aéronautique (hautes performances / petites et moyennes séries).
- les différentes variantes du RTM permettent son adaptation à une grande variété de renfort et de matrice. Par rapport à l'utilisation de préimprégnés, le coût des matières premières et de leur stockage est plus faible.
- des pièces très complexes et de grande taille peuvent être réalisées, tout en ayant un bon contrôle des dimensions et de l'état de surface.
- la séparation des étapes de mise en forme du renfort et d'élaboration du matériau composite offre la possibilité d'un haut degré de contrôle de la microstructure (taux de fibre, orientation).
- d'un point de vue sanitaire, le travail en moule fermé permet de réduire considérablement les contacts entre l'opérateur et les monomères ainsi que les émissions de produits nocifs tels que le styrène dans le cas des polyesters insaturés. Cette particularité a été une des causes de son développement à partir des années 70 et sera probablement un avantage certain dans un avenir proche, compte tenu du développement des normes européennes [12].

II.4.2. Vacuum Assisted Resin Transfer Moulding (VARTM)

Le moulage par transfert de résine assisté par le vide est une variante du RTM. C'est un procédé très utilisé, notamment pour la fabrication de pièces de grandes tailles (aéronautique et nautisme) [13-14]. En effet le fait de mettre le système sous vide favorise la diffusion du système réactif dans le moule et le renfort. Il permet ainsi d'améliorer l'imprégnation du renfort, ce qui limite la formation de zones sèches et de micro vides. Cela fait aussi gagner du temps lors de l'injection et augmente les performances mécaniques des pièces produites en raison de l'amélioration des propriétés des pièces. Cette technologie sert également pour la production à grande échelle de petites pièces de large distribution. Les machines sont constituées de systèmes d'injection, d'un moule et d'un système de pompes à vide reliées à différents endroits du moule. Les moules sont plus chers que ceux utilisés pour le RTM, mais ce procédé reste néanmoins rentable car il permet la fabrication de pièces à très hautes performances mécaniques et donc à forte valeur ajoutée.

II.4.3. Resin Infusion Under Flexible Tool (RIFT)

L'originalité de ce procédé repose sur le fait qu'il a été conçu pour diminuer les taux de produits volatils (monomères et solvant) souvent toxiques et néfastes pour la santé et qui se dégagent dans les procédés plus anciens. Il se compose de deux parties, l'une rigide et fixe, l'autre flexible et mobile. La partie rigide du moule contient l'empreinte de la pièce à mouler. Entre ces deux éléments, on injecte le monomère. On tire ensuite au vide, ce qui vient plaquer la partie flexible du moule sur le renfort, qui est ainsi pris en sandwich entre le moule et la membrane. Cette technique permet de diminuer les émanations de monomère ou de solvants en les dépressurant, ce qui rend le procédé plus propre, plus économique (plus de nécessité d'installation de hottes aspirantes) et surtout moins nocif. De plus, les moules sont plus économiques surtout pour les grandes pièces. On peut faire des pièces plus massives. Les travaux de Williams et al. sont une rétrospective sur tout le procédé RIFT, son historique, ses applications et ses améliorations [15].

II.4.4. Reactive Injection Moulding (RIM)

Ce procédé est une adaptation des procédés d'injections couramment utilisés pour la production de composites à matrice thermoplastiques. Le RIM est basé sur l'injection à basse pression d'un mélange (souvent isocyanate + polyol) réalisé à très haute pression et haute température en tête d'injection. On peut trouver sa version avec présence de renfort continu appelé « Structural Reaction Injection Moulding » (S-RIM) ou de renfort type charge ou fibres courte appelé « Reinforced Reaction Injection Moulding » (R-RIM). Il existe aussi une appellation dédiée aux Nylons : NYRIM [14,16], Le procédé d'injection est basé sur la fusion de polymères introduits sous forme de granulés, suivie de l'injection dans un moule. C'est le procédé le plus utilisé pour la mise en forme de TP. La grande viscosité de polymères thermoplastiques à l'état fondu nécessite d'utiliser de fortes pressions et de hautes températures. Généralement, le moule est ensuite refroidi pour que la pièce moulée se solidifie et puisse être démoulée. Berg et al. adaptent ce dernier procédé pour un système réactif [16]. Utilisant le système réactif fourni par Brüggemann Chemical, ils étudient l'influence de la concentration en activateur et catalyseur sur le taux de cristallisation, la température de fusion et le comportement viscoélastique entre -50 et 150 °C des produits obtenus avec l'appareillage mis en place. Cet appareillage consiste en une machine d'injection verticale à laquelle ils ont apporté quelques modifications (Figure I- 6). Ils ont ainsi rajouté une unité d'injection d'un second constituant, une pompe à vide, ainsi qu'un courant d'azote.

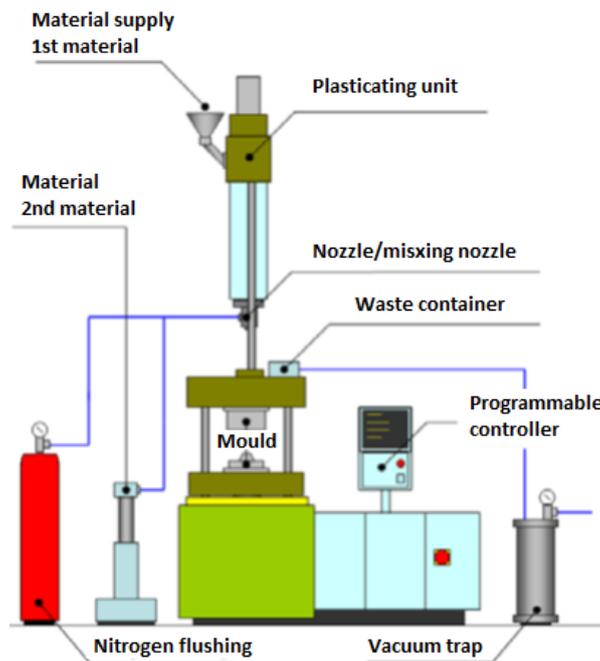


Figure I- 6 Appareil d'injection réactive mise au point par Berg et al. [16].

II.5. Autres procédés

II.5.1. Les procédés par voie sèche : les pré-imprégnés

Le renfort se présente sous forme d'une mèche continue et l'imprégnation consiste soit en un gainage de cette mèche avec une résine thermoplastique fondue, soit en une dépose d'une résine en poudre sur les filaments de cette mèche.

Le premier mode d'obtention consiste à gainer du roving par de la résine thermoplastique fondue comme dans le cas de la fabrication des granulés à fibres longues. Ce gainage est effectué sur une extrudeuse. La résine thermoplastique est introduite, seule, dans la trémie d'alimentation de l'extrudeuse, est plastifiée puis véhiculée par la vis. En extrémité de vis, la résine, au lieu d'être évacuée dans l'axe de la vis, est évacuée à 90°, entraînée par la mèche de roving qui se gaine de résine en pénétrant dans la chambre située à l'extrémité de la vis. On fabrique ainsi un jonc de résine thermoplastique renforcée.

Le second mode d'obtention permet d'avoir une meilleure imprégnation du renfort. On utilise alors une résine en poudre qui est déposée sur les filaments du roving par voie électrostatique. L'ensemble passe ensuite dans une étuve afin de plastifier la résine pour permettre l'imprégnation du renfort. On obtient de la même façon que précédemment un jonc de résine thermoplastique renforcée.

Les procédés dits pré-imprégnés sont largement utilisés dans les domaines civils et militaires par exemple le secteur aéronautique et les activités du sport et des loisirs. On peut obtenir des

performances mécaniques de haut niveau par la technologie du pré-imprégné. Elle présente l'avantage de maîtriser facilement les propriétés de la pièce finale en particulier la fraction volumique de fibre, mais les coûts de stockage et de matière première sont très élevés.

II.5.2. Moulage par thermocompression

Ce procédé est utilisé à la fois pour les plaques thermoplastiques estampables. Il s'effectue par compression de la plaque chaude à des pressions pouvant atteindre 150 à 300 bar pour remplir le moule par fluage. La différence avec le thermostampage est au niveau des pressions de moulage mise en œuvre et des épaisseurs des pièces, qui sont respectivement inférieures à 20 bar et 2.5 mm d'épaisseur pour le thermoestampage et de 100 à 300 bar et >2.5 mm pour la thermocompression [17].

Il consiste à découper des flans de dimensions supérieures à celles développées de la pièce et de chauffer ceux-ci dans un four (à panneau radiant, IR, gaz, etc.). Le flan chaud est transportée dans le moule, la presse est alors fermée et exerce une forte pression. On procède enfin au refroidissement et au démoulage (Figure I- 7). Le cycle est très rapide, mais chaque pièce doit être détournée soit par usinage soit au jet d'eau [17].

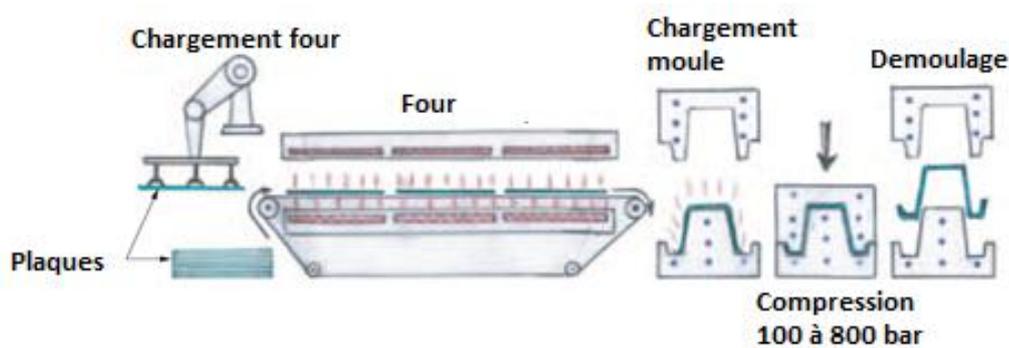


Figure I- 7 Principe de la thermocompression grande série [17]

II.5.3. Pultrusion

Les mèches imprégnées de résine thermoplastique[18] peuvent également servir à la réalisation de profilés pultrudés. Le principe est le même que celui de la pultrusion des résines thermodurcissables. Il s'agit du formage à travers une sorte de filière chauffante (Figure I- 8) d'un profilé obtenu à partir de renfort continu (mèches, mats ou tissus) [19]. L'imprégnation du renfort peut se faire soit par trempage dans un bac, soit par injection de résine en début de filière. La polymérisation totale ou partielle s'effectue dans la filière qui est portée à des températures élevées, selon la résine formulée. Ce procédé est adapté à la réalisation de profilés complexes, creux ou pleins, à hautes caractéristiques mécaniques en thermodurcissable ou en thermoplastique.

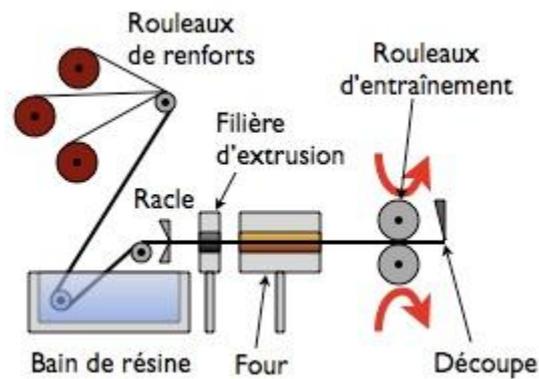


Figure I- 8 Présentation schématique du procédé de pultrusion [20]

II.5.4. Thermoformage

Le thermoformage est l'un des grands procédés de mise en forme des polymères permettant de réaliser, à partir de semi-produits en feuilles ou plaques généralement extrudées ou calandrées, des objets concaves d'épaisseurs et de dimensions diverses (Figure I- 9) [21]. Il consiste à chauffer par infrarouge une plaque de composite jusqu'à une température permettant sa déformation, puis à la mettre en forme dans ou sur un moule. Après refroidissement, on obtient l'objet désiré.

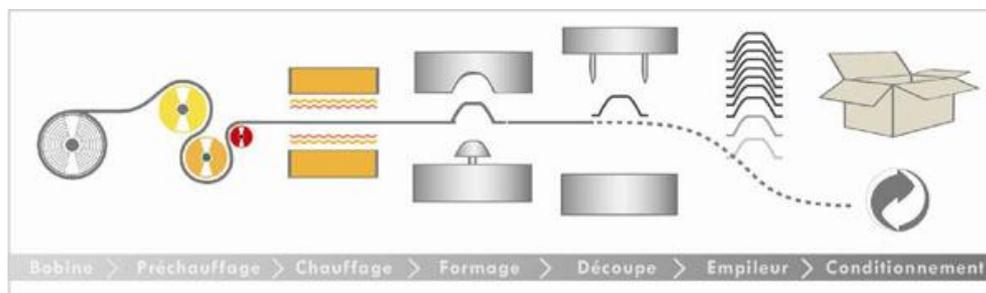


Figure I- 9 Présentation schématique du procédé de thermoformage [21]

III. Focus sur le mise en œuvre des composites thermoplastiques par RTM

Les matériaux composites à matrice thermoplastique (TP) sont devenus depuis quelques années particulièrement attractifs dans de nombreux secteurs industriels de pointe tels que l'aérospatiale/aéronautique et l'automobile. Ainsi, de nombreux travaux visant à produire des pièces composites thermoplastiques à fibres continues ont été recensés ces dernières années. Même si les composites thermoplastiques ne représentaient que 37 % du marché en 2009 [22,23] la croissance de celui-ci est largement supérieure à celle des thermodurcissables (plus de 10 % par an).

III.1. Injection des polymères thermoplastiques et les problèmes rencontrés

L'obtention d'une pièce conforme sous différents aspects comporte des difficultés qu'il importe de prévoir et dont les solutions sont à intégrer dans la conception du moule et, plus particulièrement, de l'empreinte. Cependant leur bon fonctionnement et, plus encore, leurs performances sont liés à l'application de raisonnements complexes et à la mise en œuvre de détails subtils. Ce dossier décrit une partie des règles de conception générale mais il importe de rester humble : les contraintes liées à ce type de support ne permettent pas toujours d'atteindre le niveau de détail débouchant sur la performance optimale. Il ne s'agit en aucun cas de règles universelles avec garantie de résultats, mais de pistes de compréhension, d'idées d'amélioration ou de résolution de problèmes [24].

III.1.1. Remplissage de l'empreinte

Pour obtenir une pièce conforme d'un point de vue géométrique et esthétique, il est nécessaire de remplir l'empreinte. Cela implique que la viscosité de la matière soit suffisamment basse pendant la phase de remplissage et le début de la phase de maintien. La démarche de réglage décrite par T. Munch [25] permet d'optimiser l'utilisation du trio « moule, machine, polymère ». Cependant, si le dispositif d'alimentation, la position du point d'injection ou la géométrie de l'empreinte créent des pertes de charge trop élevées dans l'écoulement, ou si le refroidissement du polymère est trop rapide par rapport à la durée du remplissage et du compactage, le remplissage ne pourra pas être complet, quels que soient les paramètres de réglage.

La perméabilité de la préforme et la mouillabilité de la matrice thermoplastique peuvent poser également des problèmes durant le remplissage (par exemple peuvent générer des porosités et des bulles d'air, des zones sèches non imprégnées...etc.). Ceci peut également affaiblir les propriétés mécaniques de la pièce finale notamment lorsque le taux de fibre est élevée (50%). Par conséquent, la préforme doit être optimisée pour augmenter sa perméabilité. Ainsi que, la matrice thermoplastique doit avoir une mouillabilité élevée afin d'obtenir des pièces composites de bonne qualité mécanique.

III.1.2. Conformité dimensionnelle de la pièce: « retrait et déformation »

Par définition le retrait est la différence entre les dimensions de l'empreinte du moule et les dimensions de la pièce obtenue. Il est dû à la différence de densité entre deux états de la matière. Le premier état chaud, fondu, pression élevée correspond à l'état de la matière quand elle vient d'être injectée dans l'empreinte et pendant le maintien. Le deuxième état froid et solide, plus ou moins sous contrainte correspond à l'état de la matière de la pièce froide et stabilisée, prête à l'usage.

Le retrait que va effectuer la pièce lors de sa fabrication est à prendre en compte lors de la définition de l'empreinte : il est nécessaire de corriger les cotes de l'empreinte de la valeur du retrait pour obtenir les cotes souhaitées sur la pièce injectée. Les valeurs du retrait sont souvent différentes selon la partie de la pièce ou le sens d'écoulement du polymère : il est donc quelquefois nécessaire d'adopter plusieurs valeurs de corrections selon la partie de la pièce considérée. A nos jours, il est possible de réaliser des mesures en PvT adaptées pour des polymère thermoplastiques [26] (Figure I- 10) . Ces types de mesure nous permettent d'avoir l'évolution de volume spécifique à une pression constante en tenant compte du changement de phase (liquide/solide). Au final, nous pouvons donc quantifier le coefficient de dilatation thermique ainsi que les retraits thermiques [27].

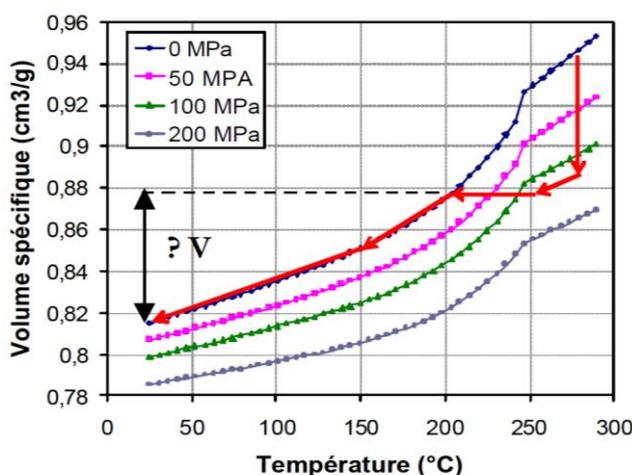


Figure I- 10 Mise en évidence de la variation de volume du PP due au retrait sur un diagramme PvT [27]

Les déformations de la pièce après démoulage peuvent être générées par un déséquilibre thermique de l'empreinte, par des différences de densité ou, plus rarement, par un cisaillement excessif lors du remplissage. La conception des circuits de refroidissement des plaques, et surtout des empreintes, doit permettre le refroidissement uniforme et symétrique de la pièce. Il est également nécessaire que le dispositif d'alimentation, la position du point d'injection et la géométrie de l'empreinte permettent le remplissage et le compactage dans des conditions satisfaisantes [24].

III.1.3. Défauts de surface

Les défauts de surface peuvent être liés à un effet diesel, un problème de remplissage ou au phénomène de jet libre [24].

➤ Effet diesel

Dans le cas d'une empreinte étanche, l'effet diesel est dû à la compression quasi-adiabatique de l'air emprisonné dans l'empreinte, ce qui génère un échauffement conséquent du polymère pouvant aller jusqu'à la dégradation thermique de la matière et de l'empreinte (nommé : effet diesel, par analogie avec le moteur diesel classique, où la combustion est déclenchée par compression adiabatique).

L'emplacement des brûlures, souvent appelées « effets diesels », dépend du remplissage du moule. Elles sont situées en fin de remplissage. Il est nécessaire de permettre à l'air présent dans l'empreinte de s'échapper lors du remplissage.

➤ Problèmes de remplissage

Les problèmes de remplissage consistent soit:

- en des manques de matière dans l'empreinte, débouchant sur une pièce incomplète
- en un positionnement inapproprié des lignes de soudure.

Ils sont liés aux problèmes d'alimentation, de position du point d'injection ou de géométrie de la pièce

➤ Jet libre

La position et l'orientation du point d'injection peuvent créer des défauts de surface. En effet, si le jet de matière fondu débouche du seuil d'injection dans un espace dégagé, le flux peut prendre la forme de jet libre plutôt que d'une nappe divergente autour du point d'injection.

III.1.4. Optimisation du temps de cycle

L'optimisation du temps de cycle nécessite de minimiser les durées de chaque phase du cycle :

- le remplissage ;
- le refroidissement ;
- l'éjection.

La durée de remplissage est liée au volume, à la géométrie de la pièce et la perméabilité du renfort. Il est nécessaire d'optimiser les cheminements de la matière fondue pour assurer un remplissage rapide et un compactage optimal tout en respectant les contraintes de conception de la pièce.

La durée du refroidissement est liée à l'épaisseur des parois de la pièce et à la qualité du dispositif de refroidissement de l'empreinte. En effet, l'épaisseur des parois conditionne la quantité de chaleur à transférer d'une part et le flux de chaleur d'autre part. Le dispositif de refroidissement de l'empreinte devra assurer le refroidissement symétrique des parois et l'absorption du flux thermique transféré par la pièce.

L'éjection de la pièce peut être effectuée directement après la cristallisation au cœur de la pièce. Cela signifie que la pièce peut être éjectée avant que la température du moule soit à celle de l'ambiante. Cependant, la température de cristallisation au cœur de la pièce doit être connue selon les conditions de mise en œuvre (vitesse de refroidissement, pression, les dimensions de la pièce...etc.).

III.2. Effet de la viscosité sur la mise en forme des composite thermoplastiques

Lors de la fabrication des pièces en composite à base d'une résine thermoplastiques (semi-cristalline) la matrice subit un changement de phase (liquide/solide). Par conséquent, les

propriétés thermophysiques telles que la conductivité thermique, la chaleur spécifique, le volume spécifique et la viscosité varient. En particulier, la viscosité de la matrice thermoplastique joue un rôle prépondérant durant la mise en forme des composites à matrice thermoplastique. En effet, elle est de plusieurs ordres de grandeur supérieurs à celle d'une résine thermodurcissable (Figure I- 11). Par conséquent, l'injection d'une telle résine dans une préforme de faible perméabilité s'avère irréalisable en raison de la pression considérable qu'elle nécessiterait, et du déplacement possible du renfort sous l'effet de l'écoulement.

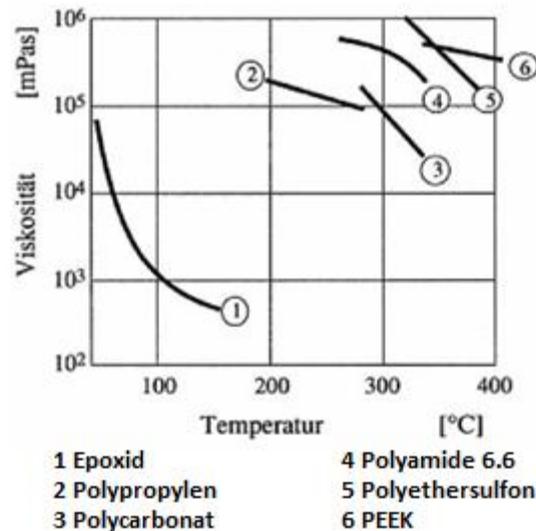


Figure I- 11 Comparaison de la viscosité entre une résine époxy et plusieurs thermoplastiques [28]

Afin de contourner ce problème de forte viscosité, deux méthodes sont envisageables.

La première consiste à contourner le problème en réduisant la « distance » que la résine doit parcourir. Concrètement, il s'agit de mélanger intimement la matrice et le renfort avant le début du procédé. Ce processus implique de passer par des semi-produits assez onéreux. trois techniques sont généralement employées [5,29] :

- empilement de films thermoplastiques : dans cette technique, on réalise un empilement répété d'une couche de fibres et d'une fine feuille de polymère thermoplastique. Sous l'action conjointe de la pression et de la chaleur, le polymère imprègne les mèches dans le sens transverse. Ce procédé est similaire au thermoformage pour les résines thermodurcissables. Cette méthode est simple et bon marché, mais reste limitée pour la complexité des pièces à réaliser.
- mèches hybrides : cette méthode permet de mélanger intimement matrice et fibres. Elle implique la torsion de fibres thermoplastiques autour des fibres du renfort. L'étape de consolidation est obtenue par compaction et chauffage.
- imprégnation de poudres : les fibres sont préalablement enduites d'une pulvérisation de particules thermoplastiques qui adhèrent grâce à l'électricité statique. Une phase de

chauffage permet ensuite de fritter le matériau afin d'obtenir la pièce finale. Cette technique est généralement caractérisée par un important taux de vide résiduel.

La deuxième technique pour rendre possible l'élaboration de composites thermoplastiques à fibres longues est de réduire directement la viscosité en modifiant la structure macromoléculaire à l'aide d'un solvant par exemple [30].

IV. La problématique et les verrous scientifiques

Dans de nombreux secteurs industriels (aérospatial, automobile...), la réalisation d'une pièce de géométrie complexe en composite thermoplastique à renfort continu est actuellement un challenge, et c'est l'objet de nombreux projets de recherche. En effet, du fait de leur plus grande ténacité, de leur potentialité à réduire le temps de cycle de mise en œuvre et de leur capacité de soudage, ces composites concurrencent fortement ceux à matrice thermodurcissable.

Pour répondre aux exigences des industriels telles que l'amélioration des pièces injectées ou de la cadence de production. En effet, il faut séparer deux étapes importantes durant la fabrication d'une pièce en composite par injection (LCM/RTM) à base d'une résine thermoplastique. La phase de remplissage, et la phase de refroidissement. En ce qui concerne la partie remplissage, comme nous l'avons déjà évoqué précédemment, la viscosité joue un rôle très important lors de l'injection et en particulier dans le cas du procédé RTM avec des fibres longues. En effet, l'augmentation de la viscosité provoque des pertes des charges importantes. Par conséquent, la pression serait élevée, le temps de remplissage serait élevé (imprégnation lente), et les fibres peuvent se déplacer à cause de la pression générée par la résine. D'autre part, l'architecture de la préforme doit être faite en fonction des propriétés mécaniques finales recherchées, mais aussi en tenant compte de la facilité d'imprégnation.

Durant la phase de refroidissement, la qualité des pièces est fortement conditionnée par le cycle thermique en raison de la cristallisation de la matrice thermoplastique. Les propriétés thermophysiques de la matrice vont être modifiées par le changement d'état en particulier la masse volumique ce qui va générer des retraits de cristallisation et des retraits thermiques. Les contraintes résiduelles développées doivent être suffisamment faibles pour éviter des microfissurations tout en maintenant une bonne stabilité dimensionnelle. La cristallisation est également dépendante de la pression. Quand la pression augmente, la limitation du volume libre entraîne une diminution de l'entropie de la phase amorphe et par conséquent une augmentation de son enthalpie libre. Ainsi la température de fusion thermodynamique est décalée vers de plus hautes températures avec la pression. Toutes les études [31,32] ont montré que la température de début de cristallisation augmente avec la pression. Cet effet est bien visible notamment sur les diagrammes PvT réalisés en refroidissement isobare. La Figure I- 12 présente schématiquement l'évolution des enthalpies libres de la phase amorphe pour deux pressions et de l'enthalpie libre du cristal prise pour simplifier indépendante de la pression. Le croisement entre les enthalpies libres de la phase amorphe et du cristal correspond à la température de fusion thermodynamique. Quand la pression augmente, la limitation du volume libre entraîne

une diminution de l'entropie de la phase amorphe et par conséquent une augmentation de son enthalpie libre. Ainsi la température de fusion thermodynamique T_f^0 est décalée vers de plus hautes températures avec la pression. Les propriétés mécaniques des composites thermoplastiques dépendent également à la fois de la mouillabilité, et de la capacité d'adhésion de la matrice thermoplastique. Une bonne affinité adhésif/surface limite de formation de défauts entre la matrice et les fibres (par exemple de porosité générée par les bulles d'air et la microfissuration). Ceci peut être assuré en rajoutant à la matrice thermoplastique des substances étrangères (par exemple un additif), composées des faibles masses moléculaires provoquant une réaction entre le polymère et les fibres.

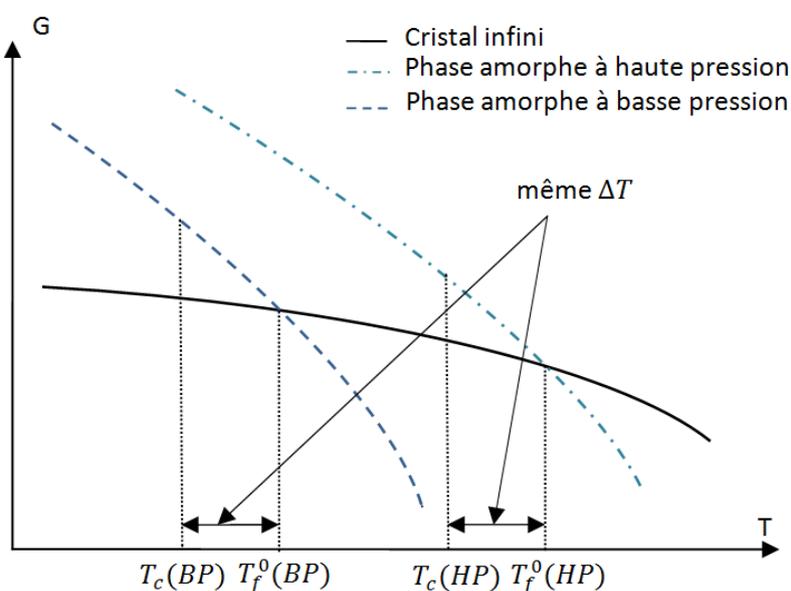


Figure I- 12 Schéma de l'évolution de l'enthalpie libre avec la pression, lors d'un refroidissement à vitesse constante

La cristallisation dépend du cisaillement, les études du cisaillement les plus courantes sont réalisées à partir de rhéomètre, par platine chauffante couplée à des mesures optiques ou par des techniques de diffusion des rayons X. Koscher [33] montre, à partir de différentes méthodes de mesure, que les cisaillements faibles n'influencent que peu la cinétique de cristallisation (Figure I- 13). Il existe une contrainte seuil au-delà de laquelle le cisaillement accélère significativement la cristallisation. Ensuite, un effet de saturation de la cinétique apparaît pour les forts taux de cisaillement [34]

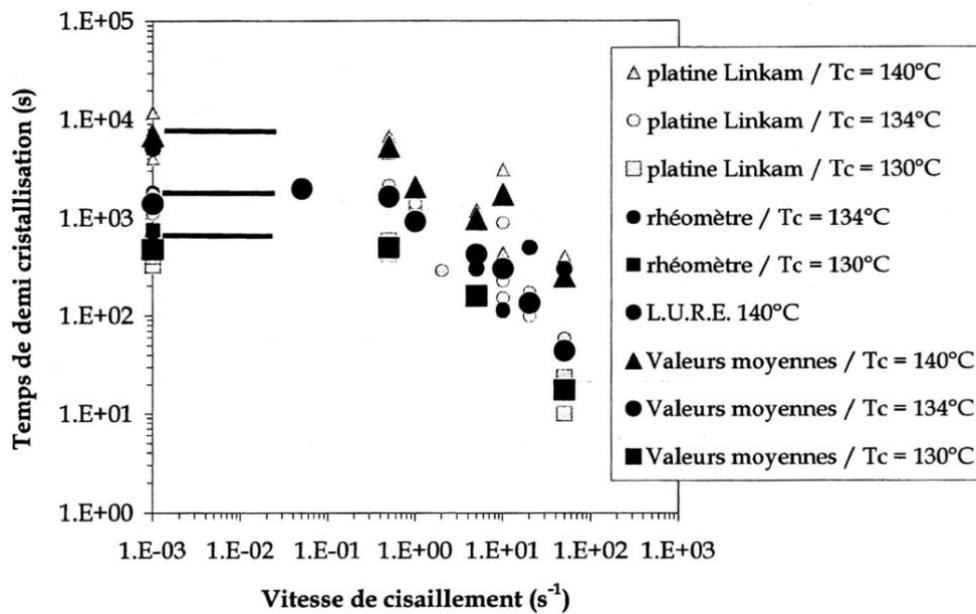


Figure I- 13 Influence du taux de cisaillement, pendant un pré-cisaillement de 10 secondes, sur le temps de demi-cristallisation pour un iPP [33]

A partir de cette analyse bibliographique, nous avons remarqué que les procédés de fabrication des composites à base d'une résine thermoplastique sont nombreux. Nous nous intéressons dans cette étude au procédé RTM étant donné les avantages présentés par celui-ci. La qualité et la cadence dépendent de la phase de refroidissement et de la phase de remplissage. Durant le remplissage la viscosité de polymère et l'architecture de la préforme peuvent accélérer à la fois le temps de remplissage et d'imprégnation. Ensuite, pendant le refroidissement un couplage très fort entre les aspects thermiques (vitesse de refroidissement, propriétés thermophysiques durant le changement de phase) et la cristallisation permettent à leur tour de prédire les retraits thermiques et les retraits dus à la cristallisation et donc de modéliser l'apparition des contraintes liées à la mise en forme.

Liste des Références

- [1] C. Bathias, *Matériaux Composites*, 2e édition. Paris: Dunod, 2009.
- [2] L. Gornet, "Généralités sur les matériaux composites," 2008.
- [3] A. Chevalier and F. Berbain, "Mise en œuvre des composites -Méthodes et matériels," *Tech. l'ingénieur*, vol. A3720, pp. 1–33, 1997.
- [4] GESIP, "Guide De Lecture De La Reglementation Sur Le Stockage Et Le Chargement / Dechargement De Liquides Inflammables Partie Stockage (1432 a) Arrete 1432a Du 3 Octobre 2010 Modifie Par L ' Arrete Du 10 Fevrier 2011 (Hors Titre Vi - Defense Incendie)," 2011.
- [5] M. Villière, "Analyse des transferts de chaleur couplés à la saturation pendant l'imprégnation d'un renfort fibreux," Thèse de doctorat université de Nantes, Ecole polytechnique de l'université de Nantes, 2013.
- [6] F. Boinot and A. Gurliat, "Moulage par injection de résine pression ou procédé RTM," *Tech. l'ingénieur Plast. Compos.*, vol. A3 728.1-A, 1991.
- [7] F. Castro, "Effective mould release for RTM processes," *Reinf. Plast.*, vol. 50, no. 10, pp. 30–31, 2006.
- [8] G. Palardy, P. Hubert, M. Haider, and L. Lessard, "Optimization of RTM processing parameters for Class A surface finish," *Compos. Part B Eng.*, vol. 39, no. (7–8), pp. 1280–1286, 2008.
- [9] J. Li, C. Zhang, R. Liang, and B. Wang, "Statistical characterization and robust design of RTM processes," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 36, no. 5, pp. 564–580, 2005.
- [10] Y. Gong, A. Liu, and G. Yang, "Polyamide single polymer composites prepared via in situ anionic polymerization of ϵ -caprolactam," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 41, no. 8, pp. 1006–1011, 2010.
- [11] Y. Gong and G. Yang, "All-polyamide composites prepared by resin transfer molding," *J. Mater. Sci.*, vol. 45, pp. 5237–5243, 2010.
- [12] E. Leroy, "Etude et modélisation des propriétés de systèmes réactifs thermodurcissables en cours de réticulation pour la simulation du procédé RTM," Thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées de lyon, 2004.
- [13] V. Rijswijk, K. Joncas, S. Bersee HEN, O. Bergsma, and A. Beukers, "Sustainable Vacuum-Infused Thermoplastic Composites for MW-Size Wind Turbine Blades--- Preliminary Design and Manufacturing Issues.," *J. Sol. Energy Eng.*, vol. 127, pp. 570–80, 2005.
- [14] W. D. Brouwer, E. C. F. C. Van Herpt, and M. Labordus, "Vacuum injection moulding for large structural applications," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 34, pp. 551–558, 2003.
- [15] C. Williams, J. Summerscales, and S. Grove, "Resin infusion under flexible tooling (RIFT): A review," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 27, pp. 517–524, 1996.
- [16] B. L. Fredrik, E. Peter, H. Frank, and T. Bernd, "Reactive Injection Moulding of Polyamide 6 - an innovative approach for the production of high performance composite parts," in *Proceedings of the Polymer Processing Society 26th Annual Meeting. Banff(Canada)*, 2010.
- [17] P. Lucas and G. Zanella, "Mise en oeuvre des composites TP- Compound à fibres continues," *Tech. l'ingénieur*, vol. AM5236, pp. 1–24, 2007.
- [18] K. Van De Velde and P. Kiekens, "Thermoplastic pultrusion of natural fibre reinforced composites," *Compos. Struct.*, vol. 54, no. 2–3, pp. 355–360, 2001.

- [19] D. H. Kim, W. Il Lee, and K. Friedrich, "A model for a thermoplastic pultrusion process using commingled yarns," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 61, no. 8, pp. 1065–1077, 2001.
- [20] F. Daghia and L. Gendre, "Science et techniques industrielles," *quelques procédés de mise en forme des composites*. [Online]. Available: http://eduscol.education.fr/sti/si-ens-cachan/ressources_pedagogiques/quelques-procedes-de-mise-en-forme-des-composites.
- [21] A. Erner, "Etude expérimentale du thermoformage assisté par poinçon d'un mélange de polystyrènes," Ecole des Mines de Paris, 2005.
- [22] C. Binétruy, "Spectrométrie de masse - Principe Physique du moulage des composites avancés : applications et appareillage Par : Physique du moulage des composites avancés : applications," *Tech. l'ingénieur*, vol. am3719, 2006.
- [23] T. G. Gutowski, *Advanced composites manufacturing*. 1997.
- [24] T. Munch, "Moules pour l'injection des thermoplastiques-Conception et réalisation," *Tech. l'ingénieur*, vol. AM3682, pp. 1–23, 2011.
- [25] T. Munch, "Presses à injecter et optimisation du process," *Tech. l'ingénieur*, vol. AM3673, 2009.
- [26] B. Pignon, X. Tardif, N. Lefèvre, V. Sobotka, N. Boyard, and D. Delaunay, "A new PvT device for high performance thermoplastics: Heat transfer analysis and crystallization kinetics identification," *Polym. Test.*, vol. 45, pp. 152–160, Aug. 2015.
- [27] R. Le Goff, "Etude et modélisation des transferts thermiques lors de la solidification de pièces injectées en polymère semi-cristallin chargé de fibres," Thèse de doctorat université de Nantes, 2006.
- [28] G. Ziegmann, "Processing of fibre composites -a comparison of the rmoplastics and thermosets," *verbundwerk*. 1991.
- [29] A. Miller and A. G. Gibson, "Impregnation techniques for thermoplastic matrix composites," *Polym. Polym. Compos.*, vol. 4, no. 7, pp. 915–963, 1996.
- [30] M. D. Wakeman and C. D. Rudd, "Compression Molding of Thermoplastic Composites," *Compr. Compos. Mater.*, vol. 2, pp. 915 – 963, 2000.
- [31] R. Fulchiron, E. Koscher, G. Poutot, D. Delaunay, and G. Régnier, "Analysis of the pressure effect on the crystallization kinetics of polypropylene: dilatometric measurements and thermal gradient modeling," *Macromol. Sci.*, vol. 40, pp. 297–314, 2001.
- [32] X. Tardif, "cristallisation et transferts thermiques dans un polymère thermoplastique semi-cristallin en refroidissement rapide sous pression," Thèse de doctorat université de Nantes, 2012.
- [33] E. Koscher, "Effets du cisaillement sur la cristallisation du polypropylène: aspects cinétiques et morphologiques," 2002.
- [34] L. Li and W. H. De Jeu, "Shear-Induced Crystallization of Poly (butylene terephthalate): A Real-Time Small-Angle X-ray Scattering Study," *Macromolecules*, vol. 37, pp. 5646–5652, 2004.

Chapitre II

Caractérisation de la cristallisation des polymères semi-cristallins

Sommaire

<u>I. Cristallisation des thermoplastiques semi-cristallins</u>	36
I.1. MICROSTRUCTURE	36
I.2. TEMPERATURE DE FUSION D'UN CRISTAL PARFAIT	39
I.3. APPROCHE LOCALE	40
I.3.1. GERMINATION	40
I.3.2. CROISSANCE	43
I.4. CRISTALLISATION SECONDAIRE	45
I.5. APPROCHE GLOBALE	46
I.5.1. THEORIE D'AVRAMI	47
I.5.2. APPROCHE DIFFERENTIELLE	50
I.5.3. EQUATIONS DE SCHNEIDER	50
I.5.4. EQUATIONS D'HAUDIN ET CHENOT	51
I.6. TECHNIQUES DE MESURES DE LA CINETIQUE DE CRISTALLISATION	51
I.6.1. CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE	52
I.6.1.1. TECHNIQUE DE CARACTERISATION DE LA CINETIQUE DE CRISTALLISATION	54
<u>II. Caractérisation de la cinétique de cristallisation</u>	55
II.1. PRESENTATION DU POLYMERE POLYAMIDE 66« PA 66 »	55
II.2. CRISTALLISATION ISOTHERME	56
II.2.1. CARACTERISATION DE LA CINETIQUE DE CRISTALLISATION A FAIBLE VITESSE DE REFROIDISSEMENT (PAR CALORIMETRIE CLASSIQUE)	57
II.2.2. DETERMINATION DE LA TEMPERATURE THERMODYNAMIQUE DE FUSION	60
II.2.3. ETUDE MICROSCOPIQUE DE LA CROISSANCE DES SPHEROLITES	60
II.2.4. CARACTERISATION DE LA CINETIQUE DE CRISTALLISATION A HAUTE VITESSE DE REFROIDISSEMENT (PAR CALORIMETRIE FLASH)	63
II.2.4.1. PRESENTATION DE L'APPAREIL	63

II.2.4.2. PREPARATION DE L'ECHANTILLON	64
II.2.4.3. ESTIMATION DE LA MASSE DE L'ECHANTILLON	65
II.2.4.4. CHOIX DE LA VITESSE DE REFROIDISSEMENT ET ANALYSE DE SON INFLUENCE SUR LE COMPORTEMENT LORS DE LA SOLIDIFICATION	66
II.2.4.5. COMPORTEMENT EN FUSION DU PA 66	69
II.2.4.6. INFLUENCE DE LA MASSE DE L'ECHANTILLON EN DSC FLASH	72
II.2.5. CRISTALLISATION ISOTHERME A HAUTE VITESSE DE REFROIDISSEMENT	80
III. Effet de la masse molaire sur la cinétique de cristallisation	85
IV.Effet des additifs sur la cinétique de cristallisation	87
V. Cristallisation secondaire	88
VI.Conclusion partielle	90

Listes des figures

Figure II- 1 Modèle de repliements : réguliers, aléatoire [2].....	36
Figure II- 2 Morphologie sphérolitique et repliement des chaînes [3,4]	37
Figure II- 3 Morphologie dans un écoulement : a) sphérolite, b) sphérolite aplati en ellipsoïde, c) disque en forme de gerbe, d) et e) Cylindrite [2].....	38
Figure II- 4 Structure « shish-kebab » obtenue sous fort cisaillement [4].....	38
Figure II- 5 Structure parabolique d'un iPP dû à l'influence d'un gradient thermique de 20K/mm [5]	38
Figure II- 6 Enthalpie libre de formation d'un germe sphérique [4]	41
Figure II- 7 Différents types de germe : primaire, secondaire et tertiaire[13].....	42
Figure II- 8 Vitesse de croissance cristalline selon la théorie de Hoffman-Lauritzen.....	45
Figure II- 9 Schématisation des zones inter-lamellaires d'un sphérolite.....	45
Figure II- 10 Développement de la cristallisation secondaire par des mesures WAXD-SAXS pour un iPP cristallisé à 148 °C [19]	46
Figure II- 11 Schéma d'une DSC à compensation de puissance.....	53
Figure II- 12 Schéma d'une DSC à flux de chaleur	53
Figure II- 13 Le cycle de température appliqué en DSC pour une cristallisation isotherme.....	56
Figure II- 14 Evolution de flux de la cristallisation isotherme à 233 °C ainsi que le début et la fin de la cristallisation isotherme afin d'estimer la cristallinité relative $\alpha(t)$	57
Figure II- 15 Evolution de la cristallinité relative pour chaque cristallisation isotherme	58
Figure II- 16 Détermination des paramètres d'Avrami « n » et K_{Av} pour les cristallisations isothermes	59
Figure II- 17 Graphe d'Hoffman-Weeks pour la fusion du polymère D.....	60
Figure II- 18 Croissance des sphérolites du PA 66 (D) à 230°C visualisée à l'aide d'un microscope à lumière polarisée	61
Figure II- 19 Vitesse de croissance du PA 66 (D) pour différentes températures de cristallisation.....	61
Figure II- 20 Evolution de $\ln G + U^*/[R(T_c - T_\infty)]$ en fonction de $1/(T\Delta T)$	62
Figure II- 21 Capteur de la DSC Flash [63]	63
Figure II- 22 Cellule de mesure de la DSC Flash.....	64
Figure II- 23 Méthode de préparation de l'échantillon de la DSC Flash.....	65
Figure II- 24 Echantillon du PA 66 D dans le capteur de la DSC Flash	65
Figure II- 25 Evolution de la chaleur spécifique du PA 66 D en fonction de la température	66
Figure II- 26 Courbes de chauffages obtenus en DSC Flash après des cristallisations pour plusieurs vitesses de refroidissement.....	68
Figure II- 27 Evolution de l'enthalpie de la cristallisation froide en fonction de la vitesse de refroidissement pour le PA 66 F.....	69
Figure II- 28 Courbes FDSC durant le chauffage à 1000 K/s après des cristallisations isothermes effectuées à différentes température	70
Figure II- 29 Courbes de FDSC obtenues lors de différentes vitesses de chauffage après une cristallisation à 110 °C	71
Figure II- 30 Influence des vitesses de chauffage sur les points de fusion après une cristallisation isotherme à 110°C.	72
Figure II- 31 Evolution du K_{Av} et de l'exposant d'Avrami en fonction de la température pour deux masses différentes de PA 66 (D).	73

Figure II- 32 Evolution du temps de demi-cristallisation en fonction de la température pour deux masses différentes de PA 66 (D).	74
Figure II- 33 Micrographies montrant la structure la cristalline de films de PA 66 (D) pour plusieurs vitesses de refroidissement	74
Figure II- 34 Morphologie observée dans l'épaisseur d'un échantillon de PA 66 pour deux différentes vitesses de refroidissement [74]	75
Figure II- 35 Représentation schématique de l'échantillon du polymère sur le capteur de la DSC Flash	75
Figure II- 36 Schéma représentatif de la circulation de l'azote dans le capteur de la DSC Flash.....	77
Figure II- 37 Etude de la vitesse de l'azote autour de l'échantillon par la simulation numérique, a) coupe en 3D, b) coupe 2D, c) coupe vue de dessus.....	77
Figure II- 38 Evolution de température $T(X_1,t)$, $T(X_0,t)$ et $T(X,t)$ et l'écart de température [$T(X_0,t)-T(X_1,t)$] en fonction de temps lors d'un cycle thermique dédié pour une cristallisation isotherme à 150 °C. $h_{CV} = 200$ (W/m ² .K).	78
Figure II- 39 Evolution de l'écart de température [$T(x_1,t)-T(x_0,t)$] dans l'échantillon de la DSC Flash durant les cristallisations isothermes aux différentes températures [100-200 °C]. $h_{CV} = 200$	79
Figure II- 40 Evolution de l'écart de température et le temps de stabilisation thermique entre X_0 et X_1 en fonction du coefficient d'échange « h_{cv} ».	80
Figure II- 41 Evolution de la cristallinité relative en X_0 et X_1 pour un $h_{cv}=200$ W/m ² .K et une vitesse de refroidissement de 7000 K/s	80
Figure II- 42 Evolution du flux de cristallisation isotherme pour plusieurs températures [120-210 °C]	81
Figure II- 43 Evolution de la cristallinité relative pour chaque cristallisation isotherme	82
Figure II- 44 Cycle de température associé à la méthode discrète	83
Figure II- 45 Evolution de l'enthalpie de fusion du PA 66 (D) par méthode discrète à 220 °C	84
Figure II- 46 Coefficient d'Avrami du polymère D en fonction de la température de cristallisation isotherme	85
Figure II- 47 Evolution du temps de demi-cristallisation en fonction de la température de cristallisation pour trois versions de PA 66 ayant différentes masses molaires.....	86
Figure II- 48 Comparaison entre les temps de demi-cristallisation obtenues pour les PA 66 (B, D), $M_n = 8500$ g.mol ⁻¹	87
Figure II- 49 Comparaison entre les temps de demi-cristallisations obtenues pour les PA 66 (B, C, E et F)	88
Figure II- 50 Cristallinités relatives obtenues à partir des mesures expérimentales en DSC classique et comparées avec les cristallinités relatives obtenues par le modèle d'Avrami dans la gamme de température [230-234 °C].....	89
Figure II- 51 Comparaison de l'évolution de la cristallinité relative du PA 66 (D) obtenue par le modèle d'Hillier avec la cristallinité relative obtenue expérimentalement à 230 °en DSC Classique ..	90
Figure II- 52 Comparaison de l'évolution des temps de demi-cristallisation de tous les grades de la nouvelle génération de PA 66 dans une large gamme de température	91

Liste des tableaux

Tableau II- 1 Variation d'enthalpie libre, dimensions critiques, variation d'enthalpie libre critique en fonction du type de germination[13]	43
Tableau II- 2 Valeurs de l'exposant d'Avrami pour différentes géométries et types de germination...	47
Tableau II- 3 : représente la masse molaire, pourcentages des additives et la viscosité de chaque version du PA 66	56
Tableau II- 4 Présentation de l'exposant d'Avrami, le coefficient d'Avrami, le temps de demi-cristallisation, l'enthalpie de cristallisation et le taux de cristallinité (PA66 (D)).....	59
Tableau II- 5 Masse molaire, pourcentages d'additif, viscosité et vitesse de refroidissement optimale de chaque version du PA 66	67
Tableau II- 6 Evolution des enthalpies de deux pics de fusion en fonction de la vitesse de chauffage	71
Tableau II- 7 Exposant d'Avrami, fonction cinétique d'Avrami, temps de demi-cristallisation et enthalpie de cristallisation isotherme du PA 66 (D) obtenus par DSC Flash.....	82
Tableau II- 8 Paramètres du modèle d'Hillier identifiés pour le polymère (D) et (F) par DSC Classique et la DSC Flash.....	90

Dans ce chapitre, nous allons débiter par une brève étude bibliographique de la cristallisation des polymères semi-cristallins. Puis, nous allons faire le point sur les modèles et les méthodes de mesure permettant la caractérisation de la cinétique de cristallisation. En effet, sa connaissance est indispensable pour modéliser les procédés de mise en forme de pièces thermoplastiques. Nous présenterons également les appareils que nous avons utilisés pour caractériser la cinétique de cristallisation de la nouvelle génération du Polyamide 66. Enfin, nous mettons en évidence l'influence de la masse molaire et de quelques additifs sur la cinétique de cristallisation.

I. Cristallisation des thermoplastiques semi-cristallins

La cinétique de cristallisation des semi-cristallins est abordée de façon différente en fonction de l'échelle à laquelle on l'observe. L'évolution de la fraction transformée peut être décrite avec une approche locale (échelle microscopique) basée sur des principes de thermodynamique avec la théorie d'Hoffman-Lauritzen [1], la fréquence d'activation des germes et la densité de nucléation. A l'échelle macroscopique, les théories globales décrivent la transformation progressive de la phase fondue en entités cristallines à partir de fonctions cinétiques « effectives » à déterminer expérimentalement. Il existe bien sûr des relations entre ces deux approches.

I.1. Microstructure

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

La cristallisation isotherme de solutions très diluées donne des monocristaux. La faible concentration impose qu'une chaîne de polymère ne peut participer simultanément à la création de plusieurs cristaux. L'étude de monocristaux a introduit le concept de repliement (Figure II-1) de chaînes [2]. En effet, si la taille d'une chaîne macromoléculaire est de l'ordre du micromètre et l'épaisseur d'une lamelle cristalline est d'environ 10 nanomètres, cela implique la nécessité d'un repliement. Les repliements peuvent être aléatoires ou réguliers et dans ce dernier cas, la chaîne macromoléculaire entre dans le site cristallographique adjacent dans le plan de repliement.

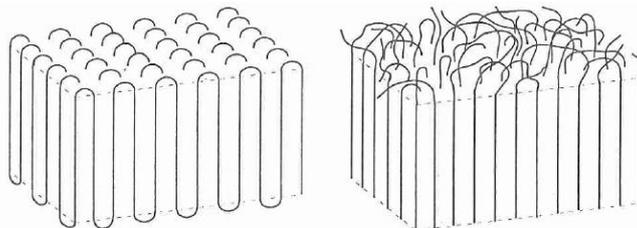


Figure II- 1 Modèle de repliements : réguliers, aléatoire [2]

Pendant une cristallisation statique d'un polymère semi-cristallin, l'entité préférentielle semi-cristalline formée est le sphérolite, dont l'échelle caractéristique est le micron. Des lamelles cristallines radiales se développent à partir d'un germe. Elles sont séparées par des zones amorphes interlamellaires (Figure II- 2). Les chaînes macromoléculaires peuvent participer au développement de plusieurs entités cristallines. Lorsque le réagencement est trop important, une partie de la chaîne reste amorphe, empêchant que le taux de cristallinité, i.e. la fraction de polymère cristallisé dans l'ensemble de l'échantillon, soit égal à l'unité.

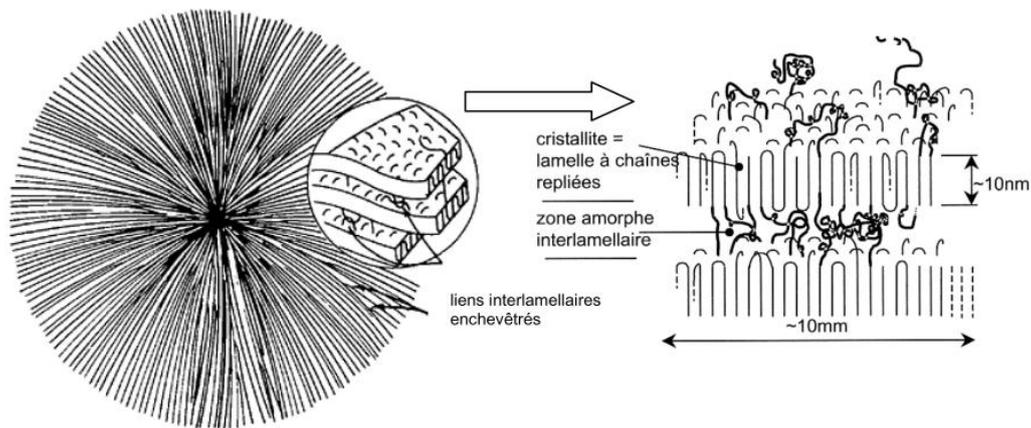


Figure II- 2 Morphologie sphérolitique et repliement des chaînes [3,4]

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

Lorsque le polymère fondu est soumis à une contrainte mécanique, les macromolécules ont tendance à s'organiser dans le sens de l'écoulement. La cristallisation sous cisaillement entraîne ainsi une augmentation du nombre d'entités cristallines et par conséquent une diminution de la taille de ces entités cristallines. De plus, dépendamment du niveau de contrainte, la croissance peut être anisotrope car les macromolécules s'orientent dans le sens de l'écoulement et se déposent perpendiculairement à la direction de croissance. Ainsi des morphologies non sphériques apparaissent sous écoulement (Figure II- 3). Sous fort cisaillement, une structure cristalline à chaînes étirées, appelée « shish-kebab », peut se former (Figure II- 4).

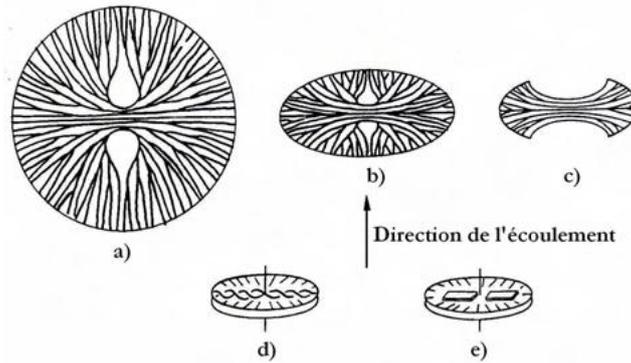


Figure II- 3 Morphologie dans un écoulement : a) sphérolite, b) sphérolite aplati en ellipsoïde, c) disque en forme de gerbe, d) et e) Cylindrite [2]

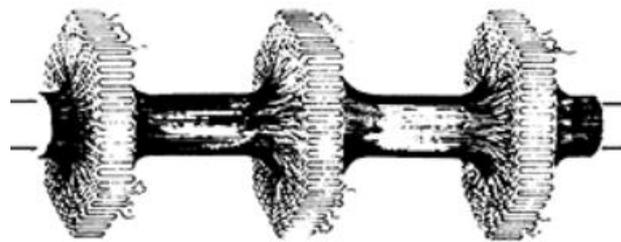


Figure II- 4 Structure « shish-kebab » obtenue sous fort cisaillement [4]

Les conditions de refroidissement contrôlent également le nombre de germes activés et la vitesse de croissance. La Figure II- 5 illustre l'influence d'un fort gradient thermique sur la forme des sphérolites de telle sorte qu'elles deviennent paraboliques [5,6].

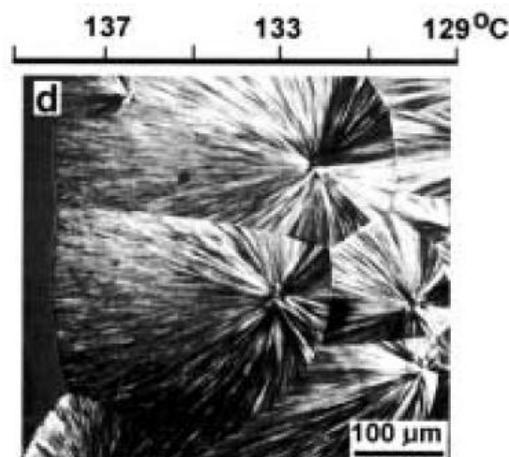


Figure II- 5 Structure parabolique d'un iPP dû à l'influence d'un gradient thermique de 20K/mm [5]

En résumé, les conditions de cristallisation influent fortement sur la morphologie finale de la pièce et par conséquent sur ses propriétés mécaniques. Il est donc primordial de comprendre les mécanismes de cristallisation pour mieux les contrôler durant les procédés. Par exemple, les

pièces injectées possèdent une morphologie bien particulière [7-9]. Elles sont composées de quatre couches différentes : la couche de peau, non-sphérolitique où les molécules sont orientées dans la direction de l'écoulement, une couche de cisaillement solidifiée pendant le remplissage, une couche solidifiée pendant le maintien en pression moins orientée et le cœur où la morphologie est sphérolitique [10,11].

I.2. Température de fusion d'un cristal parfait

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

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

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

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

$$T_f \cong T_f^0 \left(1 - \frac{2\sigma_e}{l\Delta h} \right) \quad \text{Eq.II-2}$$

où Δh est l'enthalpie massique de fusion du cristal, σ_e est l'enthalpie libre de surface du cristal-liquide.

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

La deuxième méthode couramment utilisée pour déterminer la température de fusion thermodynamique est la relation d'Hoffman-Weeks [12]. Elle est issue de l'expression de

Gibbs-Thomson écrite en fonction du coefficient γ de proportionnalité entre l'épaisseur des lamelles l et l'épaisseur critique l^* .

$$T_f = T_f^0 \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) + \frac{T_c}{\gamma} \quad \text{avec} \quad \gamma = \frac{l}{l^*} = \frac{l \Delta h (T_f^0 - T_c)}{2 \sigma_e T_f^0} \quad \text{Eq.II-3}$$

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

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

I.3. Approche locale

La cristallisation peut être décomposée en deux phénomènes, la germination et la croissance, décrits par la théorie d'Hoffman-Lauritzen [1] remise à jour par Hoffman-Miller [15]. La germination, aussi appelée nucléation, représente la formation d'entités cristallines nommées germes. Un germe est thermodynamiquement viable lorsqu'il dépasse une taille critique. Celui-ci pourra alors croître selon différents régimes en fonction du degré de surfusion.

I.3.1. Germination

Un germe peut être vu comme un assemblage de chaînes macromoléculaires susceptible de donner un cristallite par croissance à condition de devenir stable. Ceci peut s'expliquer par des considérations thermodynamiques. Le second principe de la thermodynamique impose que toute évolution spontanée d'un système à pression constante a lieu dans le sens d'une diminution de son enthalpie libre g . Or, en dessous de la température de fusion thermodynamique T_f^0 , la phase cristalline (solide) est plus stable que la phase fondue (liquide), et inversement au-dessus de T_f^0 . De nombreux facteurs influencent le processus de germination : la température, la présence d'impuretés, d'agents nucléants, ou encore l'application de contraintes mécaniques (écoulement, pression, cisaillement...).

La formation d'un germe résulte de deux mécanismes antagonistes du point de vue énergétique :

1. une variation d'enthalpie libre Δg_V associée à la transformation d'un volume de fondu en cristal. Ce terme est négatif (si $T < T_f^0$), proportionnel au volume du germe, et il est d'autant plus grand en valeur absolue que la surfusion ΔT est plus grande ;
2. une variation d'enthalpie libre Δg_S associée à la formation d'interfaces fondu-cristal. Ce terme est proportionnel à la surface totale d'interface et toujours positif.

La variation totale d'enthalpie libre du système lors de la germination, qui s'écrit :

$$\Delta g = \Delta g_V + \Delta g_S \quad \text{Eq.II-4}$$

Afin de fixer les idées, intéressons-nous au cas simple de la formation d'un germe sphérique (un seul paramètre dimensionnel : le rayon R). Les variations d'enthalpies libres sont représentées sur la Figure II- 6. Le germe formé sera stable (c'est-à-dire qu'il pourra continuer à croître) uniquement si une augmentation de sa taille conduit à une diminution de l'enthalpie libre du système. Ceci est vérifié au-delà du maximum de Δg , c'est-à-dire pour $R > R^*$ (rayon critique). Dans le cas contraire, le germe est instable et il tend à disparaître. La Figure II- 6 montre également que plus la surfusion ΔT est importante, plus le rayon critique est faible, i.e. plus la germination est statistiquement favorisée.

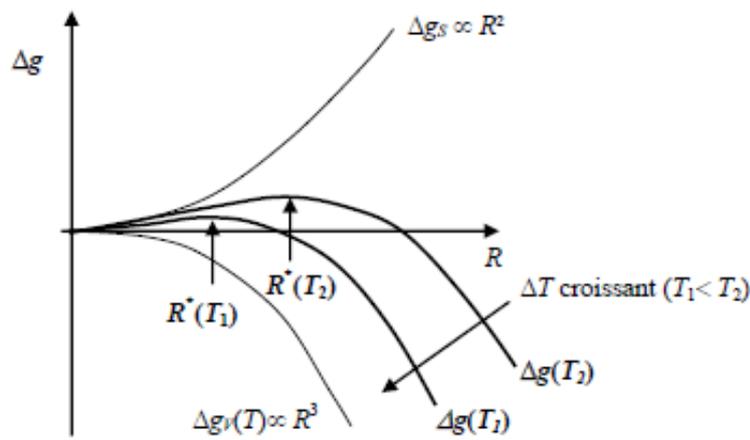


Figure II- 6 Enthalpie libre de formation d'un germe sphérique [4]

Dans le cas d'un germe non-sphérique, le raisonnement reste qualitativement identique, mais avec plusieurs paramètres dimensionnels. On peut ainsi comprendre que la variable qui gouverne la vitesse de germination est la surfusion. La germination est dite homogène, lorsque les germes apparaissent spontanément dans la phase fondue en raison des fluctuations thermiques ou des hétérogénéités si ceux-ci sont formés à la surface de corps étrangers ou de cristaux déjà formés.

Une représentation classique de la germination peut être faite à partir de germes parallélépipédiques de différents types représentés sur la Figure II- 7. Un germe primaire est issu de la germination homogène au sein de la phase fondue. La germination est dite hétérogène quand le germe se forme sur un substrat, comme une impureté, un agent nucléant ou du polymère déjà cristallisé. Le germe est appelé secondaire si la germination a lieu sur un substrat plan ou tertiaire sur un substrat à marche.

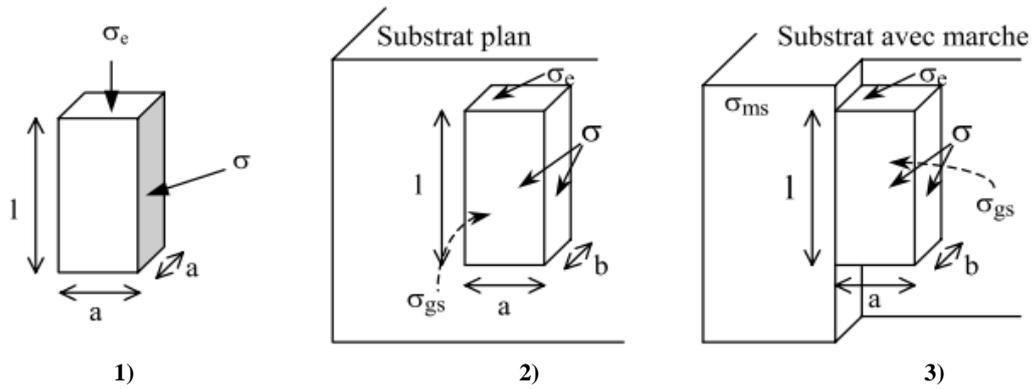


Figure II- 7 Différents types de germe : primaire, secondaire et tertiaire[13]

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

- l'enthalpie libre germe-substrat σ_{gs} qui est égale à zéro lorsque le substrat est le cristal du même polymère.
- l'enthalpie libre fondu-substrat σ_{ms} qui est égale à σ si le substrat est le cristal du polymère.

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

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

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

I.3.2. Croissance

La théorie de Lauritzen et Hoffman [9,15] a mis en évidence différents régimes de croissance selon l'importance relative de la vitesse de dépôt des germes secondaires (Figure II- 7). Selon cette théorie, la vitesse linéaire de croissance des entités semi-cristallines à partir du fondu à une température T donnée, notée G (en m/s), s'exprime par l'équation suivante

$$G = G_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta g_t}{R \cdot T}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta g^*}{k_B \cdot T}\right) \quad \text{Eq.II-5}$$

Cette expression fait apparaître une constante pré-exponentielle G_0 , indépendante de la température, et deux facteurs exponentiels. Le premier facteur exponentiel est le terme de diffusion (ou transport) des chaînes macromoléculaires dans le fondu. Il est proportionnel à la vitesse caractéristique de déplacement des chaînes vers les surfaces des lamelles cristallines en croissance. R est la constante des gaz parfaits ; Δg_t est l'énergie d'activation gouvernant le déplacement, pouvant être exprimée par une loi semi-empirique :

$$\Delta g_t = \frac{U^* \cdot T}{T - T_\infty} \quad \text{Eq.II-6}$$

Où U^* est l'énergie d'activation apparente du mouvement des macromolécules, et T_∞ est la température à laquelle tout mouvement est rendu impossible. Le second facteur exponentiel

correspond au dépôt des germes à la surface de la lamelle en croissance. Dans ce terme de croissance, k_B est la constante de Boltzmann, et Δg^* est la variation d'enthalpie libre critique associée au dépôt d'un germe (secondaire ou tertiaire) sur le substrat. Δg^* s'écrit en fonction de l'énergie libre d'interface cristal/fondu σ , de l'énergie libre des surfaces de repliement du cristal σ_e , de l'épaisseur moléculaire b_0 , et de l'énergie libre de transition Δg_t :

$$\Delta g^* = \frac{j \cdot b_0 \cdot \sigma \cdot \sigma_e}{\Delta g_t} \quad \text{Eq.II-7}$$

j est un entier qui dépend du régime de croissance ($j = 4$ pour les régimes I et III, $j = 2$ pour le régime II). En introduisant la constante K_g :

$$K_g = \frac{j \cdot b_0 \cdot \sigma \cdot \sigma_e \cdot T_f^0}{k_B \cdot \Delta h_f} \quad \text{Eq.II-8}$$

Avec Δh_f enthalpie de fusion par unité de volume et b_0 l'épaisseur d'une couche de germes. On obtient finalement l'expression de Hoffman-Lauritzen couramment utilisée :

$$G = G_0 \cdot \exp\left(-\frac{U^*}{R(T - T_\infty)}\right) \cdot \exp\left(-\frac{K_g}{T(T_f^0 - T)}\right) \quad \text{Eq.II-9}$$

Avec

$$T_\infty = T_g - 30$$

La composante $\exp\left(-\frac{U^*}{R(T - T_\infty)}\right)$ décrit l'aptitude des chaînes à se mouvoir dans le fondu. L'expression de Hoffman-Lauritzen se traduit par une gaussienne pour $G(T)$ (Figure II- 8) : à faible surfusion (c'est à dire pour $T \approx T_f^0$), la « force motrice » qui régit le dépôt de nouvelles chaînes sur le substrat est très faible, et le terme de croissance tend vers 0. De même, à surfusion élevée (c'est à dire $T \approx T_\infty$), le matériau est proche de l'état vitreux, et la diffusion des chaînes est fortement freinée ; le terme de diffusion tend vers 0. Dans ces deux cas extrêmes, la vitesse de croissance G tend alors vers 0 (Figure II- 8).

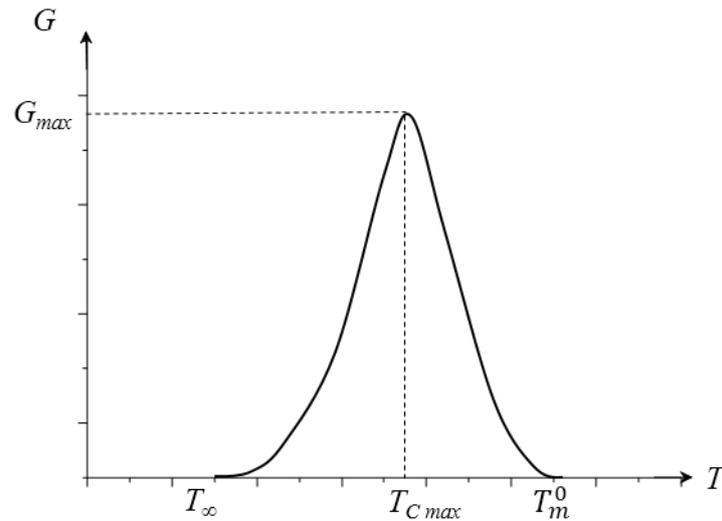


Figure II- 8 Vitesse de croissance cristalline selon la théorie de Hoffman-Lauritzen

I.4. Cristallisation secondaire

Le terme « cristallisation secondaire » est souvent utilisé pour décrire les effets qui permettront d'accroître la cristallinité après, voire pendant l'événement de la cristallisation primaire. Le processus de cristallisation secondaire peut généralement être identifié par la déviation « changement de pente » d'une courbe Avrami au stade ultérieur [16]. Cependant, la nature de la cristallisation secondaire n'est pas encore claire. Giboz *et al.* associent la cristallisation secondaire à l'épaississement des lamelles [17], d'autres associent à une croissance de cristallites défectueuse, ou une réorganisation des lamelles cristallines dans l'espace inter-lamellaire. Mais, cela reste en général une croissance intra-sphérolitique (Figure II- 9),

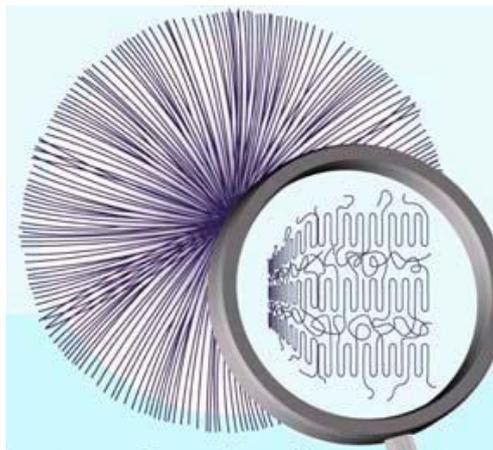


Figure II- 9 Schématisation des zones inter-lamellaires d'un sphérolite

Selon la littérature la cristallisation secondaire peut être identifiée par des expériences faites par des analyses WAXD-SAXS [18]. A titre d'exemple, la Figure II- 10 présente l'évolution de la

cristallinité relative nommer ici x_c et les petits angle de diffusion (Q) obtenu par des mesures WAXD-SAXS durant la cristallisation isotherme (à 148 °C) pour un iPP [19]. Les auteurs constatent une augmentation sigmoïde lors de la cristallisation primaire. Ensuite, la cristallinité relative x_c augmente en raison de la cristallisation secondaire. Pendant ce temps, Q reste constante. A partir de leurs mesures, les auteurs concluent que le principal mécanisme de la cristallisation secondaire et la croissance de nouveaux lamelles cristallines dans l'espace inter-lamellaire.

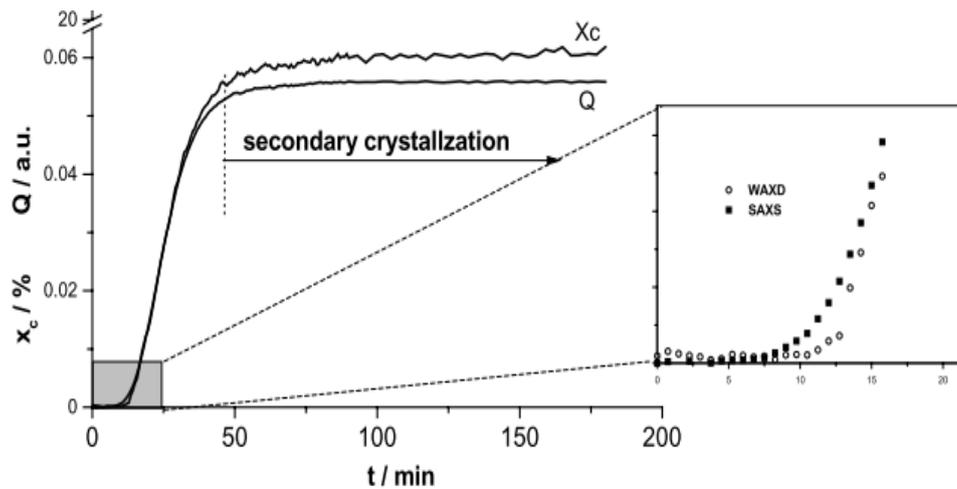


Figure II- 10 Développement de la cristallisation secondaire par des mesures WAXD-SAXS pour un iPP cristallisé à 148 °C [19]

Hsiao *et al.* ont aussi essayé de déterminer la nature de la cristallisation secondaire du PET (Poly(éthylène téréphtalate) par des mesures par rayon X [20]. Ils ont montré que la cristallisation secondaire se développe entre les lamelles cristallines. Yagpharov *et al* [21] ont montré qu'il est possible également d'étudier la cristallisation secondaire par des analyses thermiques en utilisant les courbes obtenues par les mesures de DSC. Certains auteurs ont observé un ralentissement net de la cinétique de cristallisation et un changement de la géométrie de croissance au passage des processus primaires aux processus secondaires [4]. A contrario, pour le polypropylène isotactique (iPP), Kolb *et al.* [19] ont observé un déroulement simultané des processus primaires et secondaires, ces derniers ayant lieu de manière plus marquée aux frontières des sphérolites, indépendamment de leur stade de croissance. Mais à ce jour, la nature de la cristallisation secondaire reste un sujet difficile à clarifier.

I.5. Approche globale

Les modèles globaux de cinétique permettant de prédire l'évolution de la cristallinité relative du polymère dans le temps. L'élaboration des modèles globaux a été réalisée essentiellement à partir de deux approches : l'une géométrique qui exprime le volume occupé par les entités cristallines et l'autre se basant sur la probabilité qu'un point du milieu soit transformé. L'approche probabiliste est utilisée dans les théories d'Evans [27] et de Kolmogorov (Eq.II-10) [22] développée dans le cas des métaux, décrite notamment par Zinet [4] et Karpp-Pfordt [13].

$$\alpha(t) = 1 - \exp \left[-\frac{4\pi}{3} \int_0^t \dot{N}(t') \left(\int_{t'}^t G(u) du \right) dt' \right] \quad \text{Eq.II-10}$$

Avec : \dot{N} le nombre de germes activés au cours du temps

G la vitesse de croissance des entités cristallines.

Bien que ces approches soient différentes du point de vue mathématique, les hypothèses et résultats sont identiques [23]. La théorie géométrique d'Avrami [24-26] est ainsi équivalente à la théorie probabiliste d'Evans [27].

I.5.1. Théorie d'Avrami

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

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

Dans le cas de la cristallisation isotherme, le modèle d'Avrami [24-26] fait l'hypothèse supplémentaire que la fréquence d'activation des germes et la vitesse de croissance sont constantes (Eq.II-11).

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-K_{Av}(T).t^n) \quad \text{Eq.II-11}$$

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

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

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

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

- dans le cas d'une germination instantanée de germes sphériques en fonction du nombre de germe activé N_0 et de la vitesse de croissance G :

$$K_{Av} = \frac{4}{3} \pi N_0 G^3 \quad \text{Eq.II-12}$$

- dans le cas d'une nucléation homogène sporadique de germes sphériques en fonction de la vitesse de nucléation $\dot{N} = qN_0$:

$$K_{Av} = \frac{\pi \dot{N} G^3}{3} \quad \text{Eq.II-13}$$

Pour un refroidissement à vitesse constante, le modèle d'Avrami est étendu par Ozawa [28] en s'appuyant sur l'hypothèse isocinétique. La fréquence d'activation des germes potentiels \dot{N} et la vitesse de croissance des entités cristallines G dépendent uniquement de la température de telle sorte que le rapport $\frac{G(T)}{\dot{N}(T)}$ soit constant.

$$\alpha(t) = 1 - \exp\left(-\frac{K_{Oz}(T)}{V^n}\right) \quad \text{Eq.II-14}$$

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

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

$$K_{Av} = \left(-\frac{d\left(K_{Oz}^{\frac{1}{n}}(T)\right)}{dT} \right)^n \quad \text{Eq.II-15}$$

Quelques années plus tard, Nakamura [29,30] étend finalement le modèle d'Avrami à un refroidissement à une vitesse quelconque, tout en conservant l'hypothèse isocinétique entre la fréquence d'activation \dot{N} et la vitesse de croissance G .

$$\alpha(t) = 1 - \exp\left(-\left[\int_0^t K_{Nak}(T(t)) dt\right]^n\right) \quad \text{Eq.II-16}$$

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

$$K_{Nak} = K_{Av}^{1/n} \quad \text{Eq.II-17}$$

La forme différentielle de l'équation de Nakamura est plus adaptée que sa forme intégrale à la résolution numérique. Elle est donnée par Patel [31] :

$$\frac{d\alpha}{dt} = n K_{Nak}(T) (1 - \alpha) \left[\ln\left(\frac{1}{1 - \alpha}\right) \right]^{(n-1)/n} \quad \text{Eq.II-18}$$

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

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

De nouveaux modèles sont apparus, pour le cas isotherme. Le modèle de Tobin [32-34] a été développé dans le but de mieux prendre en compte les interactions et le phénomène d'empiètement entre sphérolites voisins, contrairement à celui d'Avrami qui présente une relation exponentielle entre la fraction volumique étendue et la fraction volumique réelle.

$$\frac{X(t)}{1 - X(t)} = Kt^n \quad \text{Eq.II-19}$$

Pour de faibles valeurs de cristallinité relative, l'équation de Tobin est équivalente à celle d'Avrami. Mais pour les temps longs, la cristallinité relative de Tobin augmente plus lentement que celle d'Avrami ce qui indique le sens de la cristallisation secondaire. Cependant les fondements théoriques de ce modèle sont critiqués par Piorkowska *et al.* [23]. Notamment l'un des principaux problèmes est que la croissance dans la partie non transformée est basée sur l'instant initial et non sur la zone transformée à l'instant t .

Hillier [35] présente l'évolution de la cristallinité relative en fonction de deux mécanismes simultanés. Le premier, correspondant à la cristallisation du polymère, est représenté par la fonction classique d'Avrami. Et le second, pour la cristallisation secondaire, est composé d'une convolution de la fonction d'Avrami par une exponentielle décroissante.

$$\alpha_{tot} = \alpha_1(t) + \alpha_{2m} K_2 \int_0^t (1 - \exp(-K_1 \theta^n)) (\exp(-K_2(t - \theta))) d\theta \quad \text{Eq.II-20}$$

$$\text{Où } \alpha_1(t) = \alpha_{1m} (1 - \exp(-K_1 t^n))$$

Velisaris et Seferis [36], quant à eux, modélisent la cristallisation primaire et secondaire comme la somme pondérée de deux fonctions d'Avrami.

$$\alpha(t) = w_1 (1 - \exp(-K_{Av_1}(T) \cdot t^{n_1})) + (1 - w_1) * (1 - \exp(-K_{Av_2}(T) \cdot t^{n_2})) \quad \text{Eq.II-21}$$

Pour la cristallisation anisotherme, le lecteur pourra se référer à l'article de Di-Lorenzo [37] rassemblant de nombreux modèles ainsi que des données sur la cristallisation des polyoléfines, polyéthers, polyesters, polyamides et polycétones.

Dietz [38] propose de tenir compte de la cristallisation secondaire en ajoutant un terme supplémentaire de la forme $\exp\left(\frac{-\gamma\alpha}{1-\alpha}\right)$ dans l'équation d'Avrami pour ralentir la fin de la cristallisation. Dans cette expression le paramètre γ , compris entre 0 et 1 est un paramètre d'ajustement.

I.5.2. Approche différentielle

Les modèles utilisant une formulation différentielle ont l'avantage de pouvoir d'être plus aisément implémentés dans les codes de calculs. Les plus connus sont le modèle de Schneider [39] et celui de Haudin et Chenot [40]. Ces modèles peuvent être étendus pour des cristallisations sous cisaillement, par exemple par Zinet [4] pour le premier ou par Haudin [41] pour le second.

I.5.3. Equations de Schneider

Schneider [39] présente la modélisation de la cristallisation non-isotherme prenant en compte la germination et la croissance sous la forme d'un système d'équations différentielles du premier ordre en utilisant le modèle d'empiétement d'Avrami-Evans. Il est à noter que la germination doit être instantanée.

$$\begin{aligned}\dot{\phi}_3(t) &= 8\pi\dot{N} \text{ avec } \phi_3 = 8\pi N \\ \dot{\phi}_2(t) &= G(t)\phi_3(t) \text{ avec } \phi_2 = 4\pi R_e \\ \dot{\phi}_1(t) &= G(t)\phi_2(t) \text{ avec } \phi_1 = S_e \\ \dot{\phi}_0(t) &= G(t)\phi_1(t) \text{ avec } \phi_0 = V_e\end{aligned}\tag{Eq.II-22}$$

Avec : V_e le volume étendu par unité de volume, correspondant au volume que pourrait atteindre les sphérolites sans empiétement. S_e la surface étendue des sphérolites par unité de volume et R_e la somme des rayons étendus.

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

$$\alpha = 1 - \exp(-\phi_0(t))\tag{Eq.II-23}$$

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

$$\dot{\alpha} = G(t)\phi_1(t) \exp(-\phi_0(t)) = G(t)\phi_1(t)(1 - \alpha(t))\tag{Eq.II-24}$$

I.5.4. Equations d’Haudin et Chenot

Le modèle d’Haudin et Chenot [40] permet d’estimer la cinétique de cristallisation à partir de trois paramètres : la densité initiale de germes potentiels N_0 , la fréquence d’activation q et la vitesse de croissance G .

$$\frac{dN}{dt} = -N \left(q + \frac{1}{1-\alpha} \frac{d\alpha}{dt} \right) + (1-\alpha) \frac{dN_0(T)}{dT} \frac{dT}{dt}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = 4\pi(1-\alpha)G(F^2\tilde{N}_a - 2FP + Q)$$

Eq.II-25

$$\frac{dN_a}{dt} = q(t)N(t) \qquad \frac{dP}{dt} = F \frac{d\tilde{N}_a}{dt}$$

$$\frac{d\tilde{N}_a}{dt} = \frac{q(t)N(t)}{1-\alpha} \qquad \frac{dQ}{dt} = F^2 \frac{d\tilde{N}_a}{dt}$$

$$\frac{dF}{dt} = G(t)$$

Avec comme valeur initiale à $t = 0$:

$$N(0) = N_0(T_0)$$

$$\alpha(0) = N_a(0) = \tilde{N}_a(0) = F(0) = P(0) = Q(0) = 0.$$

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

I.6. Techniques de mesures de la cinétique de cristallisation

La cinétique de cristallisation peut être étudiée par plusieurs méthodes. L’utilisation de la microscopie optique permet de suivre visuellement la nucléation et la croissance des spherulites en utilisant le plus souvent une platine chauffante-refroidissante. Cette platine permet de faire fondre puis cristalliser à plusieurs vitesses de chauffage/refroidissement [42,13] le polymère à étudier. La morphologie cristalline peut également être étudiée par la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) pour l’étude des lamelles cristallines (de l’ordre de 10 nm) et de leurs orientations ou de la diffraction des rayons X aux grands angles (WAXD) pour décrire l’orientation à l’échelle de la maille cristalline (de l’ordre quelques angströms). La cinétique de cristallisation d’un thermoplastique peut être également caractérisée par une mesure des propriétés diélectriques [43] de la résine thermoplastique au cours de la cristallisation. Une autre technique (FTIR and FT-Raman) est basée sur les mesures des propriétés optiques d’un polymère durant le changement de phase. Il est possible de relier le degré de conversion associé à un changement de phase à des changements de bande des spectres FTIR ou Raman enregistrés pendant un cycle de température [44,45]. L’analyse dynamique mécanique (DMA) et l’analyse

dynamique mécanique thermique (DMTA) sont également des instruments classiques pour mesurer l'évolution des propriétés mécaniques en fonction du temps et de la température, donc l'état de la matrice pour de petits échantillons (quelques mm).

La DMA est particulièrement utile pour l'étude du comportement viscoélastique des polymères. Une tension (force) sinusoïdale est appliquée à l'échantillon et la contrainte résultante est mesurée, permettant de déterminer le module complexe. Cette approche peut être utilisée pour localiser la température de transition vitreuse de la matière, ainsi que pour caractériser la cinétique de cristallisation [46]. Il existe également des instruments conçus et développés dans des laboratoires de recherche afin d'étudier le changement de phase des polymères dans des conditions proches de celles appliquées lors de leurs mises en œuvre. Par exemple, Brucato *et al.* [47] et Lamberti *et al.* [48] ont proposé leur propre dispositif pour mesurer l'évolution de la cristallinité relative en suivant les interactions entre la lumière et un polymère cristallisant lors d'un refroidissement rapide. Le Goff *et al.* [49] ont récemment présenté un dispositif original permettant d'identifier la fonction cinétique d'un composite thermoplastique à fibres courtes en utilisant une méthode d'estimation de paramètres. D'autres récentes études ont été publiées [50,51]. Un nouveau dispositif PvT et des protocoles spécifiques ont été développés afin d'identifier la cinétique de cristallisation des thermoplastiques à hautes performances dans une large gamme de pression. Les techniques citées ci-dessus sont des techniques malheureusement pas adaptées pour étudier la cinétique de cristallisation du PA 66 dans une large gamme de température. D'un côté, ceci nécessite une vitesse de refroidissement très rapide (entre 2000 et 7000 K/s). D'un autre côté, le PA 66 est un polymère qui s'oxyde très vite à l'état fondu quand il est en contact avec l'air ambiant, la taille de ses sphérolites est très petite et le nombre des germes est très élevé, ce qui rend l'étude de croissance microscopique très difficile.

Toutefois, la méthode la plus couramment utilisée pour étudier la cinétique globale de cristallisation est la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). La cristallisation de polymères semi-cristallins et la réticulation de résines thermodurcissables sont caractérisées par l'enthalpie libérée lors de ces transformations. Les variations de température enregistrées et/ou de flux de chaleur en fonction du temps peuvent être utilisés pour déterminer la cinétique de transformation en supposant que l'enthalpie libérée est directement proportionnelle à la vitesse de transformation physique. De nos jours, la vitesse de refroidissement des DSC commercialisés varie selon l'appareil entre 0.017-100,000 K/s [52,53], ce qui permet de caractériser la cinétique de cristallisation sur toute la gamme possible de température entre la transition vitreuse et la fusion.

I.6.1. Calorimétrie différentielle à balayage

Ils existent deux types de calorimétries différentielles à balayages classique (DSC). Les DSC à compensation de puissance qui sont développées par Perkin Elmer et les DSC à flux de chaleur qui sont développées par Dupont (TA instrument) Mettler, Netzsch... .

Un appareil DSC à compensation de puissance (Figure II- 11) est constitué de deux fours placés dans le même environnement isotherme. L'un des fours reçoit la coupelle contenant l'échantillon et l'autre la coupelle de référence dont on sait qu'elle ne subit aucune

transformation dans le domaine de température exploré. Pour chauffer simultanément les deux fours à la même vitesse (et s'assurer de l'égalité de la température des fours avec la température de consigne), ils reçoivent une puissance électrique différente. Cette différence de puissance est le signal calorimétrique qui représente alors une mesure directe du changement d'enthalpie ou proportionnelle à la chaleur spécifique de l'échantillon par rapport à la référence.

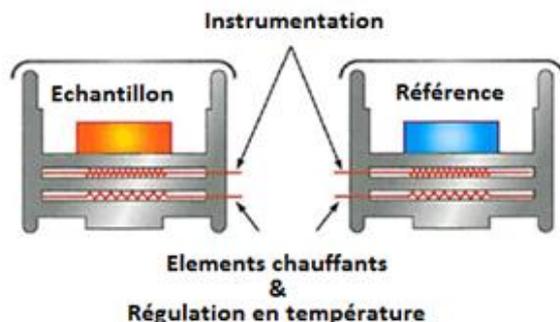


Figure II- 11 Schéma d'une DSC à compensation de puissance

Les DSC à flux de chaleur (Figure II- 12) sont quant eux composés d'un seul four utilisant le même bloc de chauffage/refroidissement et de deux plots sur lesquels sont positionnés les creusets échantillon et référence. Les surfaces de ces plots sont connectées à des thermocouples ou peuvent faire office de thermocouples. Cela permet d'enregistrer aussi bien la différence de température entre l'échantillon et la référence (signal DSC) et la température absolue de l'échantillon ou de la référence. La différence de température $T_{ech} - T_{ref}$ entre l'échantillon et la référence est enregistrée pour un même flux de chaleur. Cette différence est directement proportionnelle au flux traversant l'échantillon.

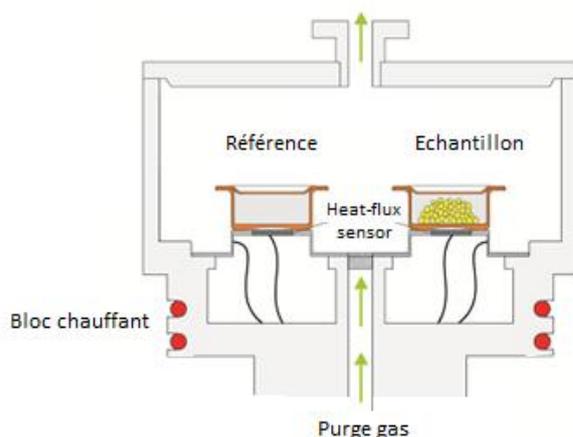


Figure II- 12 Schéma d'une DSC à flux de chaleur

Généralement, ces deux technologies donnent des résultats identiques ou presque. L'avantage d'un DSC à flux est d'avoir des lignes de bases plus reproductibles. Les DSC à compensation de puissance sont quant à elles plus adaptées aux mesures isothermes, car elles peuvent atteindre plus rapidement la température désirée à cause de la plus faible masse de leurs fours [54]. Cependant la gamme de température exploitable des DSC classiques pour les cristallisations isothermes est restreinte par la vitesse de refroidissement. Celle-ci est principalement limitée par les inerties thermiques de l'échantillon et des composants du four ainsi que par les

résistances thermiques de contact four/capsule et capsule/échantillon. En guise d'exemple, Lamberti *et al* [55] montrent que les résultats doivent être corrigés dès que la vitesse est supérieure à 10K/min pour tenir compte du contact thermique.

Devant ce constat, des auteurs ont cherché à diminuer l'inertie thermique en réduisant les masses de l'échantillon et du système. Dans ce sens, les DSC classiques avec des échantillons de quelques mg laissent place tout d'abord à des Hyper DSC où les échantillons pèsent entre 0,1 et 1 mg comme le présente Vanden Poel et Mathot [56,57]. Les nanocalorimètres à partir des échantillons encore plus petits ont été envisagés dès 1964 avec Hager [58] dont le dispositif équipé de capteurs couches minces pouvait refroidir à 500K/s un film de polymère. La première version des Fast Scanning Calorimètres (FSC) est présentée en 2003 par Adamovsky [59], refroidissant un échantillon de quelques dizaines voire quelques centaines de nanogrammes à 10000K/s. Ce dispositif était composé d'une seule cellule de $50 \times 100 \mu m^2$ en nitrure de silicium avec une thermopile et un film résistif chauffant. Néanmoins ce calorimètre avait des difficultés à réguler correctement la température lors des transformations. Pour pallier ce problème, le FSC développé à la suite par Zhuravlev [52,53] est à compensation de puissance et peut atteindre 100000 K/s en vitesse de refroidissement

I.6.1.1. Technique de caractérisation de la cinétique de cristallisation

L'analyse et la mesure de la cinétique de cristallisation par DSC sont désormais classiques. L'idée est d'enregistrer la variation de flux liée à la cristallisation et de calculer le rapport entre l'énergie dégagée à un instant donné et l'enthalpie totale de cristallisation à partir du flux mesuré durant toute la cristallisation pour obtenir la cristallinité relative (Eq.II-26).

$$\alpha(t) = \frac{\int_0^t h(t) dt}{\Delta H_{tot}} \quad \text{Eq.II-26}$$

La cinétique de cristallisation est souvent étudiée en mode isotherme. Le principe est de chauffer l'échantillon jusqu'à la fusion, puis de maintenir la température pendant quelques minutes pour effacer l'histoire thermique de l'échantillon et pour être sûr que tous les cristaux soient bien fondus. Par la suite l'échantillon est refroidi rapidement jusqu'au palier de température choisi. Il faut noter que la cristallisation ne doit pas commencer durant le refroidissement. Les coefficients du modèle d'Avrami n et K_{av} sont obtenus à partir du tracé de la droite d'Avrami donnée par l'équation suivante :

$$\ln(-\ln(1 - \alpha(t))) = \ln(K_{Av}) + n \ln(t) \quad \text{Eq.II-27}$$

Le coefficient d'Avrami peut également être obtenu à partir du temps de demi-cristallisation ($\alpha = 0.5$) lorsque l'exposant d'Avrami est connu.

$$K_{Av} = \frac{\ln(2)}{t_{1/2}^n} \quad \text{Eq.II-28}$$

Dans le cas anisotherme, à vitesse de refroidissement constante, une démarche graphique analogue[54,55] est réalisée pour le modèle d'Ozawa. Pour cela, il est nécessaire d'effectuer

plusieurs cristallisations à vitesse constante pour pouvoir tracer $\ln(-\ln(1 - \alpha(t)))$ en fonction de $\ln(V)$ correspondant à la forme logarithmique de la formule d'Ozawa :

$$\ln(-\ln(1 - \alpha(t))) = \ln(K_{Oz}) - n \ln(V) \quad \text{Eq.II-29}$$

De la même manière, il est nécessaire de réaliser l'estimation de ces paramètres avant que la cristallisation secondaire ne devienne trop importante, classiquement avant $\alpha=0.5$.

II. Caractérisation de la cinétique de cristallisation

II.1. Présentation du polymère polyamide 66 « PA 66 »

Comme nous l'avons présenté précédemment, nous nous intéressons, dans le cadre de cette étude, à un PA 66 nouvelle génération. Historiquement, les PA 66 sont les plus anciens et largement majoritaires en terme de tonnages mondiaux de production. Ce sont aussi les thermoplastiques parmi les moins chers du marché. Le point de fusion du PA 66 est autour de 265 °C et sa température de transition vitreuse standard se situe vers 40 °C. Sa sensibilité à l'humidité est une caractéristique importante car elle abaisse la température de transition vitreuse des PA.

L'automobile est le premier marché des résines polyamides 66 (35%). Leur prix n'est pas trop élevé et leur résistance à l'ensemble des fluides et solvants utilisés dans ce secteur en ont fait des substituts des alliages légers.

La mise en œuvre de composites thermoplastiques, en particulier avec un taux volumique élevé (50 vol%), avec une matrice polyamide 66 est un challenge pour le milieu industriel. Comme nous l'avons évoqué dans le Chapitre I, la viscosité du PA 66 est un paramètre important qui peut modifier la vitesse d'injection, ainsi qu'elle ne permet pas l'injection à basse pression (≈ 10 bars) en particulier pour le procédé RTM. Pour cela, Solvay® propose une nouvelle génération de PA 66 destinée pour le marché automobile avec une viscosité sous faible cisaillement estimée à environ 20 Pa.s à l'état fondu (≈ 280 °C). Une modification importante de la chimie de synthèse est réalisée pour abaisser la viscosité d'environ 400 Pa.s initialement à 20 Pa.s. Un additif (de type phénol formaldéhyde, PF) a été utilisé avec des pourcentages modérés comme agent plastifiant, pour limiter l'absorption d'eau par le PA 66 et augmenter la température de transition vitreuse (T_g). Le tableau ci-dessous présente les différents polyamides 66 étudiés. Le PA 66 (D) est à la base de PA 66 (B) en ajoutant 20 % de phénol formaldéhyde. Cependant les PA 66 (E) et (F) sont des polymères en mélange formulés à partir de PA 66 (B) et (C) 'non évolutifs' ayant chacun leur masse molaire. Pour cette raison, il est difficile de connaître la masse molaire réelle de PA 66 (E) et (F) (double population). La différence entre ces deux formulations est l'ajout de 4 % de phénol formaldéhyde au PA 66 (E) et le pourcentage des matériaux de base.

Tableau II- 3 : représente la masse molaire, pourcentages des additives et la viscosité de chaque version du PA 66

PA 66	Masse molaire [g.mol ⁻¹]	% Additives (PF)	Viscosité à 280 °C (Pa.s)
(A) 26AE1	20400	-	400
(B) 22FE1	8500	-	70
(C) SHF51	5800	-	7
(D) XA1437	8500	20%	15
(E) 14DTR85 (20% C+ 76%B)	-	4%	20
(F) 14DTR101 (35% C+ 65%B)	-	0%	25

II.2. Cristallisation isotherme

Pour ce type d'étude, le polymère est tout d'abord chauffé à une vitesse constante jusqu'à son point de fusion. Ensuite, nous maintenons à cette température pendant quelques minutes pour effacer l'histoire thermique de l'échantillon et pour être ainsi sûr que tous les cristaux sont bien fondus. Après cette phase, l'échantillon est refroidi le plus rapidement possible jusqu'à la température souhaitée (température de cristallisation T_c) et maintenu quelques minutes à cette température jusqu'à la fin de la cristallisation. Il faut noter également que la cristallisation doit avoir lieu pendant l'isotherme. A la suite, l'échantillon est refroidi jusqu'à la température ambiante. La Figure II- 13 présente en bleu le cycle thermique pour une cristallisation à 232 °C et en noir le flux thermique enregistré par le calorimètre.

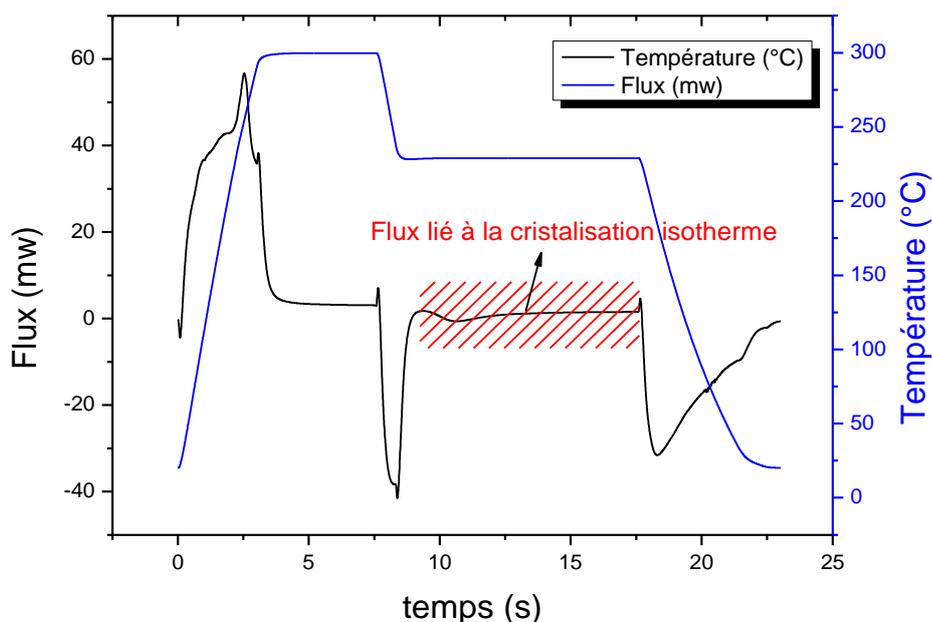


Figure II- 13 Le cycle de température appliqué en DSC pour une cristallisation isotherme

La cinétique de cristallisation a été caractérisée à « haute température » entre 230-235 °C en utilisant dans un premier temps, une DSC classique (DSC Q200 TA Instruments). A une température plus basse que 230 °C, la cristallisation commence durant le refroidissement avant d'atteindre l'isotherme. En conséquence, nous avons employé une DSC à balayage rapide (le système DSC Flash, Fast Scanning Calorimetry). Les vitesses de chauffage et de refroidissement pouvant atteindre plus que 10,000 K/s, cela qui nous a permis de caractériser la cinétique de cristallisation isotherme sur une large gamme de température (entre 80 et 240 °C).

II.2.1. Caractérisation de la cinétique de cristallisation à faible vitesse de refroidissement (par calorimétrie classique)

Le calorimètre utilisé est une DSC à flux de chaleur Q200 calibrée avec des échantillons d'indium. Les échantillons étudiés ont été prélevés sur des granulés de PA 66, dont la masse est aux alentours de 10 mg. Avant chaque mesure, les granulés sont mis sous vide dans un four à 100 °C pendant 8 heures. Pour toutes les expériences de cristallisation, le cycle thermique appliqué à l'échantillon est le suivant :

- l'échantillon est chauffé à 300 °C à 10 °C/min et maintenu à cette température pendant 3 min pour effacer l'histoire thermomécanique de l'échantillon
- l'échantillon est refroidi le plus vite possible ($\approx 100^\circ\text{C}/\text{min}$) jusqu'à la température de cristallisation. Dans ces conditions la cristallisation isotherme ne peut être étudiée que pour des températures comprises entre 230 et 234 °C.

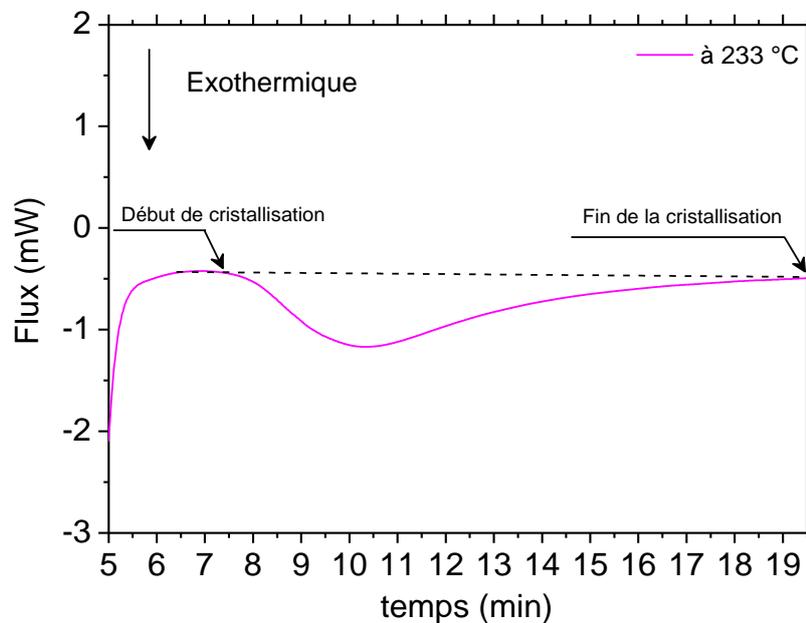


Figure II- 14 Evolution de flux de la cristallisation isotherme à 233 °C ainsi que le début et la fin de la cristallisation isotherme afin d'estimer la cristallinité relative $\alpha(t)$

La Figure II- 14 présente le flux de chaleur enregistré en fonction du temps pour les cristallisations isothermes du PA 66 (D) (cf. Tableau II-3). La cristallinité relative $\alpha(t)$ est déduite de la courbe du flux de chaleur en fonction du temps en appliquant la méthode des aires partielles (Eq.II-26). A noter que $\alpha(t)$ est estimé à partir de flux lié à la cristallisation entre le début et la fin de la cristallisation (le début et la fin de la cristallisation sont choisis).

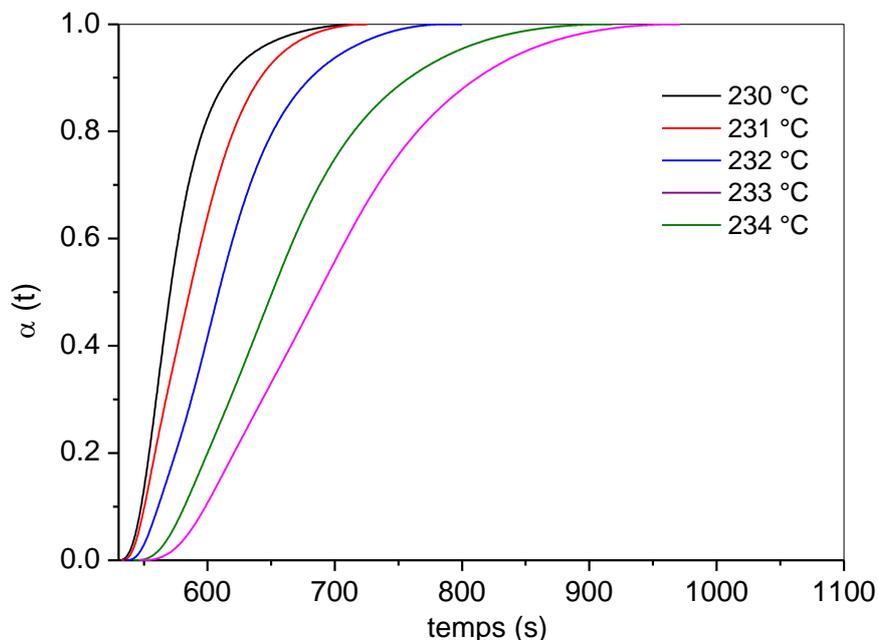
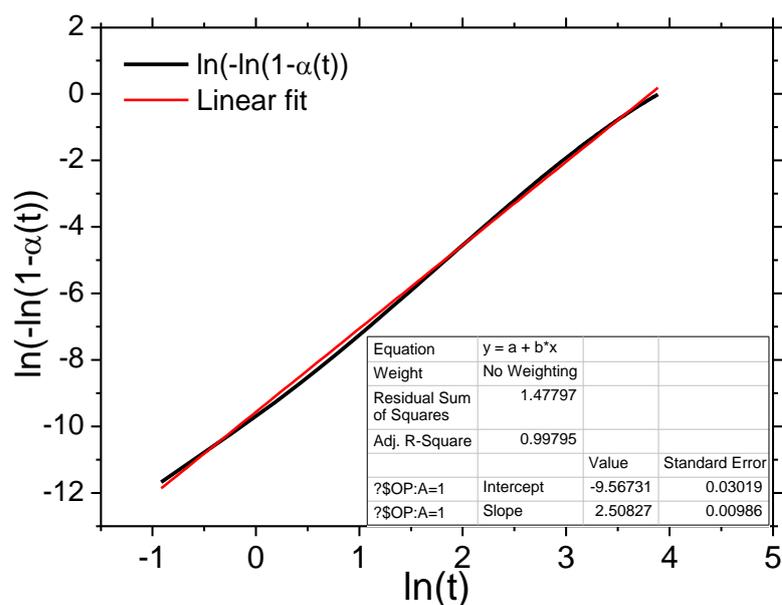


Figure II- 15 Evolution de la cristallinité relative pour chaque cristallisation isotherme

La Figure II- 15 montre l'évolution de la cristallinité relative obtenue par les mesures DSC. Sur la base du modèle d'Avrami (Eq II-11), le tracé de $\ln(-\ln(1-\alpha(t)))$ donne une évolution linéaire de pente n et d'ordonnée à l'origine $\ln(K_{Av})$. Un exemple de résultat est présenté sur la Figure II- 16 pour la température de cristallisation de 231 °C. Il existe toutefois, une autre méthode pour déterminer le coefficient d'Avrami « K_{Av} ». Il s'agit de déterminer le temps de demi-cristallisation $t_{1/2}$, puis d'appliquer l'équation (Eq.II-28). Nous avons opté pour analyser les résultats avec les deux méthodes. La théorie d'Avrami ne prenant pas en compte la cristallisation secondaire si elle a lieu, nous avons déterminé l'exposant d'Avrami à partir de la première méthode avant de calculer le coefficient d'Avrami à partir du temps de demi-cristallisation.


 Figure II- 16 Détermination des paramètres d'Avrami « n » et K_{Av} pour les cristallisations isothermes

Le Tableau II- 4 présente l'exposant d'Avrami, le coefficient d'Avrami, le temps de demi-cristallisation et l'enthalpie de cristallisation déterminés pour chaque cristallisation isotherme. Nous remarquons que l'exposant d'Avrami « n » est très proche de 3. Cela indique que la germination du PA 66 étudiée est instantanée et que les sphérolites croissent sous forme sphérique. Cette conclusion est par la suite confirmée par nos observations sous platine chauffante/refroidissante. A partir de chaque enthalpie de fusion durant la phase de chauffe, il est possible de calculer le taux de cristallinité « X_c » suivant la formule classique.

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \quad \text{Eq.II-30}$$

Avec X_c : taux de cristallinité (%), ΔH_f enthalpie de fusion par unité de masse de l'échantillon semi cristallin, ΔH_f^0 enthalpie théorique de fusion du polymère 100% cristallin (J/g). Selon la littérature ΔH_f^0 est estimée à 195 J/g [62].

Tableau II- 4 Présentation de l'exposant d'Avrami, le coefficient d'Avrami, le temps de demi-cristallisation, l'enthalpie de cristallisation et le taux de cristallinité (PA66 (D))

T [°C]	n	K_{Av} [s-n]	$t_{1/2}$ [s]	ΔH_C [J/g]	ΔH_f [J/g]	X_c %
230	2.49	$2.26 \cdot 10^{-5}$	63.4	32.5	39.3	20.2
231	2.96	$7.22 \cdot 10^{-7}$	105.6	33.5	38.2	19.6
232	2.94	$4.03 \cdot 10^{-7}$	131.8	34.2	38.6	19.8
233	3.38	$1.57 \cdot 10^{-8}$	183.8	33.2	39.0	20.0
234	2.75	$1.97 \cdot 10^{-9}$	240.4	35.4	40.3	20.7
Moyenne	2.90	-	-	$33.8 \pm$	$39.1 \pm$	$20.1 \pm$

II.2.2. Détermination de la température thermodynamique de fusion

La température thermodynamique de fusion « T_f^0 » de la résine PA66 (D) est déterminée par la méthode d'Hoffman-Weeks [12]. Elle prévoit le tracé des deux droites $Y=X$ et $T_f=f(T_c)$ à partir des points obtenus expérimentalement. L'intersection des deux droites donne la valeur de la température de fusion thermodynamique.

Pour obtenir la température thermodynamique de fusion, le polymère a été fondu à une vitesse de chauffage de 20 °C/min directement après une cristallisation isotherme. La température de fusion a été prise sur l'onset de chaque pic de fusion. La Figure II- 17 présente le graphe d'Hoffman-Weeks pour le polymère D, l'intersection des droites $Y=X$ et $T_f=f(T_c)$ donne la valeur de 290 °C pour la température thermodynamique de fusion.

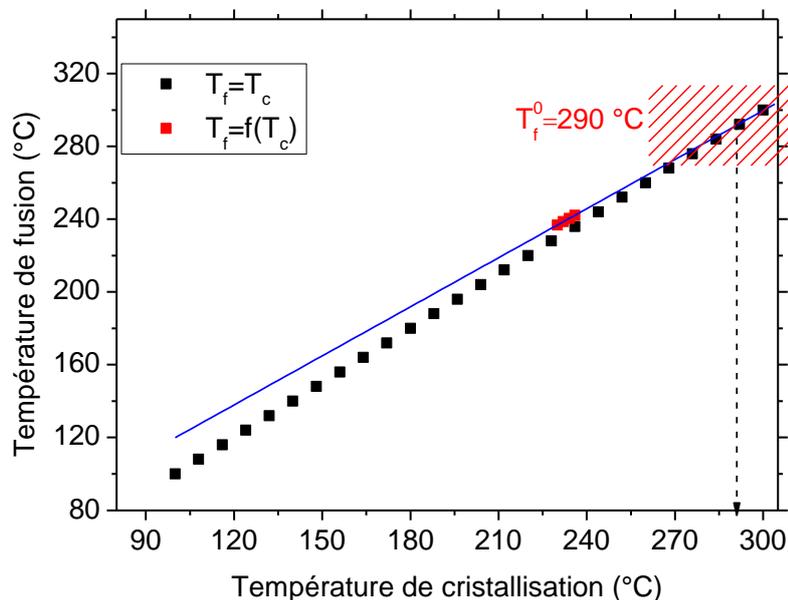


Figure II- 17 Graphe d'Hoffman-Weeks pour la fusion du polymère D

II.2.3. Etude microscopique de la croissance des sphérolites

La morphologie et la vitesse de croissance des sphérolites du polymère D ont été étudiées à l'aide d'un microscope optique à lumière polarisée (Olympus BX61) couplé à une platine chauffante Linkam THMS 600 gérée avec un contrôleur Linkam TMS 94 et calibrée en température. La platine chauffante est reliée à une unité de refroidissement (débit d'azote liquide commandé par pompe TNL) qui permet d'atteindre une vitesse de refroidissement pouvant aller jusqu'à 100 °C/min. En outre, de l'azote gazeux est introduit pour empêcher l'oxydation du polymère pendant les mesures. Les images ont été enregistrées en continu (1 image par seconde) avec une caméra CCD Olympus ColorView IIIu interfacée avec le logiciel d'analyse AnalySIS fourni par Olympus.

Pour ces observations, un film de polymère est préparé entre deux lamelles dans une boîte à gants sous azote. Ensuite, nous appliquons sur la platine chauffante/refroidissante le même

cycle de température que celui appliqué en DSC classique pour effectuer des cristallisations isothermes entre 230 et 234°C. Durant la cristallisation à ces températures, des images ont été enregistrées pour suivre l'évolution de la taille des sphérolites en fonction du temps (Figure II- 18). Nous avons alors pu déterminer la vitesse de croissance en traçant l'évolution des rayons des sphérolites en fonction du temps pour chaque température (Figure II- 19). Nous remarquons que la vitesse de croissance augmente lorsque la température de cristallisation diminue comme prévu par la théorie d'Hoffman-Lauritzen [15]. Cependant, malgré la présence d'azote l'étude de la morphologie fut très difficile en raison de l'oxydation très rapide du polymère à haute température. En plus, la densité de nucléation est très élevée au cours de la cristallisation comme en témoignent les photographies présentées sur la Figure II- 18, ce qui rend difficile le suivi de la croissance d'un sphérolite.

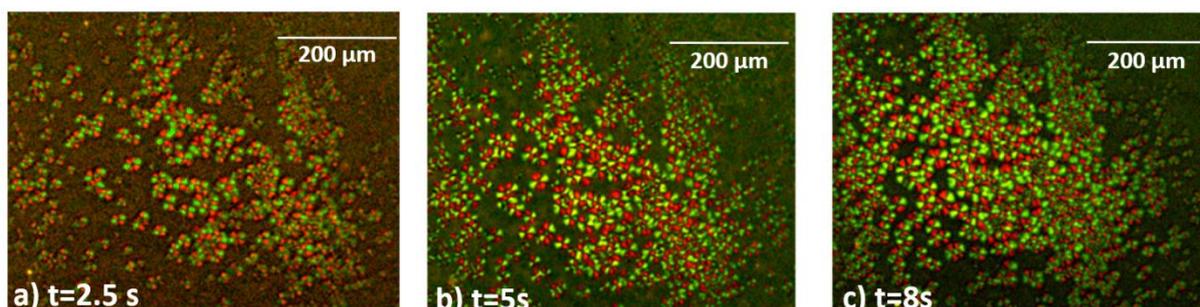


Figure II- 18 Croissance des sphérolites du PA 66 (D) à 230°C visualisée à l'aide d'un microscope à lumière polarisée

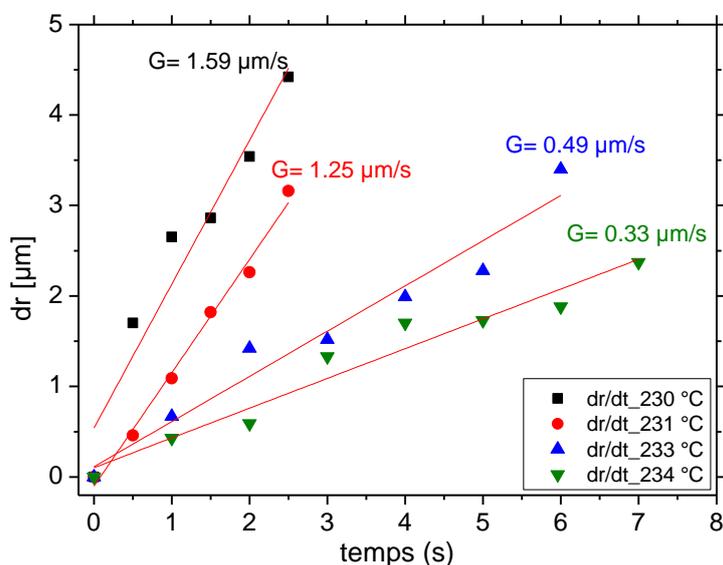


Figure II- 19 Vitesse de croissance du PA 66 (D) pour différentes températures de cristallisation.

En se basant sur ces mesures, il a été possible de déterminer les paramètres d'Hoffman-Lauritzen tels que K_g et G_0 (Eq.II-9). Pour cela, nous avons tracé $\ln G + U^*/[R(T_c - T_\infty)]$ en fonction de $1/(T_c \Delta T)$ comme le montre la Figure II- 20. Ce graphique montre que les points peuvent être interpolés par une droite, ce qui indique que nous avons qu'un seul régime de croissance. Selon Rwei *et al.* [63] pour un Nylon 66, on pouvait s'attendre à ce que la vitesse

de croissance soit associée au régime II (surfusion modérée) puisque la température de transition (entre les régimes III et II) est à environ 224 ° C. La pente de la droite obtenue sur la Figure II- 20 donne la valeur de $-K_g$ ($K_g \approx 6.14 \times 10^5 \text{ (K}^{-2}\text{)}$) et l'ordonnée à l'origine présente la valeur de $\text{Ln}(G_0)$ d'où $G_0 \approx 2.42 \times 10^3 \text{ (}\mu\text{m/s)}$.

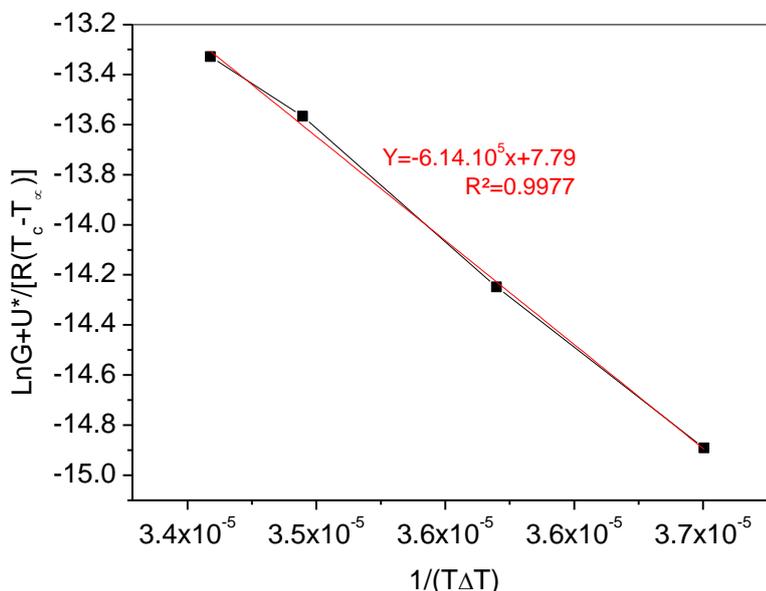


Figure II- 20 Evolution de $\text{Ln}G + U^*/[R(T_c - T_\infty)]$ en fonction de $1/(T\Delta T)$

En revanche, le nombre de germes est impossible à estimer par la méthode classique (visualisation microscopique) car la densité de nucléation est très élevée. Il a été possible d'estimer le nombre des germes en utilisant le lien entre la théorie d'Avrami et d'Hoffman-Lauritzen présenté dans les équations (Eq.II-9 et Eq.II-12). Pour obtenir l'équation suivante.

$$N_0 = \frac{3}{4\pi} K_{Av} \cdot \left(G_0 \cdot \exp\left(-\frac{U^*}{R(T - T_\infty)}\right) \cdot \exp\left(-\frac{K_g}{T(T_f^0 - T)}\right) \right)^{\frac{1}{n}} \quad \text{Eq.II-31}$$

U^* est l'énergie d'activation [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$] et est estimée en utilisant l'équation de WLF (Williams, Landel et Ferry) [64][63].

$$U^* = \frac{C_1 T_c}{C_2 + T_c - T_g} \quad \text{Eq.II-32}$$

Où, $C_1 = 17.304 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$, $C_2 = 51.6 \text{ K}$ [63]. T_c est la température de cristallisation [K], T_g est la température de transition vitreuse [K].

Le nombre des germes $N_0 \text{ [m}^{-3}\text{]}$ évolue d'une façon exponentielle [42] en fonction de la surfusion comme présenté dans l'équation suivante.

$$\text{Ln}(N_0) = 6.53 \times 10^{11} \cdot \Delta T - 3.45 \times 10^{13} \quad \text{Eq.II-33}$$

N'ayant pas obtenu un changement de régime de croissance à partir de nos mesures de croissance des sphérolites, il n'a pas été possible de trouver la valeur de G_0 pour les régimes I et III. En conséquence, l'estimation de K_{AV} par la méthode d'extrapolation sur d'autres plages de température ne peut pas être utilisée ici.

II.2.4. Caractérisation de la cinétique de cristallisation à haute vitesse de refroidissement (par calorimétrie flash)

Comme nous l'avons déjà remarqué précédemment, la cinétique de cristallisation pour le polymère D est caractérisée par des mesures en DSC classique et par des mesures en platine chauffante sur une petite plage de température (entre 230 et 234 °C). Pour étendre la gamme de caractérisation, nous avons employé une DSC Flash en raison des vitesses de refroidissement et de chauffage qu'elle peut atteindre (10^4 K/s).

II.2.4.1. Présentation de l'appareil

Le système DSC Flash a révolutionné la DSC à balayage rapide (Fast Scanning Calorimetry) [65,66]. Celui-ci est basé sur la technologie de capteur MEMS avec compensation de puissance. La puce calorimétrique dispose de 16 thermocouples (Figure II- 21) et présente une sensibilité élevée en température. Elle est montée sur un substrat en céramique stable [63]. Les thermocouples sont disposés symétriquement autour de la zone de mesure de l'échantillon sous la forme d'une étoile de façon à ce que les températures soient mesurées avec une grande précision. La température maximale supportée par ce capteur atteint 450 °C.

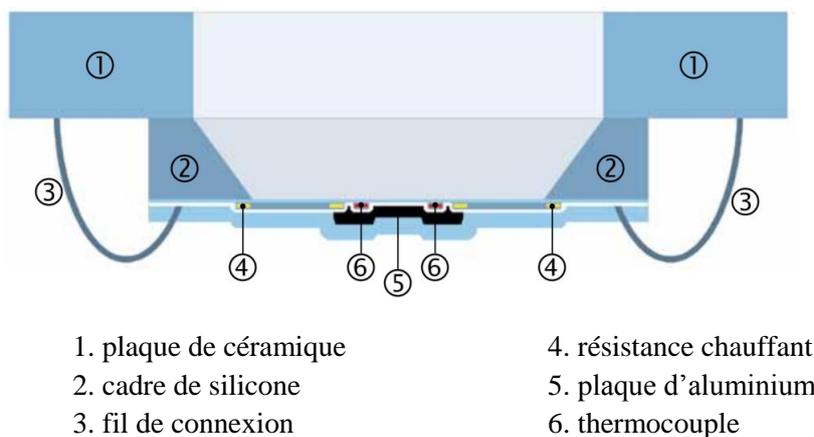


Figure II- 21 Capteur de la DSC Flash [63]

Le capteur (Figure II- 21) est constitué de deux cellules identiques, celle de référence et celle de l'échantillon. Elles sont constituées d'une membrane de 1,6 mm de côté et environ 2 mm d'épaisseur. Les membranes des deux cellules sont thermiquement séparées par un cadre en silicium de 300 μm d'épaisseur qui agit comme dissipateur de chaleur. Deux dispositifs de chauffage sont intégrés dans le centre de la membrane. Le dispositif de chauffage principal, avec une résistance d'environ 5 k Ω , est utilisé pour le programme de balayage de la température générale. L'autre, d'environ 4 k Ω , est activé uniquement en mode de compensation de

puissance et pour compenser les différences de température entre la référence et l'échantillon. Les deux sources de chauffages, sont couvertes par une couche d'aluminium, et forment ainsi une zone circulaire d'un diamètre de 0,5 mm où l'échantillon doit être placé.

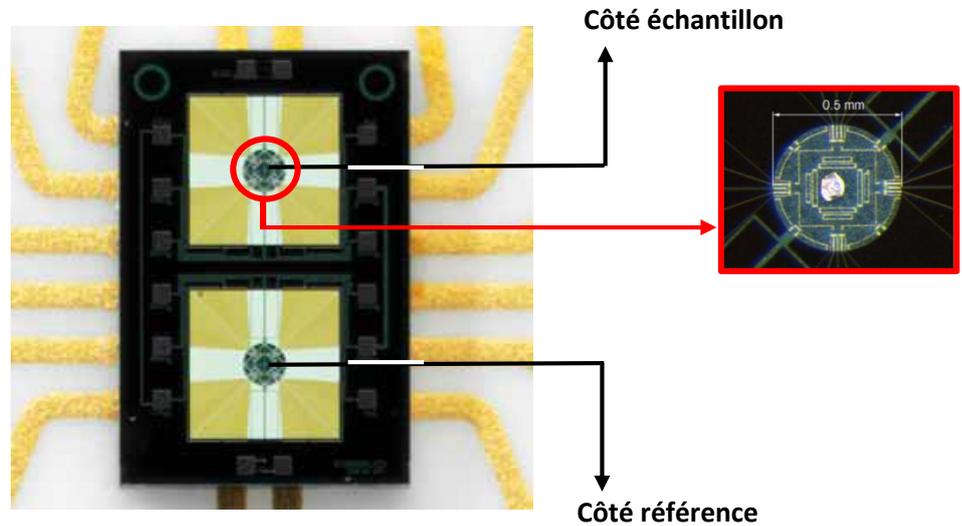


Figure II- 22 Cellule de mesure de la DSC Flash

II.2.4.2. Préparation de l'échantillon

L'échantillon a été préparé sous un microscope stéréoscopique à l'aide d'un scalpel pour découper une très petite pièce à partir d'un granulé de PA 66 (Figure II- 23). Celle-ci est placée par la suite dans la zone de chauffage du capteur, puis chauffée à 300 °C à partir de la température ambiante avec une vitesse de chauffage de 10 K/s. Plusieurs morceaux de matériau sont ajoutés alors selon la même procédure pour atteindre progressivement la masse souhaitée. En effet, nous avons remarqué que la masse de l'échantillon influe sur la cinétique. Ce point sera discuté en détail dans la sous-section II.2.4.6.

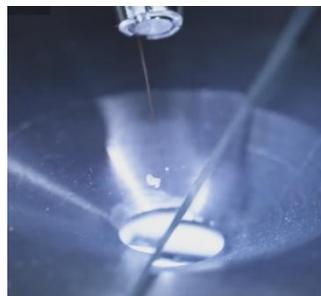




Figure II- 23 Méthode de préparation de l'échantillon de la DSC Flash

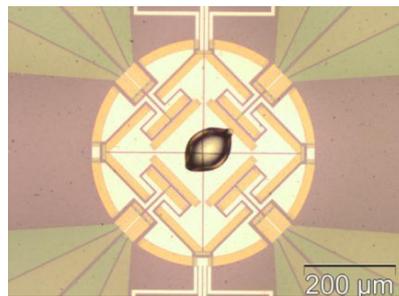


Figure II- 24 Echantillon du PA 66 D dans le capteur de la DSC Flash

II.2.4.3. Estimation de la masse de l'échantillon

Plusieurs méthodes existent pour estimer la masse de l'échantillon en DSC Flash. Pour la première, il s'agit, connaissant la chaleur spécifique en fonction de la température, d'appliquer l'équation (Eq.II-34). Une faible vitesse de chauffage est recommandée (1 à 3 °C/min) pour pouvoir négliger le gradient de température dans l'échantillon.

$$C_p = \frac{\Phi_e - \Phi_r}{m \frac{dT}{dt}} \quad \text{Eq.II-34}$$

Dans cette expression, Φ_e est le flux produit par l'échantillon [mW], Φ_r est le flux de référence [mW], m représente la masse de l'échantillon [mg] et C_p est la chaleur spécifique de l'échantillon [$\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$]. La Figure II- 25 montre l'évolution de la chaleur spécifique en fonction de la température mesurée en DSC Classique. Il faut noter que le C_p est estimé durant la phase de chauffage parce que la DSC est calibrée en chauffage.

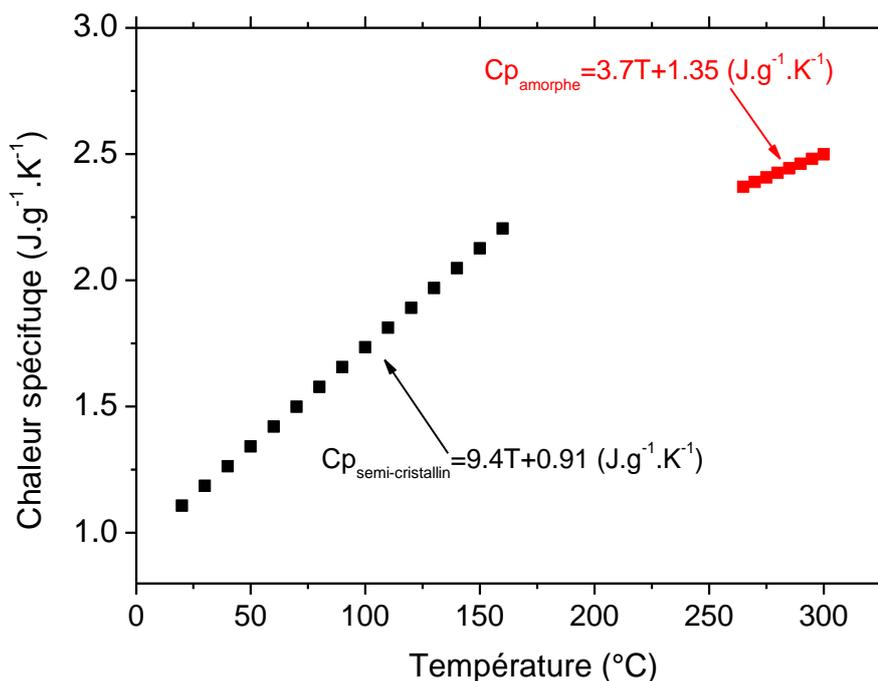


Figure II- 25 Evolution de la chaleur spécifique du PA 66 D en fonction de la température

La deuxième méthode pour l'estimation de la masse, consiste à utiliser les enthalpies de fusion obtenues en DSC classique et DSC Flash selon la procédure recommandée par J. Schawe [67].

$$m = \frac{\Delta H_{FDSC}}{\Delta h} \quad \text{Eq.II-35}$$

Où, ΔH_{FDSC} est l'enthalpie de fusion en DSC Flash [J] d'un échantillon lors d'un chauffage à 100 K/s. Δh est l'enthalpie de fusion d'un échantillon [J/g] d'un échantillon lors d'un chauffage à 0.33 K/s en DSC Classique. Il faut noter que les deux échantillons ont été refroidis à la même vitesse de refroidissement (0.5 K/s) pour avoir le même degré de cristallinité.

II.2.4.4. Choix de la vitesse de refroidissement et analyse de son influence sur le comportement lors de la solidification

Pour étudier la cristallisation isotherme, le polymère doit être refroidi de l'état fondu à la température à laquelle nous souhaitons étudier sa cristallisation. La vitesse de refroidissement doit être suffisamment élevée pour empêcher la cristallisation pendant l'étape de refroidissement. Le choix de la vitesse de refroidissement optimale, qui dépend fortement de la cinétique de cristallisation, a donc été étudié pour chaque PA66. Les résultats sont présentés dans le Tableau II- 5. Pour les obtenir, nous avons appliqué un protocole expérimental spécifique. L'échantillon a été fondu par chauffage à 300 $^{\circ}\text{C}$ et maintenu à cette température pendant 0,5 s. Il est ensuite refroidi à la vitesse de 200 K/s jusqu'à -50 $^{\circ}\text{C}$. Après une étape isotherme courte (0,5 s), l'échantillon est refondu par chauffage à une vitesse de 1000 K/s. Cette vitesse de chauffage a été choisie de sorte que le pic de fusion soit clairement observé au cours

de l'étape de chauffage. Ce cycle de température a été répété sur le même échantillon plusieurs fois, en modifiant seulement la vitesse de refroidissement dans la gamme [200 ; 7000 K/s]. Les courbes durant le chauffage sont analysées en se focalisant plus précisément sur l'enthalpie de cristallisation froide.

Tableau II- 5 Masse molaire, pourcentages d'additif, viscosité et vitesse de refroidissement optimale de chaque version du PA 66

PA 66	Masse molaire [g.mol⁻¹]	% Additives (PF)	Viscosité à 280 °C (Pa.s)	Vitesse de refroidissement [K/s]
(A) 26AE1	20400	-	400	5000
(B) 22FE1	8500	-	70	5000
(C) SHF51	5800	-	7	7000
(D) XA1437	8500	20%	15	2000
(E) 14DTR85 (35% C+ 61%B)	-	4%	20	7000
(F) 14DTR101 (35% C+ 65%B)	-	0%	25	7000

La Figure II- 26 montre l'évolution du flux en fonction de la température durant le chauffage pour du polymère C qui a été cristallisé à plusieurs vitesses de refroidissement. Des résultats similaires ont été obtenus pour les autres PA 66.

Pendant la phase de chauffage, le phénomène de transition vitreuse est observé à environ 60-70 °C, l'onset de température de la cristallisation froide est autour de 130 °C, et l'onset de fusion est aux alentours de 225 °C. Deux pics de fusion sont parfois observés et seront discutés dans le paragraphe II.2.4.5. La cristallisation froide n'est pas observée lorsque la vitesse de refroidissement varie entre 200 et 3000 K/s et les pics de fusion sont les mêmes, ce qui nous indique une totale cristallisation du polymère durant le refroidissement. Pour des vitesses de refroidissement plus élevées, les pics de cristallisation froide apparaissent et leur amplitude augmente progressivement avec l'augmentation des vitesses de refroidissement. En outre, le signal associé à la transition vitreuse devient progressivement visible (ce qui indique une augmentation de la partie amorphe dans l'échantillon au cours du refroidissement précédent). A partir d'une certaine vitesse de refroidissement les pics de cristallisation froide n'évoluent plus, la vitesse optimale de refroidissement est donc atteinte. Ici 7000 K/s pour le PA 66 E.

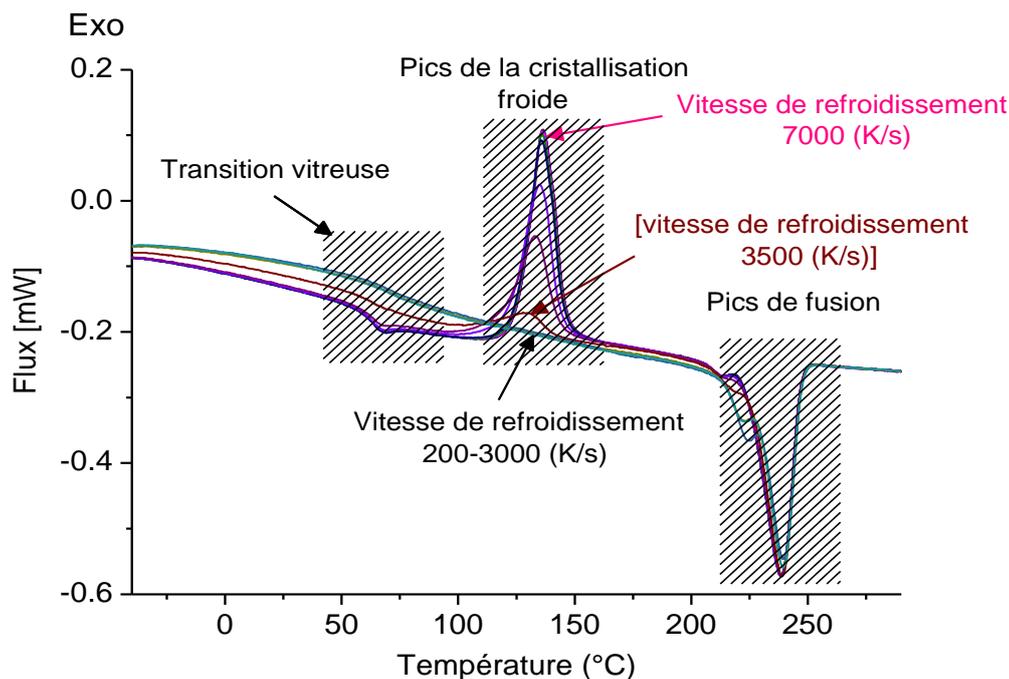


Figure II- 26 Courbes de chauffages obtenus en DSC Flash après des cristallisations pour plusieurs vitesses de refroidissement

Pour mieux illustrer ce travail, la Figure II- 27 représente l'évolution de l'enthalpie de cristallisation froide en fonction de la vitesse de refroidissement pour le PA 66 F. Au-dessous de 2500 K/s, la cristallisation froide n'est pas observée. Au-dessus de cette valeur, la cristallisation froide apparaît et l'enthalpie associée augmente progressivement avec la vitesse de refroidissement (dans la gamme 600-6000 K/s) jusqu'à atteindre une valeur constante. Au-delà de 6000 K/s l'enthalpie de la cristallisation froide ne varie pas, ce qui confirme que le polymère est entièrement amorphe après refroidissement. Cette vitesse de refroidissement (7000 K/s) a été choisie pour refroidir l'échantillon avant chaque palier isotherme appliqué pour étudier la cinétique de cristallisation isotherme. Ce protocole a été mis en œuvre pour les autres nuances de PA 66. Les résultats sont présentés dans le Tableau II- 5. Les différences de vitesse optimale de refroidissement s'expliquent par le pourcentage d'additif variable ainsi que par la taille des chaînes macromoléculaires. Ces deux paramètres influencent fortement la vitesse de la cristallisation.

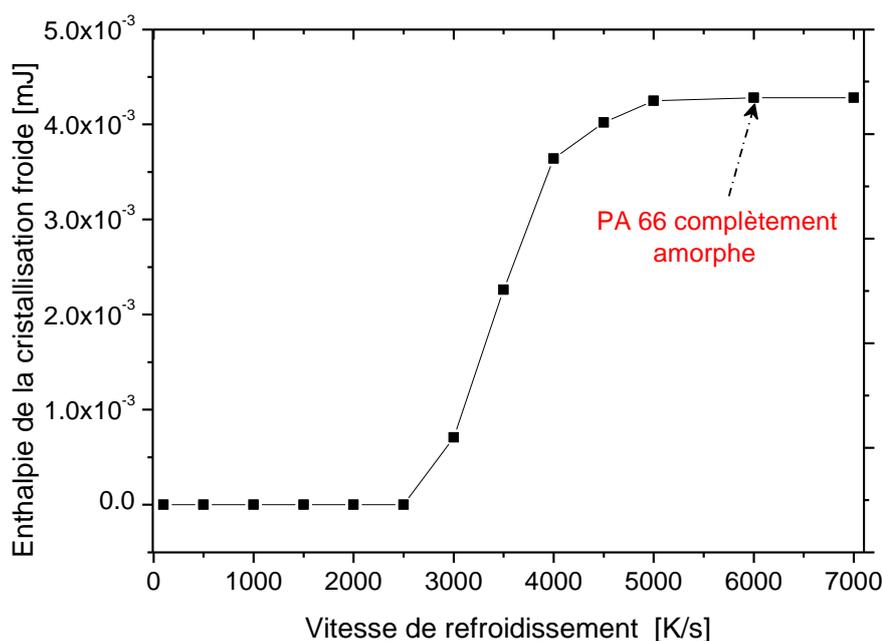


Figure II- 27 Evolution de l'enthalpie de la cristallisation froide en fonction de la vitesse de refroidissement pour le PA 66 F

II.2.4.5. Comportement en fusion du PA 66

L'histoire thermique d'un polymère semi-cristallin est reflétée par son comportement en fusion. Ainsi, la courbe de fusion a été analysée directement après les cristallisations isothermes réalisées à différentes températures comprises entre 100 °C et 200 °C avec les vitesses optimales précédemment définies.

La Figure II- 28 présente les flux de chaleur enregistrés lors du chauffage à une vitesse de 1000 K/s. Ces flux présentent deux pics de fusion pour des températures de cristallisation inférieures à 190 °C. Le second pic est situé presque à la même température, tandis que l'onset de température du premier augmente avec l'augmentation de la température de cristallisation. Pour une température de cristallisation supérieure à 190 °C, un seul pic a été observé. Les doubles pics de fusion sont la conséquence de la fusion observée de deux populations de cristaux. Cependant, l'origine physique de ces deux populations pourrait être (i) la croissance de deux populations cristallines différentes au cours de la cristallisation isotherme, (ii) un phénomène de réorganisation au cours de l'étape de chauffage (des lamelles cristallines se forment au cours de la cristallisation isotherme et lorsque la température augmente (pendant la phase de chauffage) ces lamelles sont fondues et recristallisent pour induire un pic de fusion plus élevé). Ce point a déjà été discuté dans le cas de plusieurs polymères tels que le PEEK [68], le nylon 12 [69] et le PET [70]. Une méthode puissante pour lever cette indétermination est d'analyser des courbes de DSC Flash lors du chauffage à différentes vitesses de chauffe après la cristallisation isotherme.

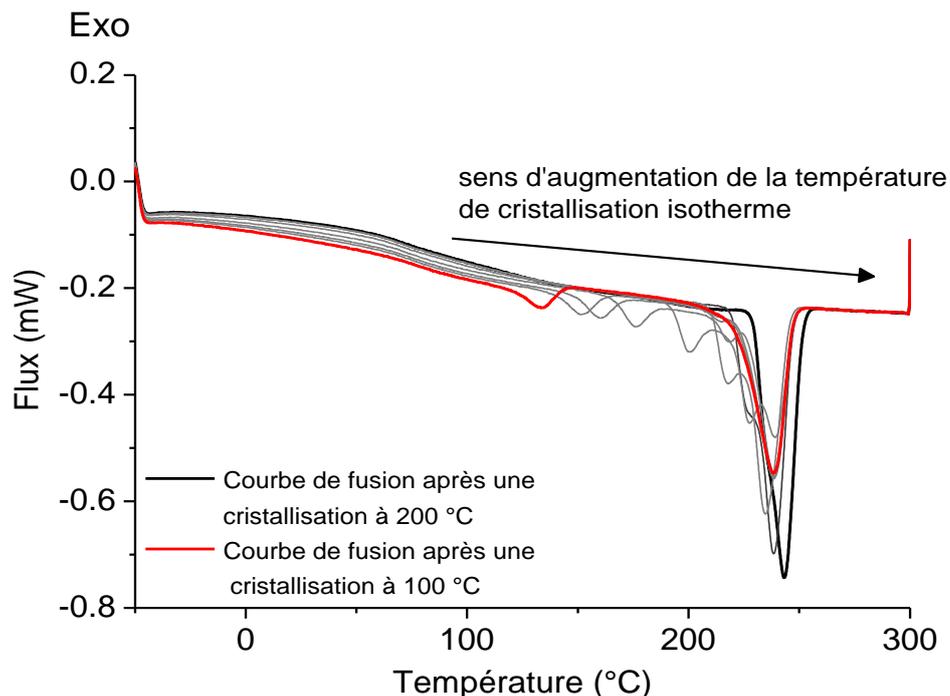


Figure II- 28 Courbes FDSC durant le chauffage à 1000 K/s après des cristallisations isothermes effectuées à différentes température

La Figure II- 29 présente l'évolution des courbes de chauffage FDSC après une cristallisation isotherme à 110 °C. Les deux pics de fusion sont plus ou moins séparés en fonction de la vitesse de chauffage. Le début du premier pic de fusion se décale vers des températures plus élevées, tandis que la température de début du deuxième pic se décale vers des valeurs plus faibles (Figure II- 30) lors que la vitesse de chauffage augmente.

À partir de la vitesse de chauffage de 10,000 K/s, les deux pics de fusion se chevauchent. On tend ainsi vers une seule population de cristaux. Le pic de fusion à basse température est resté pratiquement à la même position (≈ 2 °C entre 1000 et 10,000 K / s) et donc été attribué à des cristaux formés lors de l'étape de cristallisation isotherme. Dès que certains de ces cristaux imparfaits ont été fondus, les chaînes de polymères orientées recristallisent pour former des lamelles plus stables. Ce processus est continu jusqu'à la fusion finale. L'augmentation de la vitesse de chauffe empêche progressivement le phénomène de recristallisation, ce qui conduit à une température de fusion inférieure associée au second pic (≈ -12 °C entre 1000 et 10,000 K/s). Cette interprétation a été confirmée par le tracé de l'évolution des ratios des enthalpies de fusion ($\Delta H_1/\Delta H_2$) en fonction de la vitesse de chauffage. L'augmentation observée est présentée sur la Figure II- 30. Nous constatons que lorsque la vitesse de chauffage augmente, l'enthalpie du premier pic augmente tant que celle du deuxième diminue (voir Tableau II- 6).

L'ensemble de ces résultats montrent que les deux pics de fusion sont la conséquence du processus de fusion et de recristallisation de cristallites initialement formés lors de la cristallisation isotherme.

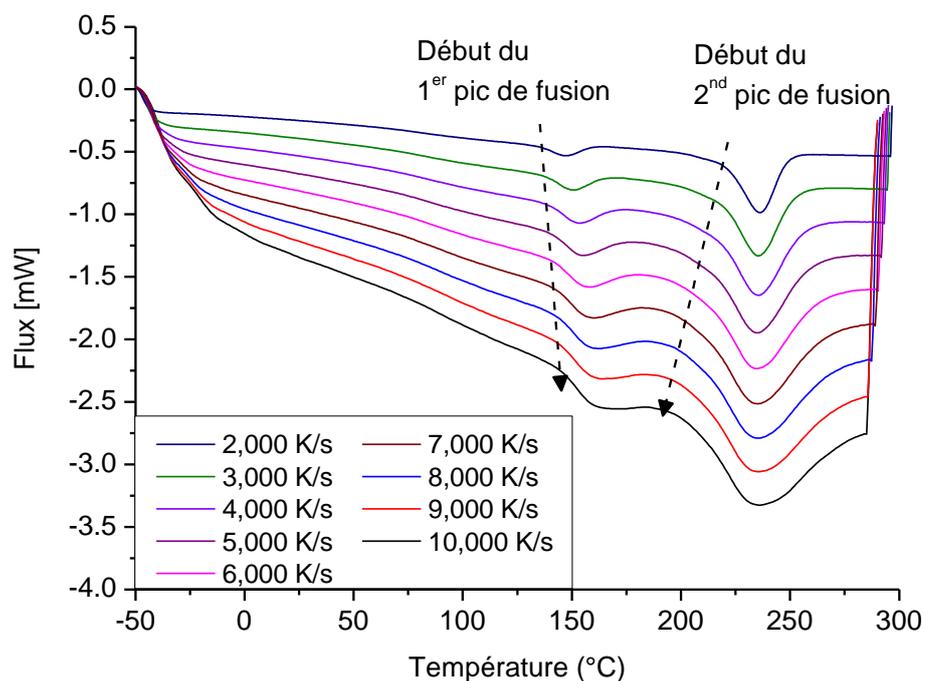


Figure II- 29 Courbes de FDSC obtenues lors de différentes vitesses de chauffage après une cristallisation à 110 °C

Tableau II- 6 Evolution des enthalpies de deux pics de fusion en fonction de la vitesse de chauffage

Vitesse de chauffe (K/s)	ΔH_1 (mJ)	ΔH_2 (mJ)	$\Delta H_1/ \Delta H_2$
1000	6,95E-04	5,43E-03	1,28E-01
2000	7,40E-04	5,23E-03	1,41E-01
3000	7,58E-04	5,24E-03	1,45E-01
4000	7,71E-04	4,98E-03	1,55E-01
5000	7,82E-04	4,74E-03	1,65E-01
6000	7,96E-04	4,28E-03	1,86E-01
7000	8,01E-04	4,15E-03	1,93E-01

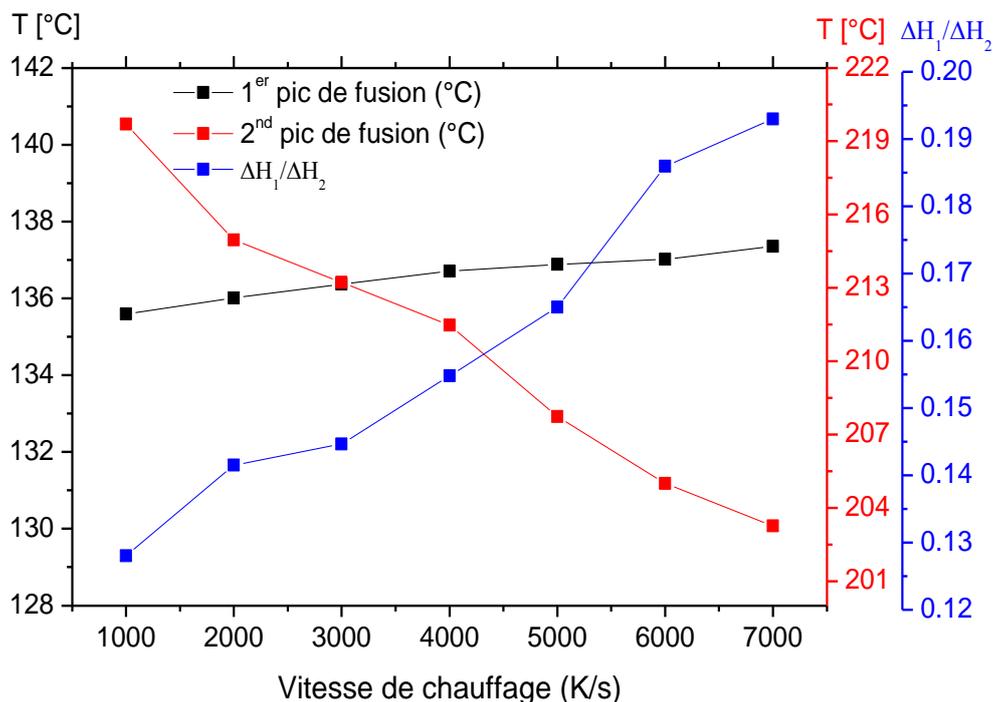


Figure II- 30 Influence des vitesses de chauffage sur les points de fusion après une cristallisation isotherme à 110°C.

II.2.4.6. Influence de la masse de l'échantillon en DSC Flash

➤ Influence de la masse sur la cinétique de cristallisation

Nous nous intéressons dans cette partie à l'étude de l'influence de la masse de l'échantillon sur les résultats de la cinétique de cristallisation obtenus à partir de la DSC Flash. Pour éviter d'avoir un trop grand gradient de température dans l'échantillon (sa diffusivité thermique est relativement faible, $\approx 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$), sa masse doit être assez faible, en particulier lorsque la vitesse de balayage est élevée. Typiquement, Mettler Toledo [67] recommande une masse inférieure à 300 ng pour faire des analyses à une vitesse supérieure à 1000 K/s. La réduction de cette taille (<100 ng) doit être envisagée pour des vitesses plus élevées. Cependant, la taille de l'échantillon doit être choisie de telle sorte que ce dernier reste représentatif des matériaux et des phénomènes physiques qui se produisent. Ces deux conditions sont, malheureusement, souvent contradictoires. En outre, la résistance thermique de contact (RTC) entre l'échantillon et le capteur est également d'une importance cruciale, car il affecte fortement les transferts de chaleur [71].

Les Figure II- 31 et Figure II- 32 présentent respectivement l'évolution en fonction de la température de la fonction cinétique d'Avrami et du temps de demi-cristallisation déterminés à partir de deux masses différentes (400 et 690 ng) pour le polymère D. Le maximum de la cinétique de cristallisation est le même et observé à 170 °C. Cependant, la vitesse de

cristallisation diminue avec la masse de l'échantillon, comme indiqué sur la Figure II- 32. L'analyse des données de la Figure II- 31 révèle que l'exposant Avrami passe de 2 à environ 3 avec l'augmentation de la masse de l'échantillon. Puisque l'exposant d'Avrami déterminé à partir des données de DSC standards était proche de 3, nous avons conclu que l'échantillon avec la masse la plus faible n'est pas vraiment représentatif et que la cristallisation peut ne plus être 3D. On peut raisonnablement supposer que dans ce cas, la cristallisation se produit dans un échantillon dont la dimension s'apparente à un film mince. Il est connu que la cinétique de cristallisation dans un film de polymère est différente de celle dans un matériau plus « massif » [72]. Le possible effet de surface induit par de très petits échantillons ne peut plus être ignoré. En outre, les polyamides sont connus pour leur propension à transcristalliser au niveau des surfaces, dans des creusets de DSC par exemple [73,74], ce qui tend également à modifier K_{Av} et l'exposant d'Avrami. A contrario, en l'absence de nucléation préférentielle en surface, la cristallisation dans un film mince sera plus lente que celle se produisant dans un échantillon massif.

Ce dernier point a été vérifié par l'observation de films du polymère D avec un microscope polarisé. Les films sont préparés entre deux lames de verres à partir des granulés en utilisant une platine chauffante. Ensuite, ils sont cristallisés à plusieurs vitesses de refroidissement (jusqu'à 140 °C/min) dans des creusets de DSC. Puis ils sont coupés avec un microtome pour pouvoir visualiser la microstructure (Figure II- 33). Les images ne montrent aucune présence de transcristallinité entre le film du polymère et la surface du creuset de DSC, contrairement à ce que l'on peut trouver dans la littérature [73,74] (Figure II- 34). Ce résultat est en accord avec la Figure II- 31 indiquant que la fonction cinétique K_{Av} est plus faible, à température donnée pour l'échantillon de plus faible masse.

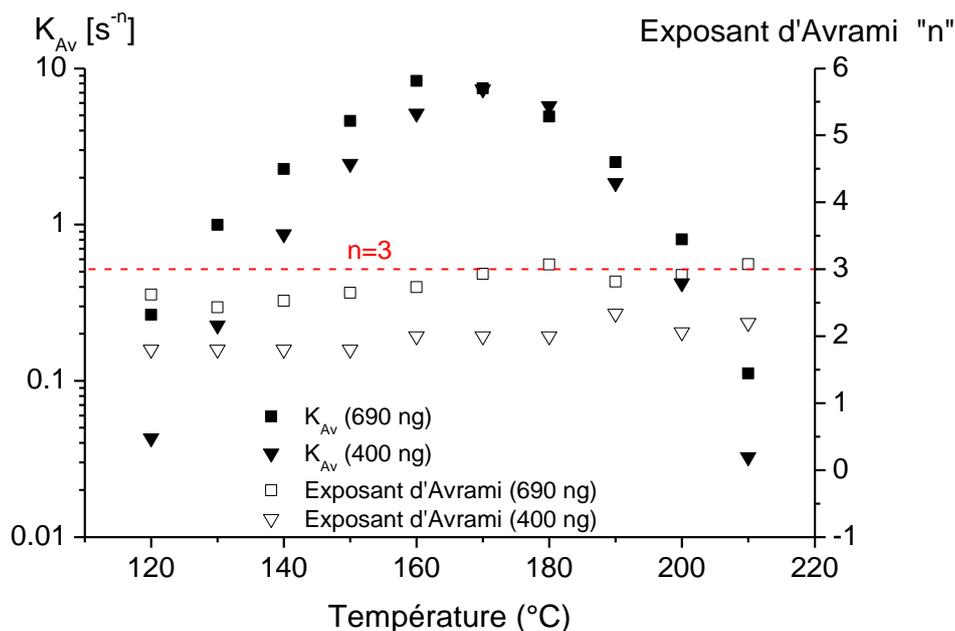


Figure II- 31 Evolution du K_{Av} et de l'exposant d'Avrami en fonction de la température pour deux masses différentes de PA 66 (D).

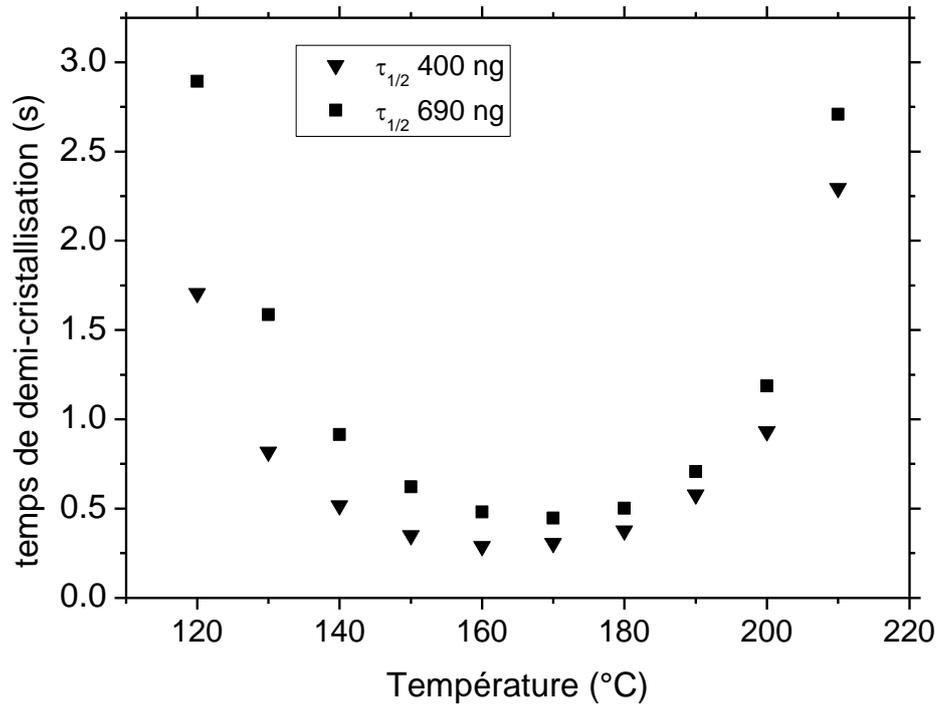


Figure II- 32 Evolution du temps de demi-cristallisation en fonction de la température pour deux masses différentes de PA 66 (D).

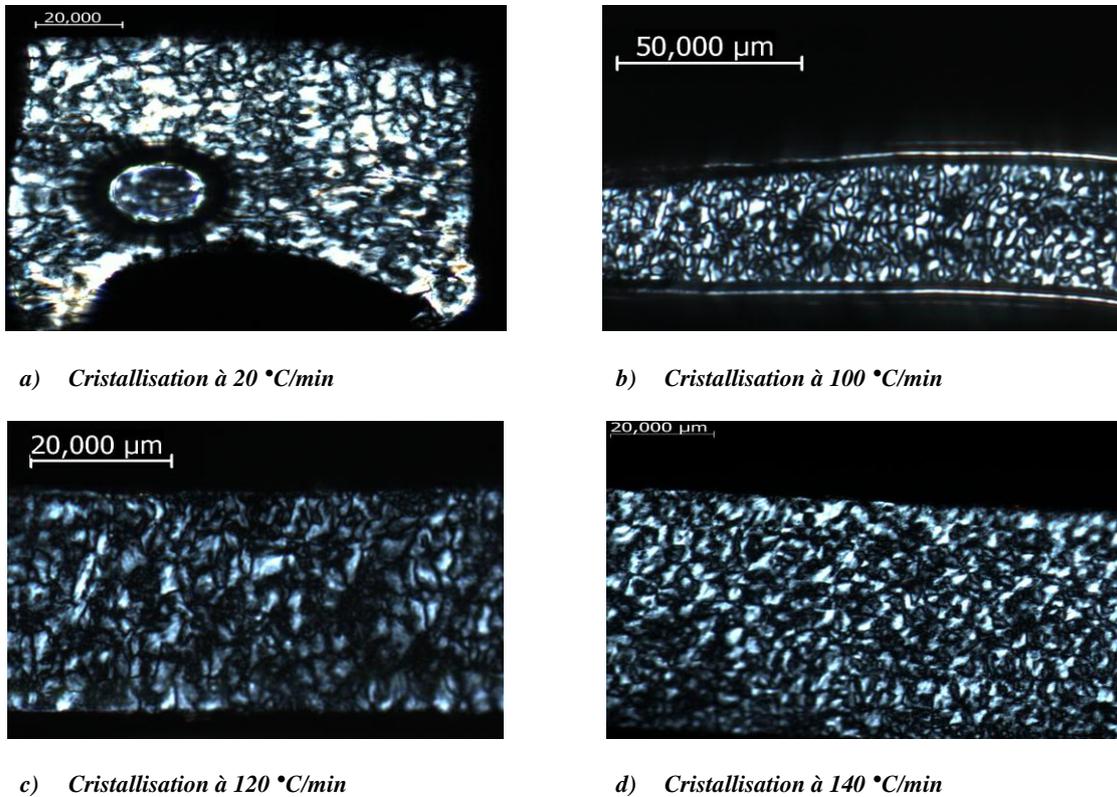


Figure II- 33 Micrographies montrant la structure la cristalline de films de PA 66 (D) pour plusieurs vitesses de refroidissement

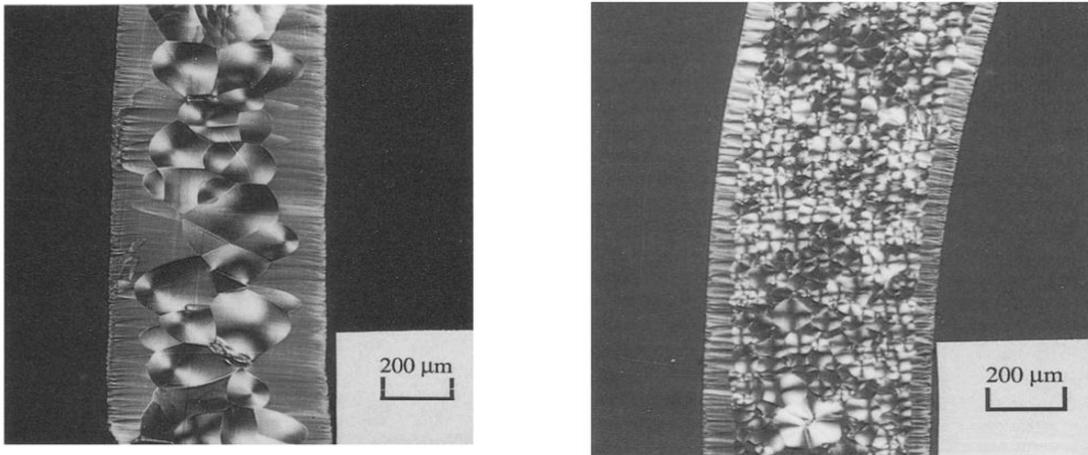


Figure II- 34 Morphologie observée dans l'épaisseur d'un échantillon de PA 66 pour deux différentes vitesses de refroidissement [74]

➤ **Etude numérique de l'homogénéité de température au travers de l'échantillon analysé par la DSC Flash**

Le deuxième problème induit par la masse de l'échantillon est son influence sur l'homogénéité de température pendant le cycle thermique qu'il subit. Ce point est très important car il est fortement couplé à la cinétique de cristallisation. En supposant que le transfert de chaleur peut être analysé en utilisant un modèle de résistances pures avec deux valeurs de RTC (Résistance Thermique de Contact) différentes comme cela est présenté sur la Figure II- 35. A partir de la modélisation numérique des transferts de chaleur, il est facile d'estimer l'écart de température entre le haut et le bas du polymère lorsque les conditions aux limites sont connues [75].

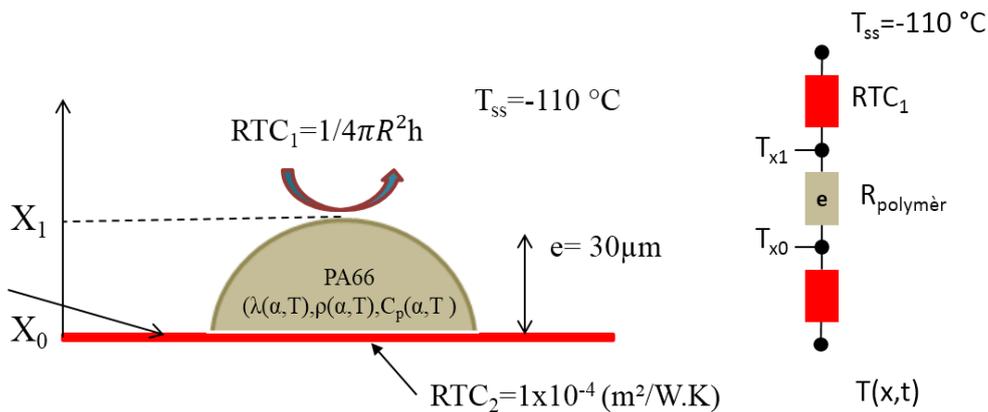


Figure II- 35 Représentation schématique de l'échantillon du polymère sur le capteur de la DSC Flash

T_{ss} est la température support de l'échantillon ($T_{ss} = -110 \text{ °C}$), « e » est l'épaisseur de l'échantillon ($e = 30 \text{ μm}$ correspond à un échantillon d'une masse de 600 ng), RTC_2 est la résistance thermique de contact entre le polymère et le capteur de la DSC Flash ($RTC_2 = 1 \times 10^{-4} \text{ m}^2\text{K/W}$ [76]). RTC_1 est la résistance thermique de convection ($1/4\pi R^2 h$) pour une géométrie en coordonnées cartésiennes, elle se trouve entre l'échantillon et son environnement. $R_{polymère}$

est la résistance thermique de conduction pour laquelle la conductivité thermique est fixée à 0,3 W/m.K (estimé dans le chapitre III). $T_{\text{sensor}} = T(x, t)$ est la température de cycle thermique assurée par la DSC flash (Figure II- 35).

Le coefficient de transfert thermique « h » peut être estimé à partir de la définition du nombre de Nusselt (EqII-36). Cependant le Nombre de Nusselt est inconnu. Pour estimer ce dernier, il faut déterminer la nature de transfert de chaleur et la vitesse de l'azote (gaz) autour de l'échantillon de la DSC Flash.

$$h = \frac{Nu \cdot \lambda}{L_c} \quad \text{Eq.II-36}$$

Dans cette équation, L_c est la longueur caractéristique de la convection ($L_c = \frac{\text{Volume}}{\text{Surface}} = \frac{r}{3}$ dans le

cas d'une géométrie sphérique), λ_g est la conductivité thermique de l'azote (W/m.K) et Nu est le nombre de Nusselt. Le nombre de Nusselt est estimé à partir de corrélations qui dépendent de la nature du transfert de chaleur (convection naturelle, forcée), du régime de l'écoulement (laminaire ou turbulent) ainsi que la géométrie de l'échantillon (plates-plat, des cylindres, des sphères, interne, externe... etc.). La nature des échanges thermiques a été identifiée par l'estimation du nombre de Richardson [77].

$$\begin{aligned}
 Ri &= \frac{Gr}{Re^2} = \frac{g\beta\Delta TL_c}{u^2} \\
 Ri > 10 &\xrightarrow{\text{Convection}} \text{naturelle} \\
 Ri < 0.1 &\xrightarrow{\text{Convection}} \text{forcée} \\
 0.1 < Ri < 10 &\xrightarrow{\text{Convection}} \text{mixte}
 \end{aligned} \quad \text{Eq.II-37}$$

Ri est le nombre de Richardson, Gr est le nombre de Grashof et Re est le nombre de Reynolds. g est l'accélération de la pesanteur (m/s²), β est le coefficient de dilatation thermique (K⁻¹), ΔT est la différence de température entre de la paroi et la température de référence (K) et u est la vitesse de l'azote autour de l'échantillon (m/s).

➤ Estimation de la vitesse de l'azote autour de l'échantillon de la DSC Flash

L'estimation de la vitesse de l'azote autour de l'échantillon de la DSC Flash est indispensable. Pour cette raison, nous avons modélisé le capteur, l'échantillon et la circulation d'azote en utilisant Comsol Multiphysics® pour faire des calculs par éléments finis. Nous supposons que la géométrie de l'échantillon est hémisphérique (Figure II- 35). Le débit d'azote est fixé à 20 ml/min. L'échantillon est placé dans une cavité d'une largeur de 2 mm, de longueur de 4 mm et d'une profondeur de 1 mm. L'azote est introduit dans la cavité, où l'échantillon est placé, depuis quatre canaux d'une longueur de 3,5 mm, de largeur de 4 mm et d'une hauteur de 0,5 mm (Figure II- 36).

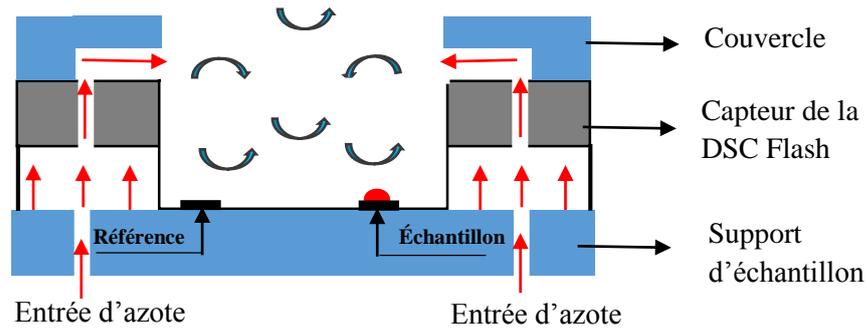


Figure II- 36 Schéma représentatif de la circulation de l'azote dans le capteur de la DSC Flash

Selon l'étude numérique (Figure II- 37), la moyenne de la vitesse autour de l'échantillon est estimée à $1,5 \cdot 10^{-5}$ m/s pour $L_c = 21 \mu\text{m}$, $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ et $T_\infty = -110 \text{ }^\circ\text{C}$. A partir de la vitesse estimée, le nombre de Richardson est estimé à 10^7 ce qui signifie que la convection forcée est négligeable. Le transfert de chaleur par convection naturelle autour d'un hémisphère a été étudié dans la littérature [78] où Nu est calculé à partir de la corrélation suivante.

$$Nu = 1,18.Ra^{1/8} \quad \text{Eq.II-38}$$

Pour l'azote, $Pr = C_p\mu / \lambda = 0,66$, $\lambda_g = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ W/mK}$, $\rho_g = 1,19 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ à 10^5 Pa.s et la viscosité dynamique $\mu = 1,66 \cdot 10^{-5} \text{ Pa.s}$ [75]. Nous estimons le nombre de Nusselt à 0,94 donc $h_{cv} = 200 \text{ W/m}^2.k$.

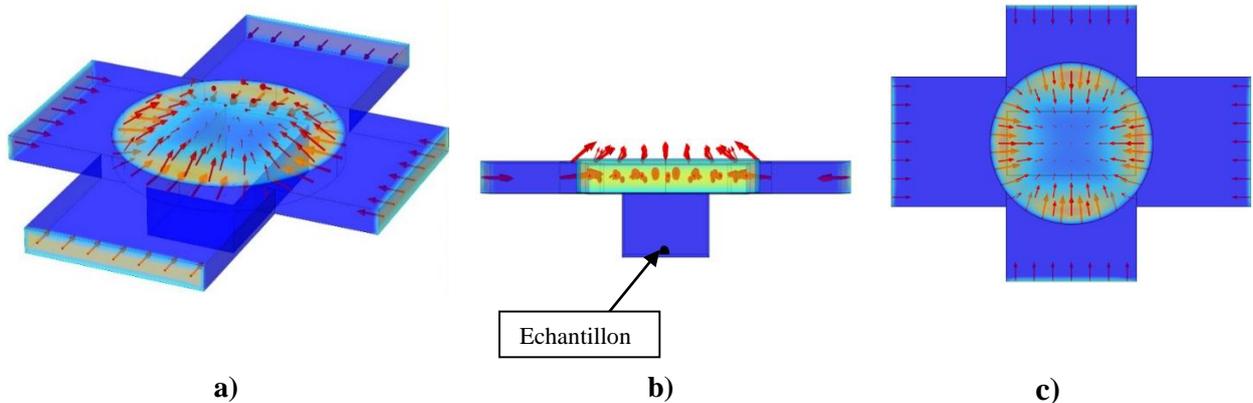


Figure II- 37 Etude de la vitesse de l'azote autour de l'échantillon par la simulation numérique, a) coupe en 3D, b) coupe 2D, c) coupe vue de dessus.

➤ **Modélisation des transferts de chaleurs au travers de l'échantillon de la DSC Flash**

Après avoir déterminé le coefficient d'échange convectif créé par la circulation de l'azote, l'objectif est maintenant d'étudier le gradient thermique dans l'échantillon et d'estimer le temps de stabilisation thermique au travers de l'échantillon. Ce dernier est le temps nécessaire pour

que la température en X_1 soit stable selon le cycle thermique appliqué (température de consigne) c.-à-d. ça correspond au déphasage en temps entre la consigne et la température simulée en X_1 . Dans notre cas, le temps de stabilisation thermique est estimé pendant la phase isotherme dont laquelle la cristallisation aura lieu. L'écart de température sera calculé entre les deux points X_1 et X_0 (Figure II- 35). La modélisation numérique de transferts de chaleur dans l'échantillon a été effectuée par Comsol Multiphysics® couplée avec la cinétique de cristallisation. Les cycles thermiques appliqués numériquement pour l'étude du gradient de température sont les suivants :

- ✓ chauffage de -50 °C à 300 °C avec une vitesse de 2000 K/s
- ✓ palier isotherme pendant 0,1 s
- ✓ refroidissement à 7000 K/s aux températures de cristallisations isothermes souhaitées (entre 100 et 200 °C)
- ✓ palier isotherme pendant 4 secondes
- ✓ refroidissement à -50 °C avec une vitesse de 7000 K/s

Ce cycle de température a été choisi pour être proche des cycles de température qui ont été appliqués en DSC Flash. La vitesse que nous avons choisie pour le refroidissement correspond à la vitesse maximale appliquée en DSC Flash (7000 K/s) pour quantifier l'écart de température à travers de l'échantillon dans le cas le plus extrême (vitesse très rapide). La Figure II- 38 présente l'évolution de la température en X_1 et X_0 (Figure II- 35) obtenues par la simulation numérique pour une cristallisation isotherme à 150 °C. Nous constatons que lors de chauffage l'écart de température augmente linéairement avec l'augmentation de la température de consigne (T_s) et il atteint un maximum de 7 °C quand la température T_s atteint 300 °C (le polymère à cette température est fondu, donc complètement amorphe). Durant le refroidissement l'écart de température maximum atteint environ 6 °C en valeur absolue. Cependant, durant l'isotherme (à 150 °C), cet écart de température diminue et devient stable a une valeur de 3,5 °C.

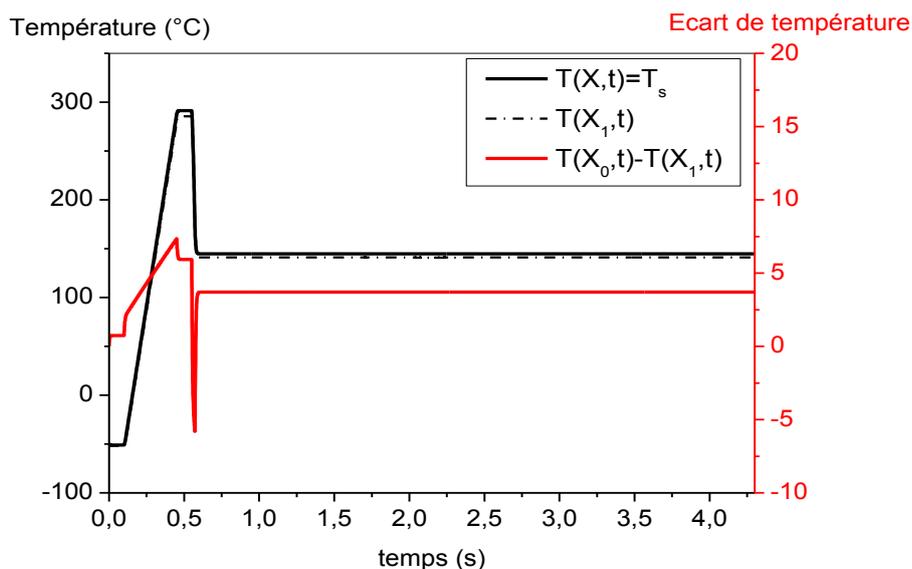


Figure II- 38 Evolution de température $T(X_1,t)$, $T(X_0,t)$ et $T(X,t)$ et l'écart de température [$T(X_0,t)-T(X_1,t)$] en fonction de temps lors d'un cycle thermique dédié pour une cristallisation isotherme à 150 °C. $h_{cv} = 200$ (W/m².K).

La Figure II- 39 montre que l'écart de température dans l'échantillon augmente avec la diminution de la température de cristallisation isotherme. L'écart de température maximum qui a été obtenu est relativement faible.

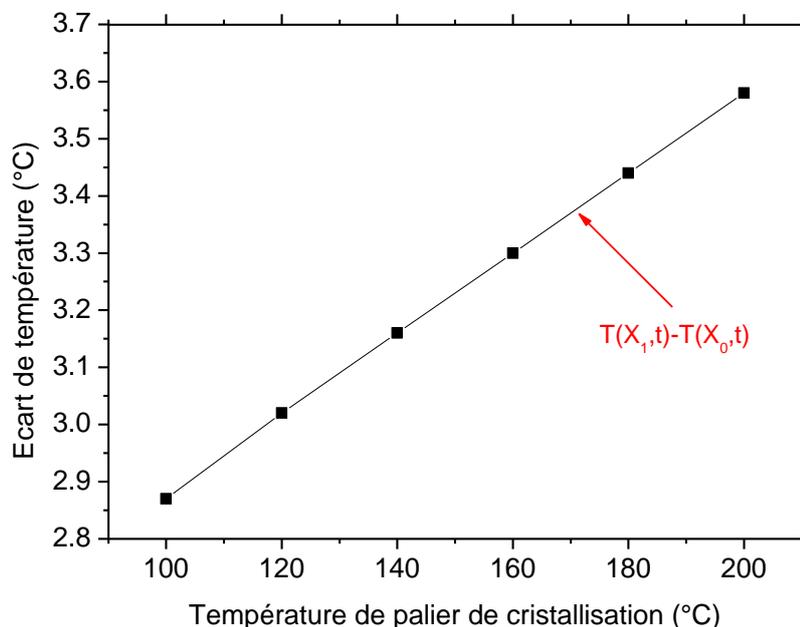


Figure II- 39 Evolution de l'écart de température $[T(x_1,t)-T(x_0,t)]$ dans l'échantillon de la DSC Flash durant les cristallisations isothermes aux différentes températures [100-200 °C]. $h_{cv} = 200$.

La Figure II- 40 montre l'influence du coefficient de transfert de chaleur par convection « h_{cv} » sur le temps de stabilisation thermique et l'écart de température dans l'échantillon de la FDSC. Le coefficient d'échange h_{cv} varie entre 50 et 200 W/m².K. Nous constatons que l'écart de température maximum diminue de 3.5 °C jusqu'à 0.8 °C avec la diminution du coefficient d'échange h_{cv} . En outre, le temps de stabilisation thermique diminue de 0.015 jusqu'à 0.002 s. La Figure II- 41 montre l'évolution de la cristallinité relative en X_0 et X_1 ainsi que l'écart entre eux pour une cristallisation isotherme à 150 °C effectuée à une vitesse de refroidissement de 7000 K/s et pour un $h_{cv}=200$ W/m².K. Nous constatons que l'écart entre la cristallinité relative maximum est de 0.07. En s'appuyant sur ces résultats numériques, nous concluons que l'écart de température maximum et le temps de stabilisation thermique pour un échantillon massif (500 ng) est presque négligeable puisque l'écart entre la cristallinité relative est très faible comme le montre la Figure II- 41. Pour cela, nous considérons par la suite, que la température dans l'échantillon de la DSC Flash est homogène et la masse de l'échantillon est optimisée pour s'assurer que les données de la DSC Flash sont représentatives.

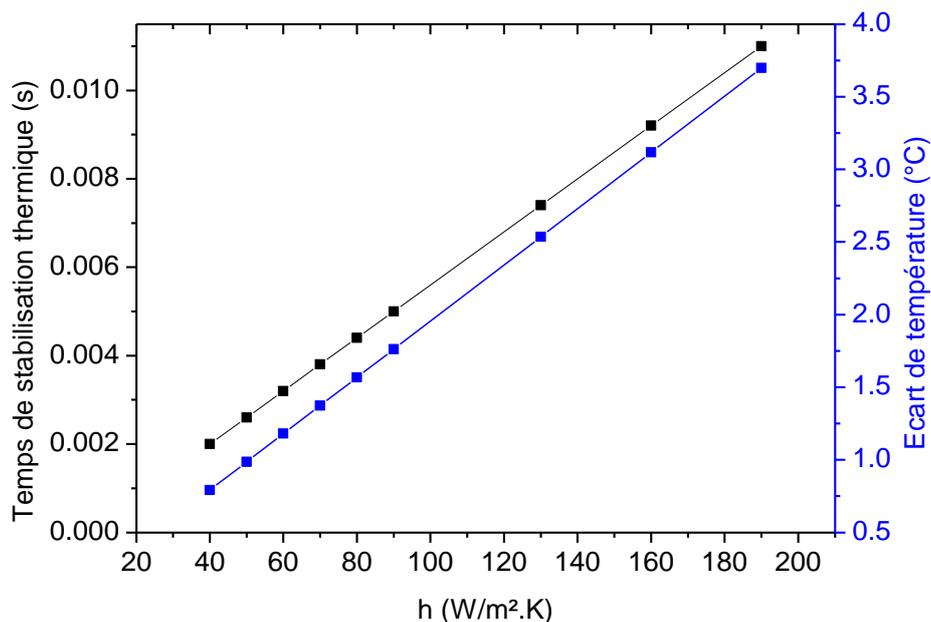


Figure II- 40 Evolution de l'écart de température et le temps de stabilisation thermique entre X_0 et X_1 en fonction du coefficient d'échange « h_{cv} ».

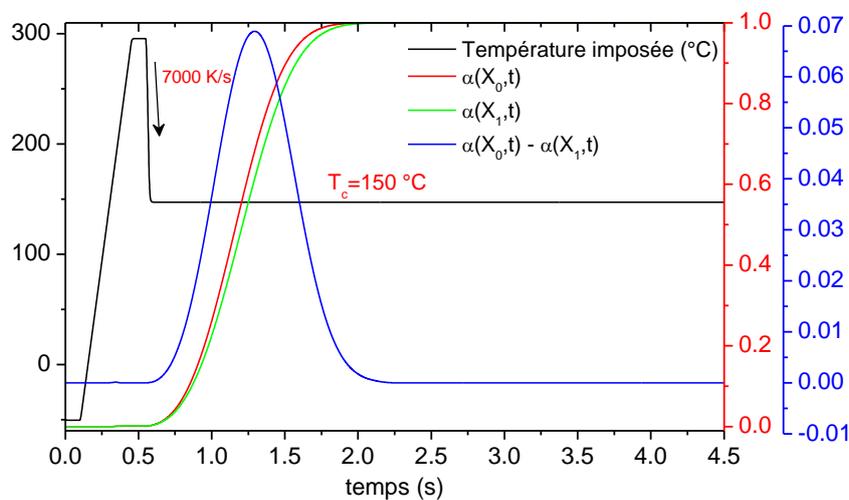


Figure II- 41 Evolution de la cristallinité relative en X_0 et X_1 pour un $h_{cv}=200 W/m^2.K$ et une vitesse de refroidissement de 7000 K/s

II.2.5. Cristallisation isotherme à haute vitesse de refroidissement

Après avoir choisi les bonnes vitesses de refroidissement pour étudier la cristallisation isotherme, le cycle suivant a été réalisé.

- ✓ chauffage de -50 $^{\circ}C$ à 300 $^{\circ}C$ à la vitesse de 1000 K/s

- ✓ palier de 0,1 s à 300 °C (pour effacer l’histoire thermique)
- ✓ refroidissement à la température de cristallisation souhaité (T_c) à la vitesse de refroidissement optimale

La cristallinité relative est alors calculée par la méthode classique en appliquant l’équation (Eq.II-26). La Figure II- 42 montre l’évolution des flux de chaleur liés à la cristallisation isotherme pour plusieurs températures de palier. Nous remarquons cette fois que, grâce à la haute vitesse de refroidissement permise par la DSC Flash, la cristallisation isotherme est caractérisée entre 120 et 210 °C. La Figure II- 43 montre l’évolution de la cristallinité relative en fonction du temps pour chaque cristallisation isotherme effectuée.

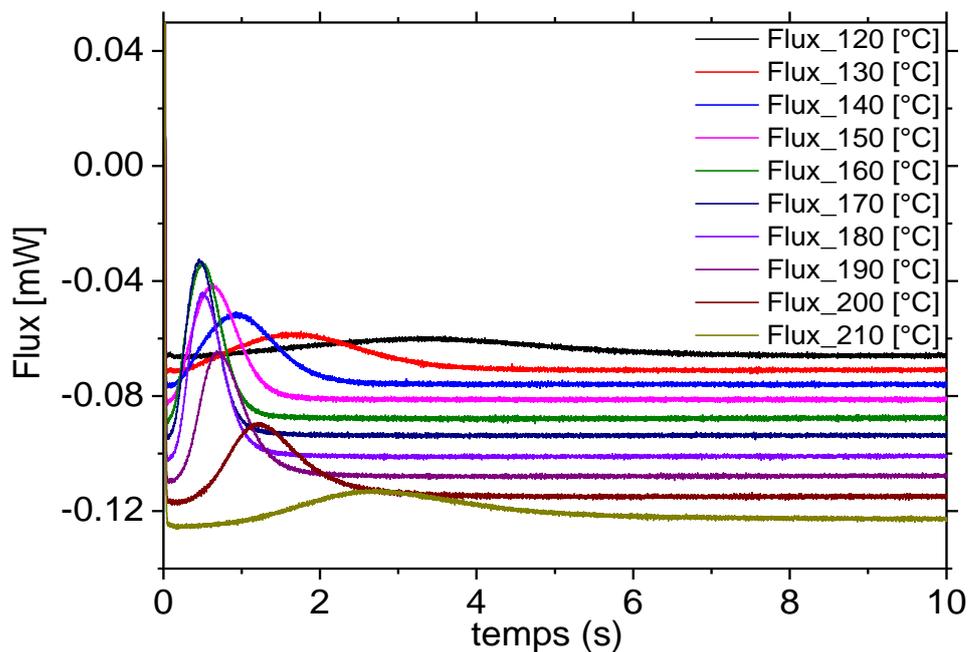


Figure II- 42 Evolution du flux de cristallisation isotherme pour plusieurs températures [120-210 °C]

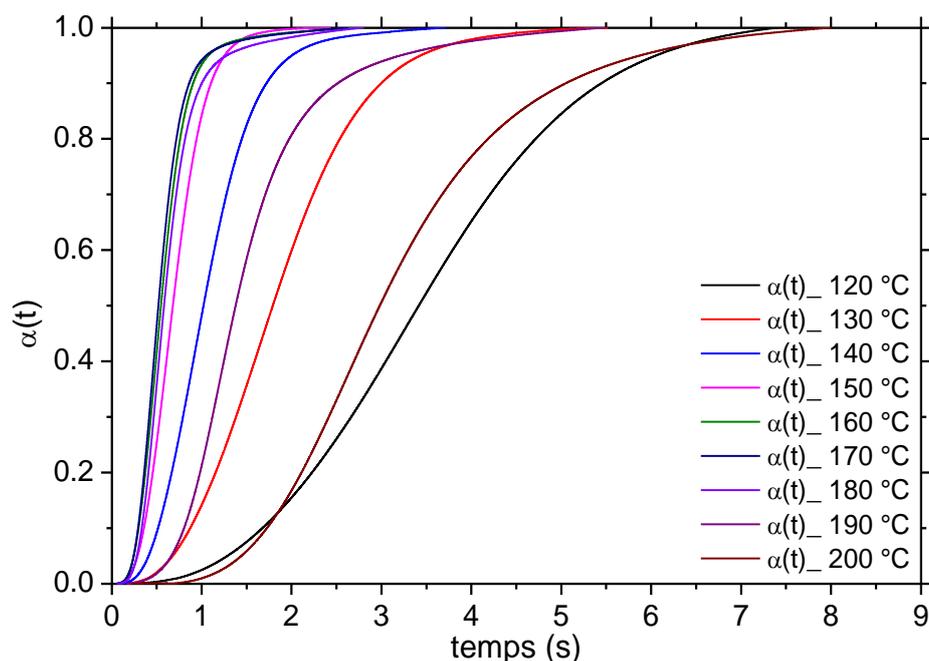


Figure II- 43 Evolution de la cristallinité relative pour chaque cristallisation isotherme

Grâce à l'évolution de la cristallinité relative $\alpha(t)$, nous avons pu estimer le coefficient d'Avrami à partir du temps de demi-cristallisation (Eq.II-28). Le Tableau II- 7 présente les valeurs de l'exposant d'Avrami, de la fonction cinétique d'Avrami et du temps de demi-cristallisation de l'enthalpie de cristallisation obtenus. Nous remarquons que l'exposant d'Avrami est de 2.8 ± 0.4 . Nous considérons donc que les sphérolites se développent sous forme sphérique et que la germination est instantanée. Nous prendrons donc pour la suite une valeur de 3 pour l'exposant d'Avrami.

Tableau II- 7 Exposant d'Avrami, fonction cinétique d'Avrami, temps de demi-cristallisation et enthalpie de cristallisation isotherme du PA 66 (D) obtenus par DSC Flash

Température [°C]	n	K_{Av} [s ⁻ⁿ]	$t_{1/2}$ [s]	ΔH_C [mJ]
120	2.62	4.29E-02	2.9	0.0212
130	2.43	2.26E-01	1.6	0.0221
140	2.53	8.68E-01	0.9	0.0276
150	2.65	2.45E+00	0.6	0.0279
160	2.73	5.15 E+00	0.5	0.0305
170	2.93	7.33 E+00	0.4	0.0304
180	3.07	5.75 E+00	0.5	0.0318
190	2.81	1.85 E+00	0.7	0.0319
200	2.91	4.22E-01	1.2	0.0311
210	3.08	3.24E-02	2.7	0.0336

En dessous de 120 °C et au-dessus de 210 °C, l'enthalpie de cristallisation est trop faible pour être mesurée avec précision durant l'étape isotherme.

Un deuxième protocole expérimental a donc été appliqué, nommé méthode discrète [68]. Il consiste à étudier la cristallisation isotherme à partir des pics de fusion. Le cycle thermique associé à cette méthode est présenté sur la Figure II- 44. Après avoir sélectionné la température de cristallisation, ce cycle a été répété en modifiant la durée de l'isotherme de cristallisation. L'enthalpie de fusion associée a été ensuite estimée. Cette enthalpie augmente progressivement en fonction du temps de cristallisation isotherme et évolue de la même manière que la cristallinité relative ($\alpha(t)$) (Figure II- 45). Cette méthode a été appliquée pour les températures de 100, 110 et 220 °C. Les vitesses de chauffage et de refroidissement étaient de 2000 K/s.

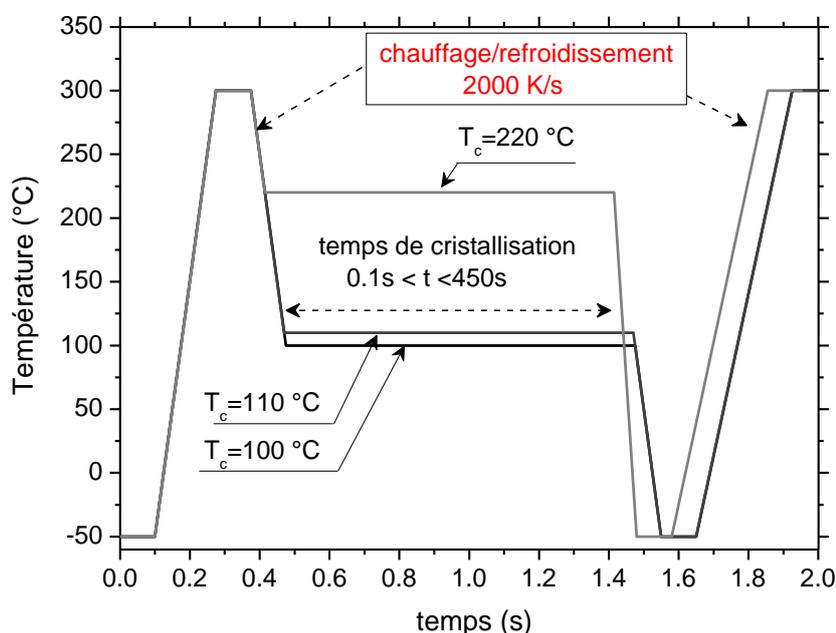


Figure II- 44 Cycle de température associé à la méthode discrète

La Figure II- 45 montre l'évolution de l'enthalpie de fusion en fonction de la durée du palier pour $T_c = 220$ °C. Le temps de demi-cristallisation $t_{1/2}$, défini comme $\alpha(t_{1/2}) = 0,5$, a été estimé dans l'intervalle de temps allant de 0 s jusqu'au point où la cristallinité relative n'évolue plus linéairement. Ceci est classiquement attribué à l'existence d'une cristallisation secondaire [68].

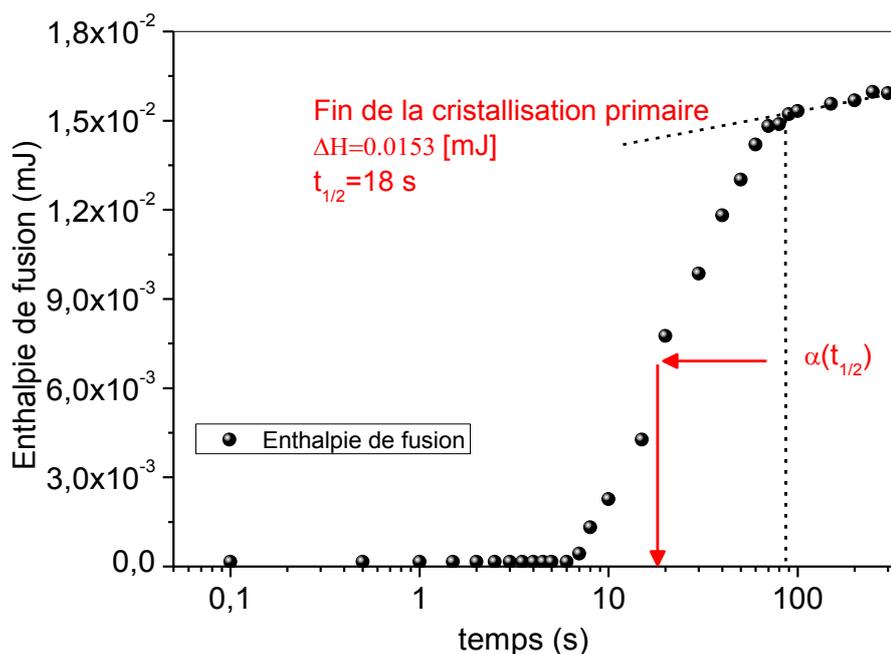


Figure II- 45 Evolution de l'enthalpie de fusion du PA 66 (D) par méthode discrète à 220 °C

La Figure II- 46 présente l'évolution du coefficient d'Avrami entre 100 °C et 234 °C. Celui-ci a été obtenu à partir de l'analyse des mesures issues d'une DSC standard et d'une DSC Flash. La courbe est caractérisée par une forme de cloche en accord avec la théorie, avec un maximum situé à environ 170 °C (ces résultats ne décrivent que la cinétique de cristallisation primaire). A partir de ces résultats nous montrons que les coefficients d'Avrami estimés à partir des deux méthodes et appareillages (discrète et directe, FDSC ou DSC) sont en continuité. Ces résultats démontrent que la cinétique de cristallisation déterminée sur un échantillon de l'ordre de quelques centaines de nanogrammes est cohérente avec celle que l'on obtient avec un échantillon plus massif. Par conséquent, ceci montre la complémentarité des mesures. Ce résultat est très important pour les applications d'ingénierie, en particulier de la simulation fine du transfert de chaleur couplée à la cristallisation lors de la fabrication d'une pièce composite pour tout cas de refroidissement (pour lequel on peut appliquer la théorie de Nakamura).

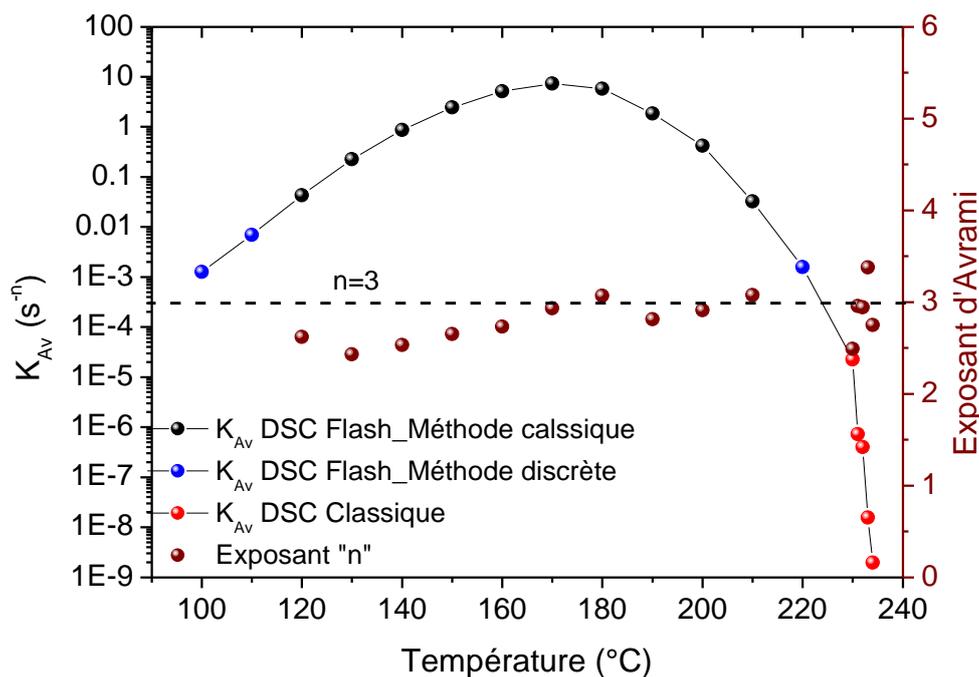


Figure II- 46 Coefficient d'Avrami du polymère D en fonction de la température de cristallisation isotherme

III. Effet de la masse molaire sur la cinétique de cristallisation

Durant le développement de la nouvelle génération de PA 66 par Solvay®, plusieurs paramètres ont été modifiés pour tendre vers une bonne stabilité thermique et une faible viscosité (15 Pa.s à 280 °C). Parmi ces paramètres, la masse molaire varie entre 8000 et 20400 g/mol. La cinétique de cristallisation des polymères semi-cristallins dépend fortement de ces paramètres. Par exemple, dans le cas du polyphénylène sulphide, il a été constaté que la cinétique de cristallisation augmente lorsque la masse molaire diminue [79]. Notre recherche bibliographique conclue qu'aucune étude n'a quantifié l'effet de masse molaire sur la cristallisation du PA 66 dans une large gamme de température. La cristallisation isotherme a ainsi été étudiée en DSC Flash pour trois différents polyamides 66 (A, B et C) ayant une masse molaire différente. Le protocole expérimental appliqué est le même que celui détaillé précédemment.

La Figure II- 47 présente l'évolution du temps de demi-cristallisation en fonction de la température de cristallisation isotherme pour ces trois formulations. La courbe affiche une dépendance bi-modale à la température, qui a déjà été mise en évidence pour le polypropylène i-PP, le PA 6 et le PBT [80-81,71]. Lorsque le niveau de surfusion augmente, le temps de demi-cristallisation diminue jusqu'à 160 °C, puisque la thermodynamique associée à la cristallisation favorise la nucléation et la croissance des sphérolites. Sous cette température de cristallisation, la vitesse de cristallisation commence à diminuer en raison d'une réduction de la mobilité des chaîne comme la théorie le prédit [79]. Néanmoins, une rupture de la vitesse de cristallisation à 130 °C est observée (ligne pointillée). Comme détaillé dans [82], l'origine physique de ces

résultats expérimentaux a été principalement discutée en termes d'un changement du mécanisme de nucléation. La nucléation homogène devient prédominante par rapport à la nucléation hétérogène ; dans ce cas, des noyaux/germes peuvent être formés par simple fluctuation thermique. On observe ici la convolution entre la courbe induite par la nucléation hétérogène et celle associée à la nucléation homogène. Par ailleurs, ce changement dans l'allure de la courbe est aussi relié à un possible changement de la structure cristalline (formation possible d'une mésophase, i.e. structure intermédiaire entre une phase amorphe et une phase cristalline, tout en étant moins organisée qu'une microstructure semi-cristalline classique). Pour le polypropylène isotactique (iPP), Schick [71] suggère que la mésophase (observée expérimentalement) pourrait être formée par nucléation homogène mais il n'existe pas de données pour le PA 66. D'un point de vue pratique, la connaissance d'un tel comportement bimodale est importante si les conditions du procédé de mise en forme peuvent conduire la matrice thermoplastique à se cristalliser à une température inférieure à 130 °C.

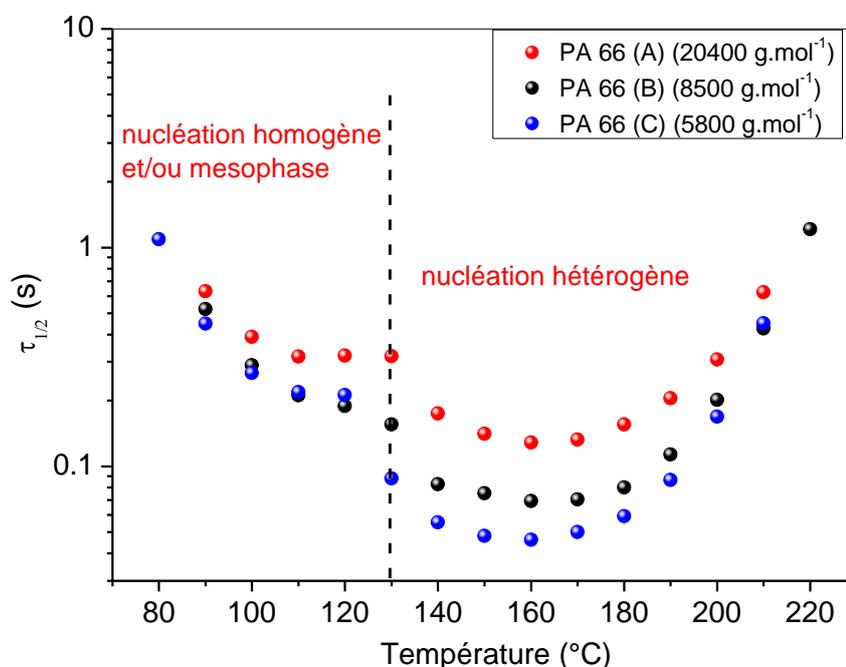


Figure II- 47 Evolution du temps de demi-cristallisation en fonction de la température de cristallisation pour trois versions de PA 66 ayant différentes masses molaires

L'effet de la masse molaire a été clairement souligné en comparant la cinétique de cristallisation de ces trois PA66. La vitesse de cristallisation augmente avec la diminution de la masse molaire entre 120 et 200 °C, mais elles se rejoignent à faible température (entre 90-120 °C) et à haute température (entre 200 et 220 °C). Un tel comportement à basse température est typique d'un changement de mécanisme de nucléation.

IV. Effet des additifs sur la cinétique de cristallisation

La cristallisation isotherme a été étudiée pour les cinq PA 66 (B, C, D, E et F) pour pouvoir étudier l'influence de l'additif sur la cinétique de cristallisation. Dans un premier temps, le temps de demi-cristallisation du PA 66 (D) a été comparé avec celle de PA 66 (B). Ensuite, la même comparaison a été effectuée entre les PA 66 (B, C, E et F).

D'après la Figure II- 48, nous constatons que le temps de demi-cristallisation diminue entre 220 °C et à 170 °C et atteint son minimum à 170 °C. Nous observons aussi que le temps de demi-cristallisation augmente avec la présence de phénol formaldéhyde sur toutes les gammes de température. Ceci montre que la cinétique de cristallisation devient plus lente en présence de ce type d'additif confirmé sur la Figure II- 49 pour les polymères (E, F) de même masse molaire. On remarque également une disparition du comportement bimodale aux basses températures en présence de l'additif. Ce dernier a pu inhiber le changement de mécanisme de nucléation/formation de mésophase ou simplement modifier les températures auxquelles cela se produit. A des températures élevées (entre 210 et 230 °C), les temps de demi-cristallisation sont presque identiques. Cependant, le temps de demi-cristallisation commence à augmenter en dessous de 210 °C en présence de l'additif (comparaison entre PA 66 (E, F)). Une petite quantité d'additif n'a aucun effet significatif à faible surfusion, cela a été clairement observé en comparant ces résultats avec le cas du PA 66 (D) (voir Figure II- 48).

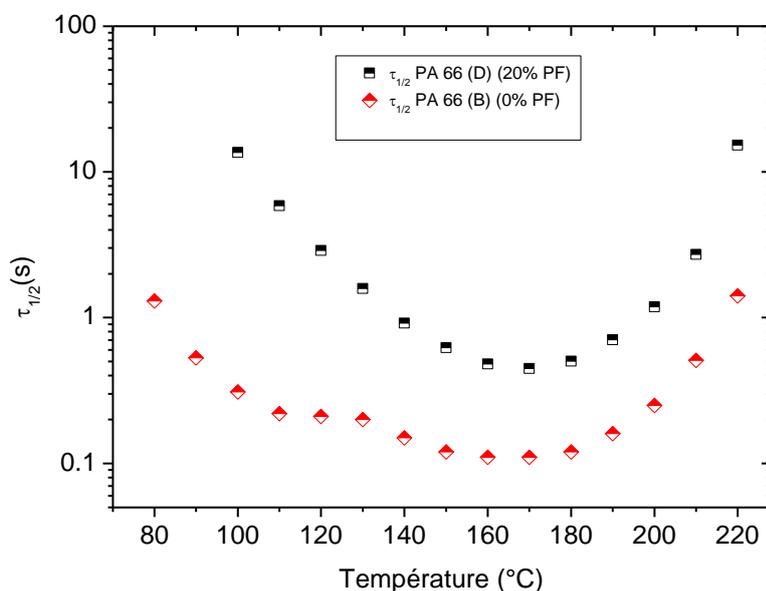


Figure II- 48 Comparaison entre les temps de demi-cristallisation obtenues pour les PA 66 (B, D), $M_n = 8500 \text{ g.mol}^{-1}$

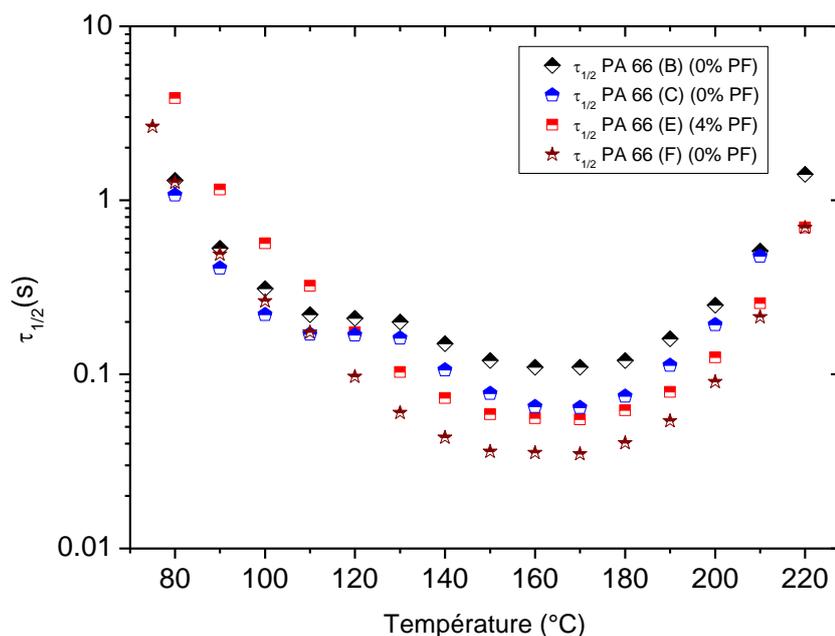


Figure II- 49 Comparaison entre les temps de demi-cristallisations obtenues pour les PA 66 (B, C, E et F)

En comparant l'évolution des temps de demi-cristallisation tracés sur la Figure II- 49, nous constatons également que l'absence de comportement bimodale en présence de l'additif, sauf dans le cas du PA 66 (F) (mélange de PA 66 (B) et PA 66 (C)) pour lequel une petite déviation à 160 °C peut être observée. Un tel comportement est certainement imputable à l'additif qui peut modifier le mécanisme de nucléation ou tout simplement l'éviter.

V. Cristallisation secondaire

La théorie d'Avrami ne prend pas en compte la cristallisation secondaire. La Figure II- 50 montre les évolutions de la cristallinité relative obtenues expérimentalement à partir des essais DSC classique et celles modélisées avec les paramètres d'Avrami identifiés. La cristallinité relative $\alpha(t)$ reconstruite par le modèle d'Avrami est clairement cohérente avec celle obtenue par les mesures expérimentales comprises entre 0 et environ 0.5. Au-dessus de 0.5 la cristallinité relative obtenue par le modèle d'Avrami diffère de la cristallinité relative expérimentale. Cette différence montre que la cristallisation secondaire devient prépondérante entre 0.5 et 1.

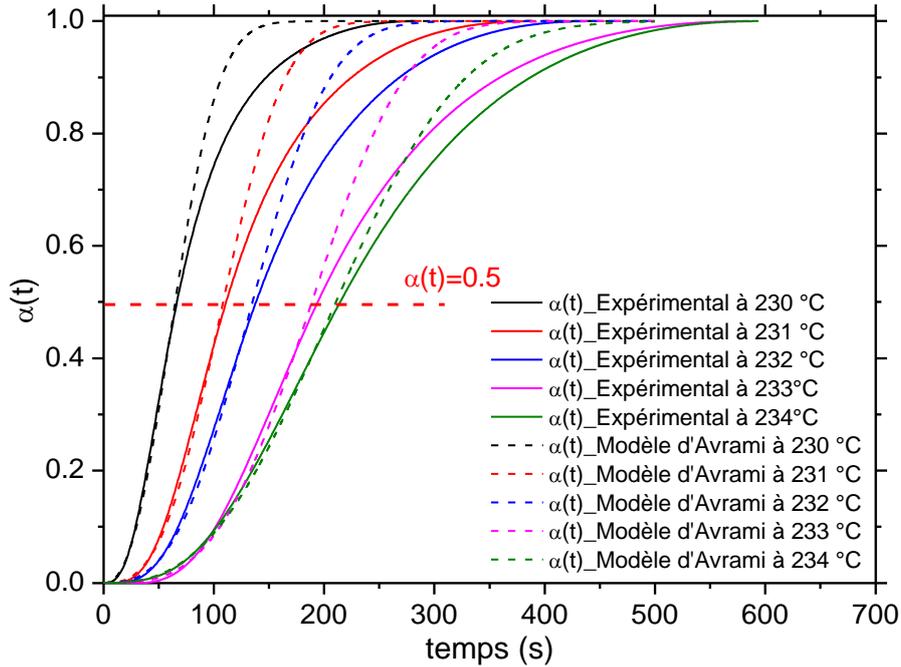


Figure II- 50 Cristallinités relatives obtenues à partir des mesures expérimentales en DSC classique et comparées avec les cristallinités relatives obtenues par le modèle d'Avrami dans la gamme de température [230-234 °C]

Pour prendre en compte la cristallisation secondaire, nous avons utilisé le modèle d'Hillier [35] qui présente la cristallisation totale comme deux mécanismes de cristallisation (primaire et secondaire) ayant lieu en parallèle. Le premier phénomène est décrit à partir de la formulation classique d'Avrami, alors que le second, est modélisé par la convolution de l'équation d'Avrami par une exponentielle décroissante. L'intégrale est calculée à l'aide des quadratures de Gauss-Legendre [83].

$$\alpha_{tot}(t) = \alpha_1(t) + (1 - \alpha_m)K_2 \int_0^t (1 - \exp(-K_1\theta^n))(\exp(-K_2(t - \theta))) d\theta \quad \text{Eq.II-39}$$

$$\alpha_1(t) = \alpha_m(1 - \exp(-K_1 t^n))$$

Pour la minimisation, il a été choisi de fixer le coefficient α_m à 0.5, conformément à la Figure II- 50 et de laisser libre les autres paramètres. Les cristallinités relatives après identification sont superposées aux mesures expérimentales obtenue en par la DSC classique et la DSC Flash comme la montre la Figure II- 51. L'exposant n identifié avec modèle d'Hillier (Tableau II- 8) est en bon accord avec l'exposant d'Avrami (cristallisation primaire) estimé précédemment, justifiant ainsi la pertinence de ce modèle.

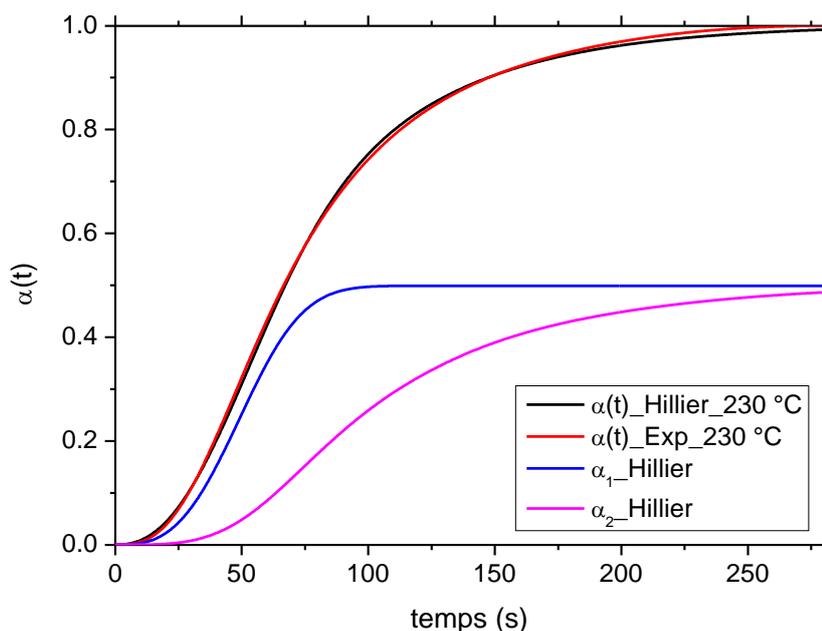


Figure II- 51 Comparaison de l'évolution de la cristallinité relative du PA 66 (D) obtenue par le modèle d'Hillier avec la cristallinité relative obtenue expérimentalement à 230 ° en DSC Classique

Tableau II- 8 Paramètres du modèle d'Hillier identifiés pour le polymère (D) et (F) par DSC Classique et la DSC Flash

	T_c [°C]	K_1 [s ⁻ⁿ]	n	K_2 [s ⁻¹]	α_m
PA 66 (D) DSC Classique	230	8.33E-05	2.7	1.79E-02	0.5
	231	1.42E-06	2.9	1.24E-02	0.5
	232	6.45E-07	2.9	1.07E-02	0.5
	233	2.37E-07	2.9	8.88E-03	0.5
	234	3.12E-07	2.8	8.76E-03	0.5

VI. Conclusion partielle

Dans ce chapitre, la cinétique de cristallisation isotherme de la nouvelle génération de polyamide 66 développée pour l'élaboration de pièces composites *via* un procédé RTM est étudiée sur une large gamme de température (Figure II- 52). Cette nouvelle génération de PA 66 contient du phénol formaldéhyde pour modifier sa structure chimique, ce qui améliore ces performances mécaniques et conduit à de nouvelles propriétés souhaitables telles que l'augmentation de la température de transition vitreuse, la diminution de la cinétique de reprise en eau et la diminution de la viscosité.

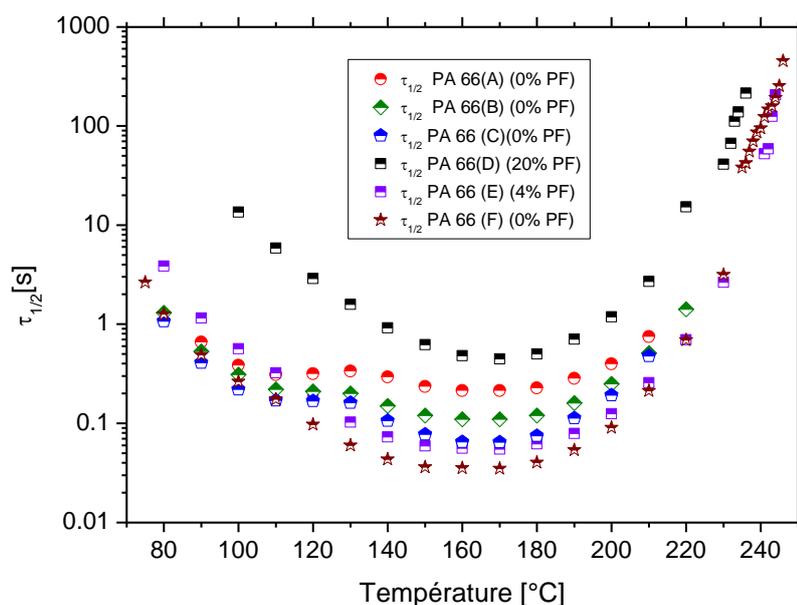


Figure II- 52 Comparaison de l'évolution des temps de demi-cristallisation de tous les grades de la nouvelle génération de PA 66 dans une large gamme de température

Dans un premier temps, la cristallisation isotherme a été étudiée par une DSC Classique. Comme sa vitesse de refroidissement est limitée à environ 100 °C/min, nous n'avons pu estimer les paramètres d'Avrami qu'à haute température, i.e. entre 230 et 234 °C. Ensuite, la cinétique a été étudiée en fonction de vitesse de croissance des sphérolites, selon la théorie Hoffman-Lauritzen. En raison du nombre élevé et de la petite taille des sphérolites, un seul régime de croissance a été considéré (entre 230 et 234 °C). Le nombre de germes N_0 a été estimé à partir du coefficient d'Avrami obtenu à partir des mesures DSC classique et de la vitesse de croissance des sphérolites, sachant que la nucléation a été identifiée comme étant instantanée et que les cycles de température appliqués sont les mêmes. Pour pouvoir caractériser les paramètres de la cinétique d'Avrami sur une large gamme de température [100-220 °C] une DSC Flash a été employée, dont la vitesse de refroidissement et la vitesse de chauffe peuvent atteindre 10,000 K/s. Les résultats obtenus par ces deux instruments ont été validés par la comparaison de l'évolution du temps de demi-cristallisation et du coefficient d'Avrami. Ceci a montré que la DSC Flash est complémentaire de la DSC Classique. De plus, le temps de demi-cristallisation et le coefficient d'Avrami du PA 66 déterminés à partir des données FDSC ont été caractérisés. La forme de cloche inversée du temps de demi-cristallisation est complètement cohérente avec la théorie, avec un minimum situé à environ 170 °C.

La cinétique de cristallisation isotherme est influencée par la masse de l'échantillon en DSC Flash. L'exposant d'Avrami est passé de 2 à 3 avec l'augmentation de la masse de l'échantillon, démontrant qu'une masse minimale est nécessaire pour être représentative de la cristallisation d'un polymère plus massif. Devant ce résultat, nous avons proposé une étude numérique pour quantifier l'homogénéité de la température dans les échantillons plus massifs [67]. A partir des résultats numériques, l'écart de température maximum à travers l'épaisseur de l'échantillon a été estimé à 3,5 °C dans le cas de la cristallisation isotherme. Ceci montre que la température

est presque homogène. La masse de l'échantillon peut donc être optimisée pour s'assurer que les données FDSC soient représentatives.

Les vitesses de refroidissement et de chauffage en DSC Flash ont été optimisées pour étudier la cristallisation isotherme de PA 66. Une vitesse de refroidissement de 6000 K/s est nécessaire pour obtenir un polymère totalement amorphe. Les courbes de chauffage présentent deux pics de fusion à des températures de cristallisation inférieures à 190 °C. Pour une température de cristallisation donnée, l'étude de l'effet de la vitesse de chauffage sur les températures de début de pic de fusion et sur le rapport de leurs enthalpies, démontre que ces pics sont la conséquence du processus de fusion et de recristallisation de cristallites initialement formés lors de la cristallisation isotherme.

Les effets de la masse molaire et d'un additif sur la cinétique de cristallisation ont également été étudiés à haute vitesse de refroidissement par DSC flash. A partir de l'évolution du temps de demi-cristallisation nous avons démontré qu'à basse température la cinétique de cristallisation diminue avec l'augmentation de la masse molaire. L'existence de mésophase et/ou changement de nucléation a été clairement observé sous 130 °C. L'additif phénol formaldéhyde ne joue pas le rôle d'un agent nucléant, au contraire, puisque la vitesse de cristallisation a diminué avec l'augmentation du pourcentage d'additif. Par contre, nous avons remarqué que l'additif peut changer le mécanisme de nucléation et/ou inhiber la mésophase. Enfin, dans le cas de la cristallisation isotherme, nous avons montré que le modèle de Hillier est bien adapté dans notre gamme de température de cristallisation (DSC classique et DSC Flash) pour prendre en compte la cristallisation secondaire du PA 66.

Liste des Références

- [1] J. I. Lauritzen and J. D. Hoffman, "Extension of theory of growth of chain-folded polymer crystals to large undercoolings," *J. Appl. Phys.*, 1973.
- [2] Groupe français d'études et d'applications des Polymères, *Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires : Volume 10 Physicochimie des polymères*. 1996.
- [3] J. D. Hoffman, G. T. Davis, and J. I. Lauritzen, *Treatise on Solid State Chemistry. Volume 3 Crystalline and Noncrystalline solides. Chap. 7 The Rate of Crystallization of Linear polymers with chain folding*. Springer US, 1976, p. 520.
- [4] M. Zinet, "Modélisation de la cristallisation des polymères dans les procédés de plasturgie : quantification des effets thermiques et rhéologiques", thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées de Lyon, 2010.
- [5] A. Pawlak and E. Piorkowska, "Crystallization of isotactic polypropylene in a temperature gradient," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 279, pp. 939–946, 2001.
- [6] A. Lovinger and C. Gryte, "The morphology of directionally solidified poly (ethylene oxide) spherulites," *Macromolecules*, vol. 9, no. 2, pp. 247–253, 1976.
- [7] R. Mendoza, "Morphologies induites dans les pièces en polyoléfine moulées par injection," 2005.
- [8] R. Pantani, I. Coccorullo, V. Speranza, and G. Titomanlio, "Modeling of morphology evolution in the injection molding process of thermoplastic polymers," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 30, pp. 1185–1222, 2005.
- [9] R. Pantani, I. Coccorullo, V. Speranza, and G. Titomanlio, "Morphology evolution during injection molding : Effect of packing pressure," *Polymer*, vol. 48, pp. 2778–2790, 2007.
- [10] J. Giboz, "De l'injection traditionnelle à la micro-injection de pièces en polymères thermoplastiques : Divergences et similitudes," 2009.
- [11] N. Bou Malhab, "Moulage par microinjection des polymères semi-cristallins : Microstructures et textures des matériaux," thèse de doctorat, Ecole Supérieure d'Ats et Métiers, 2013.
- [12] J. D. Hoffman and J. J. Weeks, "Melting Process and the Equilibrium Melting Temperature of Polychlorotrifluoroethylene," *J. Res. Natl. Bur. Stand. A. Phys. Chem.*, vol. 66, pp. 13–28, 1961.
- [13] S. Karpp-Pfordt, "Cristallisation induite par cisaillement du MXD6 dans différentes formulations (additifs nucléants, fibre de verre)," Université "Claude Bernard" Lyon 1, 2006.
- [14] K. Yamada, M. Hikosaka, A. Toda, S. Yamazaki, and K. Tagashira, "Equilibrium Melting Temperature of Isotactic Polypropylene with High Tacticity. 2. Determination by Optical Microscopy," *Macromolecules*, vol. 36, pp. 4802–4812, Jul. 2003.
- [15] D. Hoffman and L. Miller, "Kinetics of crystallization from the melt and chain folding in polyethylene fractions revisited : theory and experiment," *Polymer*, vol. 38, pp. 3151–3212, 1997.
- [16] V. Hinrichs and G. Kalinka, "An Avrami-based model for the description of the secondary crystallization of polymers," *Macromol. Sci.*, vol. B 35, pp. 295–302, 1996.
- [17] J. Giboz, "De l'injection traditionnelle à la micro-injection de pièces en polymère thermoplastiques: Divergences et similitudes," thèse de doctorat, université de savoie, 2009.
- [18] Z. Amalou, "Contribution à l'étude de la structure semi-cristalline des polymères à chaînes semi-rigides," 2006.

- [19] R. Kolb, C. Wutz, N. Stribeck, G. Von Krosigk, and C. Riekkel, "Investigation of secondary crystallization of polymers by means of microbeam X-ray scattering," *Polymer*, vol. 42, pp. 5257–5266, 2001.
- [20] Z.-G. Wang, B. S. Hsiao, B. B. Sauer, and W. G. Kampert, "The nature of secondary crystallization in poly(ethylene terephthalate)," *Polymer*, vol. 40, pp. 4615–4627, Jul. 1999.
- [21] M. Yagpharov, "Thermal analysis of secondary crystallization in polymers," *Therm. Analysis*, vol. 31, pp. 1073–1082, 1986.
- [22] A. N. Kolmogorov, "On the statistical theory of the crystallization in metal," *Isv. Asak. Nauk SSSR, Ser. Math.*, vol. 3, pp. 355–359, 1937.
- [23] E. Piorkowska, A. Galeski, and J. Haudin, "Critical assessment of overall crystallization kinetics theories and predictions," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 31, pp. 549–575, 2006.
- [24] M. Avrami, "Kinetics of Phase Change I, General Theory," *J. Chem. Phys.*, vol. 7, pp. 1103–1112, 1939.
- [25] M. Avrami, "Kinetics of Phase Change II, Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei," *J. Chem. Phys.*, vol. 8, pp. 212–224, 1940.
- [26] M. Avrami, "Kinetics of Phase Change III, Granulation, Phase Change, and Microstructure," *J. Chem. Phys.*, vol. 9, pp. 177–184, 1941.
- [27] U. R. Evans, "The laws of expanding circles and spheres in relation to the lateral growth of surface films and the grain-size of metals," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 41, pp. 365–374, 1945.
- [28] T. Ozawa, "Kinetics of non-isothermal crystallization," *Polymer*, vol. 12, pp. 150–158, 1971.
- [29] K. Nakamura, T. Watanabe, K. Katayama, and T. Amano, "Some Aspects of Nonisothermal Crystallization of Polymers. I. Relationship Between Crystallization Temperature, Crystallinity, and Cooling Conditions," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 16, pp. 1077–1091, 1972.
- [30] K. Nakamura, K. Katayama, and T. Amano, "Some Aspects of Nonisothermal Crystallization of Polymers. II. Consideration of the Isokinetic Condition," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 17, pp. 1031–1041, 1973.
- [31] R. M. Patel and J. E. Spruiell, "Crystallization Kinetics During Polymer Processing - Analysis of Available Approaches for Process Modeling," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 31, no. 10, pp. 730–738, 1991.
- [32] M. C. Tobin, "Theory of phase transition kinetics with growth site impingement. I. Homogeneous nucleation," *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, vol. 12, pp. 399–406, 1974.
- [33] M. C. Tobin, "Theory of phase transition kinetics with growth site impingement. II. Heterogeneous nucleation," *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, vol. 17, pp. 2253–2257, 1976.
- [34] M. C. Tobin, "Theory of Phase Transition Kinetics with Growth Site Impingement. III. Mixed heterogeneous-Homogeneous Nucleation and Nonintegral Exponents of the Time," *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, vol. 15, pp. 2269–2270, 1977.
- [35] I. H. Hillier, "Modified Avrami equation for the bulk crystallization kinetics of spherulitic polymers," *Polym. Sci.*, vol. 3, no. 3067, p. 3078, 1965.
- [36] C. Velisaris and J. C. Seferis, "Crystallization kinetics of polyetheretherketone (PEEK) matrices," *Polym. engineering Sci.*, vol. 26, pp. 1574–1587, 1986.
- [37] M. L. Di Lorenzo and C. Silvestre, "Non-isothermal crystallization of polymers," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 24, no. 6, pp. 917–950, Aug. 1999.
- [38] W. Dietz, "Sphärolithwachstum in Polymeren," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 429, pp. 413–429, 1981.

- [39] W. Schneider, A. Köppl, and J. Berger, “Non-isothermal Crystallization : Crystallization of Polymers. System of Rate Equations,” *Int. Polym. Process. II*, vol. 3, no. 4, pp. 151–154, 1988.
- [40] J.-M. Haudin and J.-L. Chenot, “Numerical and physical modeling of polymer crystallization. Part 1 Theoretical and numerical analysis,” *Int. Polym. Process.*, vol. 19, pp. 264–274, 2004.
- [41] J.-M. Haudin, J. Smirnova, L. Silva, B. Monasse, and J.-L. Chenot, “Modeling of structure development during polymer processing,” *Polym. Sci. Ser. A*, vol. 50, no. 5, pp. 538–549, Jun. 2008.
- [42] E. Koscher, “Effets du cisaillement sur la cristallisation du polypropylène: aspects cinétiques et morphologiques,” Thèse de l'université Claude Bernard Lyon 1. 2002.
- [43] K. Pathmanathan and G. P. Johari, “The Effect of Increased Crystallization on the Electrical-Properties of Nylon-12,” *J. Polym. Sci. Part B-Polymer Phys.*, vol. 31, pp. 265–271, 1993.
- [44] R. J. Morgan and E. T. Mones, “The cure reactions, network structure, and mechanical response of diaminophenyl sulfone - cured tetraglycidyl4,4' diaminodiphenyl methane epoxies,” *App. Polym. Sci*, vol. 33, pp. 999–102, 1987.
- [45] J. Zhang, Y. Duan, D. Shen, S. Yan, I. Noda, and Y. Ozaki, “Structure changes during the induction period of cold crystallization of isotactic polystyrene investigated by infrared and two - dimensional infrared correlation spectroscopy,” *Macromol. Sci.*, vol. 37, pp. 3292–3298, 2004.
- [46] T. H. Lee, F. Y. C. Boey, and K. a Khor, “On the determination of polymer crystallinity for a thermoplastic PPS composite by thermal analysis,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 53, pp. 259–274, 1995.
- [47] V. Brucato, G. Crippa, S. Piccarolo, and G. Titomanlio, “Crystallization of Polymer Melts Under Fast Cooling .I:Nucleated Polyamide-6,” *Polym Eng Sci*, vol. 31, no. 19, pp. 1411–1416, 1991.
- [48] G. Lamberti, F. De Santis, V. Brucato, and G. Titomanlio, “Modeling the interactions between light and crystallizing polymer during fast cooling,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 78, pp. 895–901, 2004.
- [49] R. Le Goff, N. Boyard, V. Sobotka, N. Lefèvre, and D. Delaunay, “Inverse estimation of the crystallization kinetic function of semi-crystalline polymers and short fibre reinforced composites in moderate cooling conditions,” *Polym. Test.*, vol. 30, no. 6, pp. 678–687, 2011.
- [50] B. Pignon, X. Tardif, N. Lefèvre, V. Sobotka, N. Boyard, and D. Delaunay, “A new PvT device for high performance thermoplastics: Heat transfer analysis and crystallization kinetics identification,” *Polym. Test.*, vol. 45, pp. 152–160, Aug. 2015.
- [51] X. Tardif, A. Agazzi, V. Sobotka, N. Boyard, Y. Jarny, and D. Delaunay, “A multifunctional device to determine specific volume , thermal conductivity and crystallization kinetics of semi-crystalline polymers,” *Polym. Test.*, vol. 31, no. 6, pp. 819–827, 2012.
- [52] E. Zhuravlev and C. Schick, “Fast scanning power compensated differential scanning nano-calorimeter : 1 . The device,” *Thermochim. Acta*, vol. 505, no. 1–2, pp. 1–13, 2010.
- [53] E. Zhuravlev and C. Schick, “Fast scanning power compensated differential scanning nano-calorimeter : 2 . Heat capacity analysis,” *Thermochim. Acta*, vol. 505, no. 1–2, pp. 14–21, 2010.
- [54] J. D. Menczel and R. B. Prime, *Thermal analysis of polymers : Fundamentals ans Applications*. 2009.
- [55] G. Lamberti and C. Naddeo, “Some issues on polymer crystallization kinetics studied by DSC non isothermal tests,” *Polym. Bull.*, vol. 56, no. 6, pp. 591–598, Feb. 2006.

- [56] G. Vanden Poel and V. B. F. Mathot, "High performance differential scanning calorimetry (HPer DSC): A powerful analytical tool for the study of the metastability of polymers," *Thermochim. Acta*, vol. 461, pp. 107–121, 2007.
- [57] G. Vanden Poel and V. B. F. Mathot, "High-speed/high performance differential scanning calorimetry (HPer DSC): Temperature calibration in the heating and cooling mode and minimization of thermal lag," *Thermochim. Acta*, vol. 446, pp. 41–54, 2006.
- [58] N. E. Hager, "Thin Heater Calorimeter," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 35, no. 5, p. 618, 1964.
- [59] S. . Adamovsky, A. . Minakov, and C. Schick, "Scanning microcalorimetry at high cooling rate," *Thermochim. Acta*, vol. 403, no. 1, pp. 55–63, 2003.
- [60] P. Sajkiewicz, L. Carpaneto, and A. Wasiak, "Application of the Ozawa model to non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate)," *Polymer*, vol. 42, no. 12, pp. 5365–5370, 2001.
- [61] J. C. Won, R. Fulchiron, A. Douillard, B. Chabert, J. Varlet, and D. Chomier, "The Crystallization Kinetics of Polyamide 66 in Non-isothermal and Isothermal Condition : effect of Nucleating Agent and Pressure," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 40, no. 9, pp. 2058–2071, 2000.
- [62] E. Bardia, "Approche cinétique du comportement en fatigue du Polyamide 66 renforcé par 30% de fibres de verre," thèse de doctorat, Ecole supérieure d'Arts et Métiers, 2011.
- [63] S.-P. Rwei, Y. Tseng, K. Chiu, S. Chang, and Y. Chen, "The crystallization kinetics of Nylon 6/6T and Nylon 66/6T copolymers," *Thermochim. Acta*, vol. 555, pp. 37–45, Mar. 2013.
- [64] M. L. Williams, R. F. Landel, and J.D. Ferry, "The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 77, pp. 3707–3707, 1955.
- [65] V. Mathot, M. Pyda, T. Pijpers, G. Vanden Poel, S. Van Herwaarden, F. van Herwaarden, and A. Leenaers, "The Flash DSC 1 , a power compensation twin-type , chip-based fast scanning calorimeter (FSC): First findings on polymers," *Thermochim. Acta*, vol. 522, pp. 36–45, 2011.
- [66] S. Van Herwaarden, E. Lervolino, F. van Herwaarden, T. Wijffels, A. Leenars, and V. Mathot, "Design , performance and analysis of thermal lag of the UFS1 twin-calorimeter chip for fast scanning calorimetry using the Mettler-Toledo Flash DSC 1," *Thermochim. Acta*, vol. 522, no. 1–2, pp. 46–52, 2011.
- [67] J. Schawe, "Practical aspects of the Flash DSC 1: Sample preparation for measurements of polymers. Mettler Toledo Thermal Analysis UserCom. 2012;36:17-24. http://ch.mt.com/ch/en/home/supportive_content/usercom/TA_UserCom36.html."
- [68] X. Tardif, B. Pignon, N. Boyard, J. W. P. Schmelzer, V. Sobotka, D. Delaunay, and C. Schick, "Experimental study of crystallization of PolyEtherEtherKetone (PEEK) over a large temperature range using a nano-calorimeter," *Polym. Test.*, vol. 36, pp. 10–19, 2014.
- [69] M. Liu, Q. Zhao, Y. Wang, C. Zhang, Z. Mo, and S. Cao, "Melting behaviors, isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of nylon 1212," *Polymer*, vol. 44, pp. 2537–2545, 2003.
- [70] A. A. Minakov, D. A. Mordvintsev, and C. Schick, "Melting and reorganization of poly(ethylene terephthalate) on fast heating (1000 K/s)," *Polymer*, vol. 45, pp. 3755–3763, 2004.
- [71] C. Schick, "Differential scanning calorimetry (DSC) of semicrystalline polymers," *Anal Bioanal Chem*, pp. 1589–1611, 2009.
- [72] M. Esclaine, B. Monasse, E. Wey, and J. M. Haudin, "Influence of specimen thickness on isothermal crystallization kinetics . A theoretical analysis," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 373, pp. 366–373, 1984.

- [73] N. Billon, J. M. Ecleine, and J. M. Haudin, "Isothermal crystallization kinetics in a limited volume. A geometrical approach based on Evans' theory," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 267, pp. 668–680, 1989.
- [74] N. Billon, C. Magnet, J. M. Haudin, and D. Lefebvre, "Transcrystallinity effects in thin polymer films Experimental and theoretical approach," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 272, pp. 633–654, 1994.
- [75] A. A. Minakov and C. Schick, "Ultrafast thermal processing and nanocalorimetry at heating and cooling rates up to 1 MKs," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 78, no. 2007, 2007.
- [76] S. C. Somé, D. Delaunay, J. Faraj, J.-L. Bailleul, N. Boyard, and S. Quilliet, "Modeling of the thermal contact resistance time evolution at polymer–mold interface during injection molding: Effect of polymers' solidification," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 84, pp. 150–157, 2015.
- [77] F. P. Incropera and D. P. De Witt, *Fundamentals of heat transfer and mass transfer*. 1990.
- [78] W. M. Lewandowski, P. Kubski, J. M. Khubeiz, H. Bieszk, T. Wilczewski, and Sł. Szymański, "Theoretical and experimental study of natural convection heat transfer from isothermal hemisphere," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 40, pp. 101–109, 1996.
- [79] L. C. Lopez and G. L. Wilkes, "Crystallization kinetics of poly (p-phenylene sulphide): effect of molecular weight," *Polymer*, vol. 29, pp. 106–113, 1988.
- [80] D. Mileva, R. Androsch, E. Zhuravlev, and C. Schick, "Morphology of mesophase and crystals of polyamide 6 prepared in a fast scanning chip calorimeter," *Polymer*, vol. 53, no. 18, pp. 3994–4001, 2012.
- [81] F. De Santis and R. Pantani, "Nucleation density and growth rate of polypropylene measured by calorimetric experiments," *J. Therm. Anal. Calorim.*, Oct. 2012.
- [82] A. M. Rhoades, J. L. Williams, and R. Androsch, "Crystallization kinetics of polyamide 66 at processing-relevant cooling conditions and high supercooling," *Thermochim. Acta*, vol. 603, pp. 103–109, Oct. 2015.
- [83] E. Yakimiw, "Accurate Computation of Weights in Classical Gauss–Christoffel Quadrature Rules," *J. Comput. Phys.*, vol. 129, no. 2, pp. 406–430, 1996.

Chapitre III

Etude des transferts de chaleur couplés à la cristallisation lors de la mise en forme de composites à matrice thermoplastique

Sommaire

<u>I. COUPLAGE DES TRANSFERTS DES CHALEURS A LA CINETIQUE DE CRISTALLISATION</u>	105
I.1. LE REGIME DE COUPLAGE	107
I.2. CHALEUR SPECIFIQUE	108
I.3. VOLUME SPECIFIQUE	109
I.3.1. MODELE SEMI-EMPIRIQUE	110
I.3.1.1. MODELE DE TAIT	111
I.3.1.2. MODELE IKV (SPENCER ET GILMORE MODIFIE)	111
I.3.2. APPAREILS DE MESURES DU VOLUME SPECIFIQUE	112
I.3.2.1. APPAREILS PVT A PISTON	112
I.3.2.2. APPAREIL PVT A FLUIDE (GNOMIX)	114
I.4. CONDUCTIVITE THERMIQUE	115
I.4.1. METHODE EN REGIME STATIONNAIRE	115
I.4.2. METHODES EN REGIME TRANSITOIRE	117
<u>II. MESURE DES PROPRIETES THERMOPHYSIQUES DE RESINES PA 66 ET DE COMPOSITES A MATRICE PA 66</u>	121
II.1. MESURE DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE	122
II.2. MESURE DE LA CHALEUR SPECIFIQUE	125
II.3. MESURE DU VOLUME SPECIFIQUE	126
<u>III. ETUDE DES TRANSFERTS DE CHALEUR LORS DE L'ELABORATION D'UNE PIECE COMPOSITE</u>	132

III.1. MODELE NUMERIQUE	132
III.2. ANALYSE DES SENSIBILITES DU MODELE NUMERIQUE	135
III.2.1. SENSIBILITE A LA CONDUCTIVITE THERMIQUE	135
III.2.2. SENSIBILITE A LA CHALEUR SPECIFIQUE	138
III.2.3. SENSIBILITE A LA MASSE VOLUMIQUE	139
III.2.4. SENSIBILITE A L'ENTHALPIE DE CRISTALLISATION	141
III.2.5. SENSIBILITE A LA FONCTION DE NAKAMURA « K_{NAK} »	143
III.2.6. INFLUENCE DE L'EXPOSANT D'AVRAMI	144
III.2.7. CONCLUSION PARTIELLE	145

IV. VALIDATIONS DU MODELE NUMERIQUE **146**

IV.1. PRESENTATION DES DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX	146
IV.1.1. PETIT MOULE TAPAS	146
IV.1.2. MOULE DE CONFINEMENT	148
IV.1.2.1. CAPTEUR DE FLUX	149
IV.1.2.2. ETALONNAGE DE CAPTEUR DE FLUX	150
IV.1.3. DISPOSITIF RTM-TP	151
IV.1.3.1. EXTRUDEUSE ET POT DE TRANSFERT	152
IV.2. COMPARAISONS ENTRE MESURES EXPERIMENTALES ET SIMULATIONS NUMERIQUES	153
IV.2.1. PETIT MOULE TAPAS	153
IV.2.2. MOULE DE CONFINEMENT	155
IV.2.3. MOULE RTM-TP	157

V. CONCLUSION PARTIELLE **158**

Liste des figures

Figure III- 1 Régimes de validité des différents modèles pour le champ de température en fonction du nombre de Deborah et du nombre de Stefan.....	108
Figure III- 2 Schéma représentatif des retraits dans le cas d'une plaque polymère.....	110
Figure III- 3 Schéma de principe d'un dispositif PvT à piston [26].....	113
Figure III- 4 Schéma du dispositif du PvT- α [23].....	114
Figure III- 5 Schéma de principe d'un appareil PvT à chambre de mercure [24].....	115
Figure III- 6 Schéma de principe de la plaque chaude gardée.....	116
Figure III- 7 Découpe des échantillons pour la mesure de la conductivité thermique dans la direction x.....	116
Figure III- 8 Principe de la mesure de la conductivité thermique par méthode Flash.....	117
Figure III- 9 Illustration des limites de la zone linéaire de la température du fil chaud [29].	119
Figure III- 10 Schéma de principe des sondes de Gustafson [31].....	119
Figure III- 11 Représentation schématique du dispositif expérimental en DSC [36].....	121
Figure III- 12 Schéma représentatif de l'échantillon pour les essais en plaque chaude gardée.....	122
Figure III- 13 Evolution de la conductivité thermique du PA 66 (D) sans charges.....	123
Figure III- 14 Evolution de la conductivité du renfort sec en fonction de la température.....	124
Figure III- 15 Evolution de la conductivité thermique du PA 66 (D) pur et chargé à 50 % de fibre de verre en fonction de la température.....	124
Figure III- 16 Cycle thermique appliqué en DSC pour estimer la chaleur spécifique.....	125
Figure III- 17 Thermogramme type obtenu en DSC pour l'estimation de la chaleur spécifique.....	125
Figure III- 18 Evolution de la capacité thermique massique (amorphe/semi-cristallin) des PA 66 (D) et (F) en fonction de la température.....	126
Figure III- 19 Schéma du PvT-xT [19,40].....	127
Figure III- 20 Echantillon de PA 66 préparé par le PvT-xT.....	127
Figure III- 21 Evolution du volume spécifique du PA 66 (D) mesuré par le PvT-xT.....	129
Figure III- 22 Evolution du volume spécifique du PA 66 (F) mesuré par le PvT-xT.....	129
Figure III- 23 Evolution des retraits dimensionnels volumiques des PA 66 (D,F) en fonction de la pression.....	130
Figure III- 24 Evolution des retraits de cristallisation des PA 66 (D,F) en fonction de la pression.....	131
Figure III- 25 Evolution du coefficient de dilatation thermique en fonction de la pression pour le PA 66 (F).....	131
Figure III- 26 Schéma de l'échantillon modélisé en 1D dans le logiciel Comsol.....	133
Figure III- 27 Cristallinité relative au cœur de l'échantillon durant le refroidissement pour plusieurs vitesses de refroidissement.....	134
Figure III- 28 Evolution de la température et la cristallinité relative au cœur de la plaque à une vitesse de refroidissement de 160 °C/min.....	135
Figure III- 29 Evolution de la cristallinité relative au cœur de la pièce modélisée en fonction de la conductivité thermique à $\pm 5\%$ et $\pm 10\%$	136

Figure III- 30 Evolution du profil de température au cœur de la pièce modélisé en fonction de l'évolution de la conductivité thermique à $\pm 5\%$ et $\pm 10\%$	137
Figure III- 31 Evolution de l'écart entre le profil de température obtenu lorsque la conductivité thermique a été estimée expérimentalement et les profils de température obtenus à $\pm 5\%$ et $\pm 10\%$	137
Figure III- 32 Evolution de la cristallinité relative calculée au cœur de la pièce en fonction de la capacité calorifique à $\pm 5\%$	138
Figure III- 33 Evolution du profil de température au cœur de la pièce modélisé en fonction de l'évolution de la capacité calorifique à $\pm 5\%$	139
Figure III- 34 Evolution de l'écart entre le profil de température obtenu lorsque capacité calorifique a été estimée expérimentalement et les profils de température obtenus à $\pm 5\%$..	139
Figure III- 35 Evolution de la cristallinité relative au cœur de la pièce modélisé en fonction de l'évolution de la masse volumique à $\pm 5\%$	140
Figure III- 36 Evolution du profil de température au cœur de la pièce modélisé en fonction de l'évolution de la masse volumique à $\pm 5\%$	140
Figure III- 37 Evolution de l'écart entre le profil de température obtenu lorsque la masse volumique a été estimée expérimentalement et les profils de température obtenus avec une masse volumique à $\pm 5\%$	141
Figure III- 38 Evolution de la cristallinité relative au cœur de la pièce modélisé en fonction de l'évolution de l'enthalpie de cristallisation et l'évolution de l'écart entre la cristallinité relative obtenue lorsque l'enthalpie de cristallisation a été estimée expérimentalement et les cristallinité relative obtenus à $\pm 5\%$	142
Figure III- 39 Evolution de l'écart entre le profil de température obtenu lorsque l'enthalpie de cristallisation a été estimée expérimentalement et les profils de température obtenus à $\pm 5\%$	142
Figure III- 40 Evolution de la cristallinité relative modélisée au cœur de la pièce en fonction de l'évolution de K_{Nak}	143
Figure III- 41 Evolution du profil de température au cœur de la pièce modélisée pour plusieurs évolutions du K_{nak}	144
Figure III- 42 Influence de l'exposant d'Avrami sur l'évolution de la température au cœur de l'échantillon.....	145
Figure III- 43 Moule placé entre les plateaux chauffants de la presse électrique	147
Figure III- 44 Présentation du banc expérimental dans son ensemble.....	147
Figure III- 45 Extrudeuse et le pot de transfert connecté avec le moule.....	148
Figure III- 46 a) Plis placés dans la cavité moulante et fixés par les deux serre-flans. b) Positions des capteurs de pression et du capteur de flux dans le moule	149
Figure III- 47 Connexion moule-extrudeuse	149
Figure III- 48 Schéma d'un capteur de flux thermique [39]	149
Figure III- 49 Dispositif expérimental pour l'étalonnage du capteur de flux	150
Figure III- 50 Etalonnage du capteur de flux à plusieurs puissances électriques.....	151
Figure III- 51 Schéma représentatif du dispositif RTM-TP.....	152
Figure III- 52 Les composants principaux du procédé RTM-TP	152
Figure III- 53 Positionnement des capteurs dans le moule RTM TP	153

Figure III- 54 Position des thermocouples dans la cavité moulante	153
Figure III- 55 a) Température au cœur de la plaque en composite obtenue par des mesures expérimentales et numériques b) Dérivée de la température au cœur de la plaque	154
Figure III- 56 a) Température au cœur de la plaque en composite obtenue par des mesures expérimentaux et numériques b) Dérivé de la température au cœur de la plaque.....	156
Figure III- 57 a) Température au cœur de la plaque en composite obtenue par des mesures expérimentales et numériques et leur écart de température b) Dérivé de la température au cœur de la plaque.....	158

Liste des tableaux

Tableau III- 1 Evolution de la chaleur spécifique en fonction de la température pour les PA 66 (D) et (F) - T en °C.....	126
Tableau III- 2 Evolution du volume spécifique en fonction de la température pour les PA 66 (D) et PA 66 (F) à 5 bars	129
Tableau III- 3 Influence des propriétés thermophysiques et les paramètres de cinétique de cristallisation sur les transferts de chaleur couplés à la cristallisation	146

L'objectif de ce chapitre est d'analyser le couplage entre les transferts de chaleur et la cristallisation d'un polymère thermoplastique semi cristallin lors de sa mise en œuvre. Plusieurs paramètres doivent être estimés pour atteindre cet objectif tels que les propriétés thermophysiques et la cinétique de cristallisation. Dans un premier temps, nous présenterons les méthodes et les instruments utilisés pour caractériser les propriétés thermophysiques. Dans un second temps, un modèle numérique qui permet de coupler les transferts de chaleur à la cristallisation sera présenté. Enfin, les résultats obtenus avec le modèle numérique seront validés par des mesures expérimentales effectuées lors de l'élaboration des pièces composites à base du PA 66 par RTM-thermoplastique et thermocompression en refroidissement rapide.

I. Couplage des transferts des chaleurs à la cinétique de cristallisation

La solidification des polymères thermoplastiques semi-cristallins diffère de celle des autres matériaux pour deux raisons. Tout d'abord parce que la cristallisation se produit hors équilibre dans un domaine de température plus ou moins grand selon le grade de polymère utilisé et la cinétique. Ensuite, parce qu'elle engendre une exothermie due à la cristallisation (cf. chapitre II). Plusieurs approches ont ainsi été développées pour modéliser la solidification des semi-cristallins. Bénard et Advani [1] les classent en trois catégories :

- La première approche est de découpler, voire d'ignorer, les effets cinétique de la cristallisation sur le champ de température. Pour cela l'exothermie de la cristallisation doit être négligeable par rapport aux enthalpies impliquées dans le procédé pour minimiser les erreurs possibles ou la cinétique indétectable. Les auteurs incluent dans cette catégorie la méthode de la capacité calorifique apparente qui consiste à modifier la capacité calorifique pour prendre en compte l'enthalpie de cristallisation [2]. Le Bot et Delaunay [3] ont utilisé cette méthode pour étudier la thermique de l'injection du polypropylène.
- La deuxième approche est basée sur la théorie classique de l'existence d'un front de solidification, c'est-à-dire d'une interface mobile entre la phase liquide et la phase solide dont la température est choisie égale à la température de changement d'état. La modélisation accompagnant ce type d'approche utilise la notion de frontière mobile et est connue sous le nom de « problème de Stefan ». Par exemple, Eder [4] a utilisé cette théorie dans le cas de la mise en forme des polymères. Il s'est ensuite tourné vers la dernière approche proposée pour modéliser la solidification des polymères thermoplastiques semi-cristallins.
- La troisième approche utilise le couplage entre la cristallisation et la température à travers la présence d'un terme source dans l'équation de la chaleur. Cette méthode prend en compte les effets de la cristallisation sur la thermique du procédé mais induit la connaissance de paramètres supplémentaires à ajouter dans la base de données des matériaux à modéliser.

Bénard et Advani mettent ainsi en évidence l'importance de la nature du couplage entre la thermique et la cinétique de cristallisation ainsi que les limites de chacune des approches. Dans le cas d'un couplage fort, l'utilisation d'un modèle de Stefan ou d'un modèle à frontière mobile peut générer des erreurs dans le calcul du champ de températures. Ces deux auteurs proposent donc de définir ce régime de couplage à l'aide de nombres adimensionnels : le nombre de Stefan St et le nombre de Deborah De [2].

Où le nombre de Deborah et le nombre de Stefan s'écrivent :

$$De = \frac{\lambda}{\rho C_p} \frac{\tau_{1/2}}{e^2} \quad \text{Eq.III-1}$$

$$St = \frac{\Delta H}{C_p (T_i - T_g)} \quad \text{Eq.III-2}$$

Dans ces formules, T_i est la température initiale (K), T_g est la température de transition vitreuse (K), $\tau_{1/2}$ est le temps de demi cristallisation (s) et « e » est l'épaisseur de la pièce (m).

Considérons une pièce de polymère semi-cristallin d'épaisseur e soumise à une condition de refroidissement unidirectionnel. Pour ce type de problème transitoire, l'équation de la chaleur peut s'écrire :

$$\rho(T(x,t), \alpha(x,t)) C_p(T(x,t), \alpha(x,t)) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda(T(x,t), \alpha(x,t)) \frac{\partial T}{\partial x} \right) + Q(T(x,t), \alpha(x,t)), \forall x \in]0, e[, \forall t > 0 \quad \text{Eq.III-3}$$

Q est un terme source qui dépend de la cinétique de cristallisation.

$$Q(T, \alpha) = \rho(T(x,t), \alpha(x,t)) \cdot (1 - f) \cdot \Delta H \cdot \frac{\partial \alpha(x,t)}{\partial t}, \forall x \in [0, e], \forall t > 0 \quad \text{Eq.III-4}$$

Où ΔH est l'enthalpie de cristallisation (J/kg), ρ est la masse volumique du polymère, $\frac{\partial \alpha}{\partial t}$ représente la cinétique de cristallisation (dérivée partielle de la cristallinité relative) et f représente le taux de fibres dans le cas d'un composite. Ce dernier terme peut être modélisé par la forme différentielle de l'équation de Nakamura [5][6] proposé par Patel [7] :

$$\frac{\partial \alpha(t)}{\partial t} = n \cdot K_{Nak}(T) [1 - \alpha(t)] [-\ln(1 - \alpha(t))]^{1-\frac{1}{n}} \quad \text{Eq.III-5}$$

$\alpha(t)$ est la cristallinité relative, K_{Nak} est le coefficient de Nakamura qui présente la cinétique de cristallisation pour toutes les vitesses de refroidissement et n est l'exposant d'Avrami qui vaut 3 dans le cas d'une germination instantanée (cf. Chapitre II) et en 3D.

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

$$K_{NaK}(T) = K_{Av}^{1/n}(T) \quad \text{Eq.III-6}$$

L'équation de chaleur peut être rendue sans dimension en divisant chaque variable par une valeur caractéristique. Nous définissons ainsi :

$$x^* = \frac{x}{e}; t^* = \frac{t}{t_c}; T^* = \frac{T - T_g}{T_i - T_g} \quad \text{Eq.III-7}$$

L'équation de la chaleur devient :

$$\frac{\partial T^*}{\partial t^*} = De \frac{\partial^2 T^*}{\partial x^{*2}} + St \frac{\partial \alpha}{\partial t^*} \quad \text{Eq.III-8}$$

Par conséquent, un nombre de Deborah élevé signifie que la cinétique de cristallisation est lente et un nombre de Stefan élevé signifie que la chaleur dégagée par la réaction de cristallisation joue un rôle prépondérant sur les transferts de chaleur pendant la solidification de la pièce.

I.1. Le régime de couplage

Ainsi, Bénard et Advani présentent une comparaison intéressante quant au domaine de validité des trois approches citées précédemment

- pour de faibles valeurs des nombres de Stefan et de Deborah, c'est-à-dire pour une faible exothermie de réaction et une cristallisation rapide, tous les modèles sont utilisables sans engendrer de fortes erreurs.
- pour de faibles nombres de Deborah, c'est-à-dire pour des cinétiques rapides, le modèle avec frontière mobile peut être appliqué.
- pour de faibles nombres de Stefan, c'est-à-dire pour une exothermie négligeable par rapport aux transferts de chaleur induits par le procédé de mise en forme, le modèle de la chaleur spécifique peut être utilisé.
- dans les autres cas, seul un modèle intégrant le couplage entre la température et le taux de cristallisation apportera le moins d'erreur.

Ces résultats peuvent être représentés dans un graphique comme celui proposé Figure III- 1. Il faut noter que les modèles couplés sont bien sûr applicables dans tous les cas.

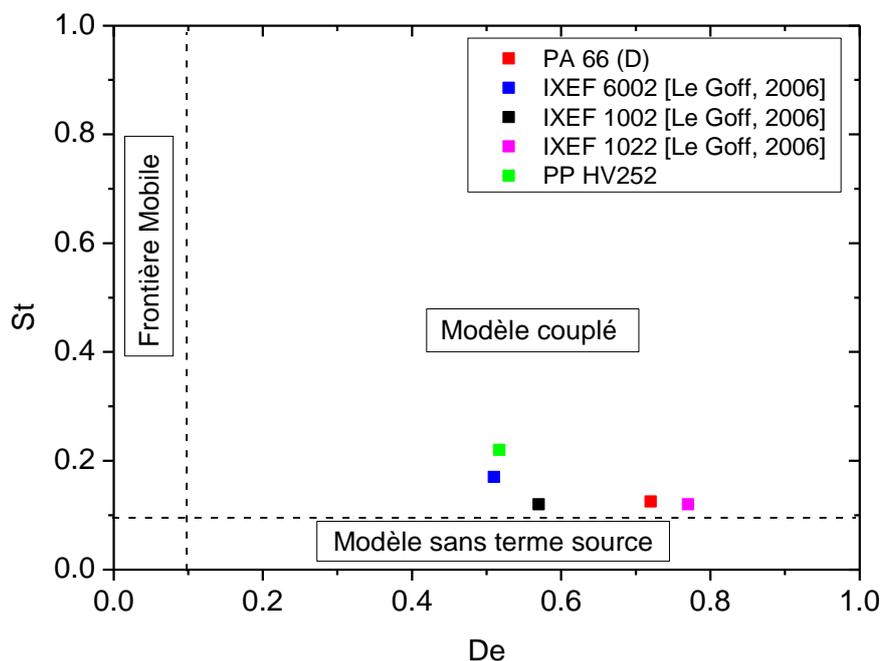


Figure III- 1 Régimes de validité des différents modèles pour le champ de température en fonction du nombre de Deborah et du nombre de Stefan.

A partir de l'équation de la chaleur, nous remarquons que les propriétés thermophysiques telles que la conductivité thermique λ , la masse volumique ρ ainsi que la capacité calorifique C_p doivent être connues précisément pour mener à une bonne modélisation thermique. Ces paramètres évoluent en fonction de la température et la cristallinité relative, c'est-à-dire que ces paramètres évoluent lors du changement de phase (de l'état fondu/amorphe à l'état solide/semi-cristallin). Le couplage thermique/cristallisation a été beaucoup étudié pour le polypropylène [8] et le polyamide aromatique connus sous le nom PA MXD6 [2] mais nous n'avons trouvé aucun article traitant du cas du PA 66.

I.2. Chaleur spécifique

La chaleur spécifique, appelée également capacité thermique massique, correspond à la quantité de chaleur à fournir à un kilogramme de matière pour augmenter sa température de 1 Kelvin mesurée en $(J.kg^{-1}.K^{-1})$. Pour les polymères semi-cristallins, elle varie de 2000 à 3000 sur 150 K pour l'IXEF (PA MXD6). avec la température mais augmente fortement lors de la transition vitreuse. On la définit par la relation thermodynamique suivante

$$C_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \quad \text{Eq.III-9}$$

Cette grandeur est couramment mesurée avec une précision de $\pm 2 \%$ [9] à partir d'un calorimètre différentiel à balayage (DSC). Le flux de chaleur mesuré étant directement proportionnel à la capacité calorifique :

$$\Phi = \frac{dH}{dt} = mc_p \frac{dT}{dt} \quad \text{Eq.III-10}$$

Elle doit être estimée sous faible vitesse de chauffage/refroidissement pour s'assurer de l'uniformité de la température dans l'échantillon [10]. Ensuite, la chaleur spécifique peut être estimée directement à partir de l'équation Eq.III-11 en négligeant les pertes thermiques et la perte de poids de l'échantillon durant la phase de chauffage.

$$c_p = \frac{\Delta\Phi}{m_e \frac{dT}{dt}} \quad \text{Eq.III-11}$$

Où $\Delta\Phi$ est la différence entre le flux de l'échantillon et la référence (W), m est la masse de l'échantillon (kg), dT/dt est la vitesse de chauffage/refroidissement (K/s).

I.3. Volume spécifique

Le volume spécifique est un paramètre très important dans la prédiction de la qualité finale des pièces injectées. En effet, durant le refroidissement et le changement de phase (liquide/solide) le volume spécifique varie en fonction de la température et de la pression. Ceci génère des retraits thermiques et de transformation lors de leur mise en forme. La forme finale, les différentes propriétés physiques, ainsi que la distribution des contraintes résiduelles vont alors dépendre des paramètres d'injection.

Le retrait volumique est estimé par la différence entre le volume spécifique moyen de la pièce lorsque la pression dans la cavité devient égale à la pression ambiante et le volume spécifique de la pièce lorsque son volume est égal à celui de la cavité [3].

$$R_v = \frac{\Delta v}{v_E} \text{ en } \% \quad \text{Eq.III-12}$$

Ce retrait volumique se répartit alors selon les trois directions caractéristiques liées notamment à la mise en forme. Ainsi, dans le cas de l'injection:

- R_x , retrait dans la direction de l'écoulement
- R_y , retrait dans la direction transverse à l'écoulement
- R_z , retrait dans l'épaisseur de la plaque

$$R_x = \frac{\Delta x}{x}, \quad R_y = \frac{\Delta y}{y}, \quad R_z = \frac{\Delta z}{z} \quad \text{Eq.III-13}$$

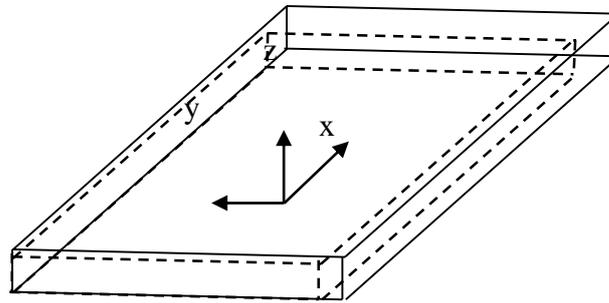


Figure III- 2 Schéma représentatif des retraits dans le cas d'une plaque polymère

Pendant le moulage par injection, la variation des retraits locaux à travers la section transversale va générer des contraintes internes. Ces contraintes dites résiduelles agissent sur la pièce de la même façon que des contraintes extérieures appliquées sur cette pièce. Si les contraintes résiduelles induites pendant le moulage sont assez fortes pour surmonter l'intégrité structurale de la pièce, la pièce se déforme lors de l'éjection. Ces phénomènes peuvent créer des fissures dans la pièce finale qui nuisent à ses propriétés mécaniques.

Pour maîtriser, estimer ces retraits, la simulation requière de connaître précisément les diagrammes PvT du polymère, qui donnent l'évolution du volume spécifique en fonction de la pression, de la température et lors du changement de phase.

I.3.1. Modèle semi-empirique

Le Bot [3] et Neindre *et al* [18] utilisent des modèles théoriques pour la prédiction du volume spécifique des polymères thermoplastiques. Néanmoins, ces modèles prédictifs nécessitent la connaissance de paramètres difficilement accessibles alors que des mesures associées à des lois semi-empiriques permettent de prédire avec précision le comportement volumique des polymères.

Dans la zone de transition du diagramme PvT entre l'état amorphe du polymère fondu et l'état du polymère semi-cristallin il doit être pris en compte la coexistence de ces deux phases. Pour cette raison, il est possible de modéliser le volume spécifique par la loi de mélange suivante :

$$v = \alpha v_{sc} + (1 - \alpha)v_a \quad \text{Eq.III-14}$$

Où, v_{sc} est le volume spécifique de polymère en phase semi-cristalline, et v_a est le volume spécifique du polymère amorphe fondu et α représente la cristallinité relative.

I.3.1.1. Modèle de Tait

L'équation originale de Tait[19,20] présente l'évolution du volume spécifique à l'état liquide et à pression atmosphérique en fonction de deux paramètres A et π :

$$\frac{v_0 - v}{pv_0} = \frac{A}{\pi + p} \quad \text{Eq.III-15}$$

Cette équation fut alors modifiée par Tammann [21] pour obtenir la forme connue suivante :

$$v(T) = v_0(T_0) \left[1 - C \ln \left(1 + \frac{P}{B(T)} \right) \right] \quad \text{Eq.III-16}$$

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

Hieber [15] montre qu'il est possible de représenter le diagramme PvT d'un matériau amorphe à l'aide de 10 paramètres, en considérant une évolution linéaire de la température de transition vitreuse T_g avec la pression.

$$T_g = b_5 + b_6 P$$

$$v_0(T) = \begin{cases} b_{1s} + b_{2s}(T - b_5) & \text{si } T < T_g \\ b_{1l} + b_{2l}(T - b_5) & \text{si } T > T_g \end{cases} \quad \text{Eq.III-17}$$

$$B(T) = \begin{cases} b_{3s} \exp(-b_{4s}(T - b_5)) & \text{si } T < T_g \\ b_{3l} \exp(-b_{4l}(T - b_5)) & \text{si } T > T_g \end{cases}$$

I.3.1.2. Modèle IKV (Spencer et Gilmore modifié)

Ce modèle est une adaptation directe du modèle de Spencer et Gilmore [16]. Ce dernier est basé sur l'équation de Van der Waals et permet de décrire le volume spécifique de la phase amorphe. Pour prendre en compte la présence du changement de phase au cours du refroidissement d'un polymère semi-cristallin, le modèle IKV comprend deux domaines séparés par une température de transition (dans le cas présent la température de cristallisation T_c)

En dessous de la température de cristallisation, l'évolution du volume spécifique est donnée par l'équation (Eq.III-18) dans laquelle le terme exponentiel a pour fonction de décrire cette évolution au voisinage de l'éventuelle température de cristallisation. Dans le cas où le polymère est amorphe les coefficients a_5 , a_6 et a_7 sont nuls et la température de transition correspond à la température de transition vitreuse T_g .

Au-dessus de T_c , l'évolution du volume spécifique est linéaire en fonction de la température (Eq.III-19).

La température de transition vitreuse suit une loi linéaire avec la pression ((Eq.III-20) comme dans l'approche d'Hieber [15].

$$v = \frac{a_1}{a_4 + P} + \frac{a_2 T}{a_3 + P} + a_5 e^{a_6 T - a_7 P}; \quad T < T_c \quad \text{Eq.III-18}$$

$$v = \frac{b_1}{b_4 + P} + \frac{b_2 T}{b + P}; \quad T > T_c \quad \text{Eq.III-19}$$

$$T_c = b_5 + b_6 P \quad \text{Eq.III-20}$$

Le modèle IKV a été utilisé par Le Bot [3] et Luyé [24] et il apparait particulièrement intéressant pour la description du volume spécifique des polymères semi-cristallins. Il est à noter que la cristallisation est prise en compte par un terme exponentiel dans l'équation Eq.III-18. Cela implique que ces paramètres sont identifiés à partir de la vitesse de refroidissement du dispositif de caractérisation, qui peut être différente de celle du procédé. L'idéal serait de coupler le modèle IKV avec un modèle de cristallisation pour que celui-ci soit directement issu des conditions réelles. De la même façon, la transition vitreuse peut aussi être modélisée par le modèle IKV en remplaçant T_c par T_g .

I.3.2. Appareils de mesures du volume spécifique

I.3.2.1. Appareils PvT à piston

Le principe de mesure du volume spécifique reste le même pour les appareils existants. Il s'agit de placer l'échantillon à caractériser dans une chambre cylindrique entre un piston supérieur mobile et une matrice inférieure fixe. Le polymère est chauffé jusqu'à l'état liquide et mis sous pression par l'intermédiaire du piston supérieur. L'échantillon est ensuite refroidi à vitesse constante jusqu'à la température ambiante (T_{amb}). L'appareil enregistre le déplacement ΔL (m) du piston supérieur dû aux variations volumiques de l'échantillon. Par conséquent, le volume spécifique peut être calculé par l'équation suivante.

$$V_{(T,p)} = \frac{S_{(T,p)} \cdot \Delta L_{(T,p)}}{m} \quad \text{Eq.III-21}$$

où m et S sont respectivement la masse de l'échantillon (Kg) et la section du chambre cylindrique (m^2).

Il est intéressant de noter que certains auteurs [25] ont cherché à utiliser directement une presse à injecter comme instrument de mesure. La buse d'injection est obstruée, puis la pression est appliquée par la vis d'injection dont le déplacement est enregistré. Des capteurs de pression et

de température sont déjà placés au niveau de la buse. Bien que la faisabilité de cette méthode ait été prouvée, elle est limitée uniquement à la mesure du volume spécifique dans l'état fondu.

Pour les PvT à piston, un capteur de déplacement permet de mesurer les mouvements du piston durant le cycle appliqué. Le chauffage de l'échantillon est assuré radialement par différentes techniques (résistance, induction) [8,19]. La cavité est refroidie par une circulation d'air et/ou d'eau. La vitesse de refroidissement est réglée en ajustant la puissance de chauffage. On peut craindre l'existence d'un gradient de température et de transformation dans l'échantillon durant la mesure si celui-ci est trop massif en relation avec la vitesse de refroidissement. Il est donc nécessaire d'ajuster les dimensions de l'échantillon et d'imposer un refroidissement lent (typiquement 2 °C/min).

L'appareil commercial de ce type le plus connu est le PvT 100. Cependant, il n'est plus vendu depuis quelques années.

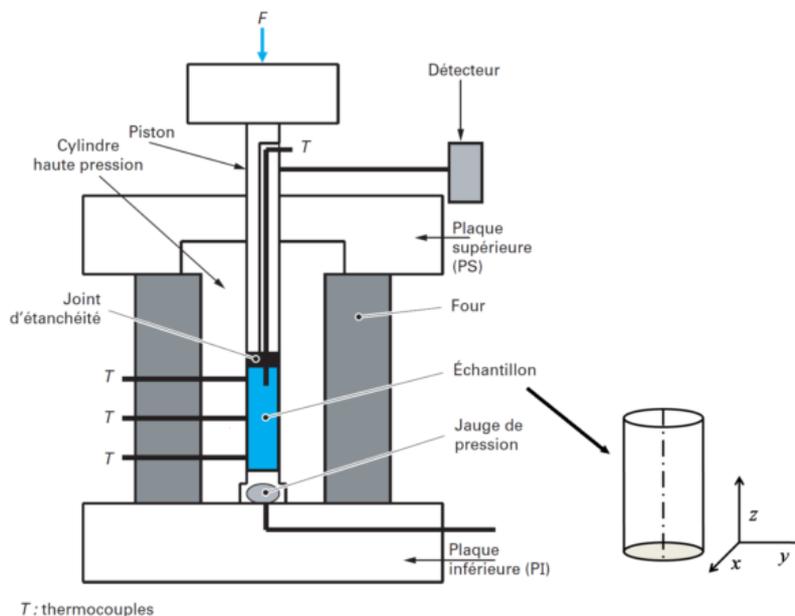


Figure III- 3 Schéma de principe d'un dispositif PvT à piston [26]

Le moule PvT-XT a été conçu au laboratoire thermocinétique de Nantes (LTN) en 2012 pour répondre à un besoin de mesure du volume spécifique de polymères thermoplastiques compte tenu de la difficulté à trouver de tels appareils et de la volonté d'avoir un dispositif de caractérisation multifonctionnel [8]. Notons qu'une version dédiée aux polymères thermodurcissables [21] a aussi été initialement développée au laboratoire. Sa conception est inspirée du PvT 100. La pression est appliquée par un piston, dont le faible diamètre permet d'atteindre de hautes pressions (Figure III- 4). Ce nouveau dispositif permet ainsi de caractériser le volume spécifique des polymères hautes performances comme le PEEK [19] en raison de l'extension de sa gamme de fonctionnement jusqu'à 400 °C. La vitesse de refroidissement est inférieure à 100 K/min en paroi sous une pression pouvant atteindre 200 MPa. Son instrumentation (capteur de flux de chaleur) et sa capacité à pouvoir refroidir rapidement permet

d'obtenir l'évolution de la cristallinité relative et d'estimer par méthode inverse plusieurs propriétés telles que la conductivité thermique et la cinétique de cristallisation. L'effet de la pression peut ainsi être analysé. L'erreur de mesure de ce PvT est estimée à 0.53 %, cette valeur a été estimée récemment dans les travaux de B. Pignon [22] dans le cas des mesures de volume spécifique d'un polypropylène.

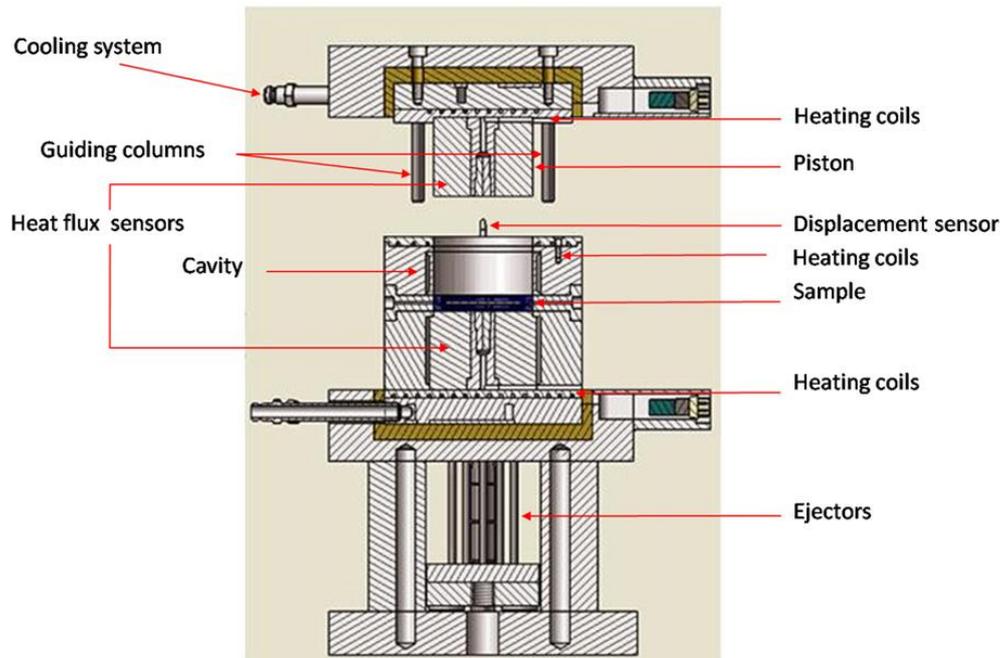


Figure III- 4 Schéma du dispositif du PvT- α [23]

I.3.2.2. Appareil PvT à fluide (Gnomix)

Ce type d'appareillage (Figure III- 5) permet de maintenir une pression hydrostatique pour un matériau solide. Ici, le matériau est comprimé par l'intermédiaire d'un fluide de confinement, le plus souvent du mercure. L'échantillon est enfermé dans une capsule souple et ouverte. Ce type d'appareil permet de monter jusqu'à 200 MPa et 400 °C, néanmoins les vitesses de chauffage et de refroidissement sont limitées par l'inertie du bain de mercure. Par ailleurs, le contrôle du champ de température dans l'échantillon est plus difficile qu'avec les appareils de type PvT-Piston. Il faut noter que l'utilisation de ce type d'appareil est interdite en Europe, pour des raisons sanitaires, en raison de la nature toxique du fluide de confinement.

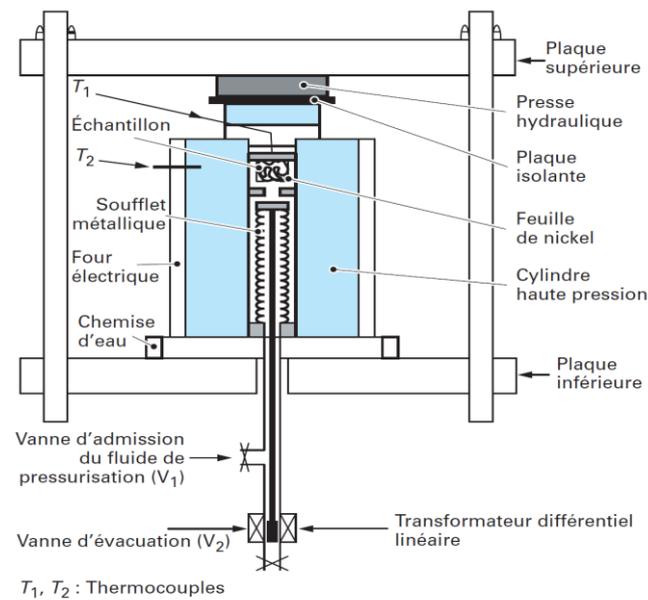


Figure III- 5 Schéma de principe d'un appareil PvT à chambre de mercure [24]

I.4. Conductivité thermique

Il existe plusieurs méthodes pour mesurer la conductivité thermique d'un matériau. Le principe de mesure consiste à exciter thermiquement un matériau par une source de chaleur. La réponse thermique est alors mesurée par des thermocouples, fluxmètre ou par technique radiative, et elle est ensuite traitée pour obtenir la valeur de la conductivité thermique, soit par une expression analytique, soit estimée à l'aide d'une méthode inverse. Dans le tenseur de conductivité thermique dans le repère principal (O_{xyz}), nous distinguerons les conductivités planes λ_{xx} et λ_{yy} de la conductivité thermique transverse λ_{zz} :

$$\begin{bmatrix} \lambda_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_{zz} \end{bmatrix} \quad \text{Eq.III-22}$$

I.4.1. Méthode en régime stationnaire

La méthode de la plaque chaude gardée est largement répandue et son principe est basé sur une analyse unidirectionnelle de la loi de Fourier en régime stationnaire [25]. La Figure III- 6 schématise un banc de mesure avec cette méthode. Un gradient de température est créé dans un échantillon d'épaisseur « e » à l'aide de deux plaques réglées à des températures différentes. Une garde thermique réalisée généralement dans le même matériau que l'échantillon pour limiter les pertes latérales. Une boucle de régulation est utilisée pour ajuster la tension aux bornes d'une chaufferette (en beige sur la figure) pour avoir $T_1=T_2$. Dans ces conditions, tout le flux dissipé par effet Joule dans la chaufferette est transféré par conduction dans l'échantillon ($\varphi = U.I$).

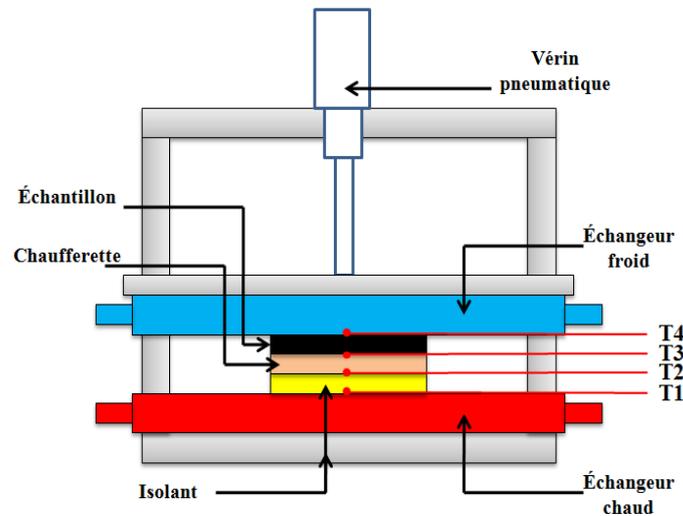


Figure III- 6 Schéma de principe de la plaque chaude gardée

La conductivité thermique (état solide) est alors calculée à partir de l'équation suivante :

$$\lambda = \frac{\varphi e}{S} (T_3 - T_4) \quad \text{Eq.III-23}$$

Où e et S sont respectivement l'épaisseur et la surface de l'échantillon, et φ (W/m^2) le flux thermique transféré. Cette méthode peut être utilisée pour une large gamme de température. Il est également possible de mesurer la conductivité thermique plane d'échantillons à partir de cette méthode, en découpant et en assemblant ceux-ci afin que les fibres se trouvent dans la direction verticale (Figure III- 7).

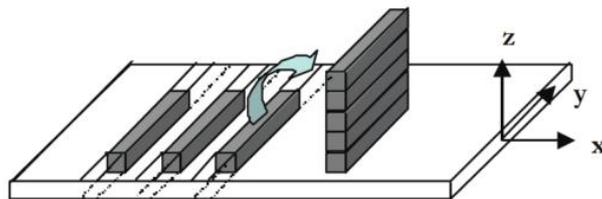


Figure III- 7 Découpe des échantillons pour la mesure de la conductivité thermique dans la direction x

Il faut noter également que cette méthode ne peut s'appliquer qu'aux matériaux relativement isolants. Il faut en effet que les résistances thermiques de contacts (RTC) entre l'échantillon et la chaufferette, d'une part, et l'échangeur froid, d'autre part, soient négligeables devant la résistance à la conduction de l'échantillon (e/λ) pour pouvoir négliger les chutes de température due aux RTC.

I.4.2. Méthodes en régime transitoire

Pour ce type de méthodes, les mesures sont effectuées en fonction du temps et permettent la détermination de la diffusivité thermique soit la conductivité en régime asymptotique, éventuellement en fonction de la température. La plupart de ces méthodes associent λ ρ et C_p . Il faut donc connaître les évolutions de ρ et C_p pour déterminer celle de λ .

➤ Méthode Flash :

Cette méthode permet de déterminer la conductivité thermique d'un échantillon à partir de la mesure de sa diffusivité thermique. Une impulsion thermique de type Dirac est générée sur la face avant d'un échantillon, tandis que l'évolution de la température de la face arrière est mesurée par un capteur thermique tel qu'un détecteur infra-rouge (Figure III- 8). En général, quel que soit le matériau, l'incertitude globale de mesure de la diffusivité thermique est comprise entre 3 % et 6 % en fonction de la température[26].

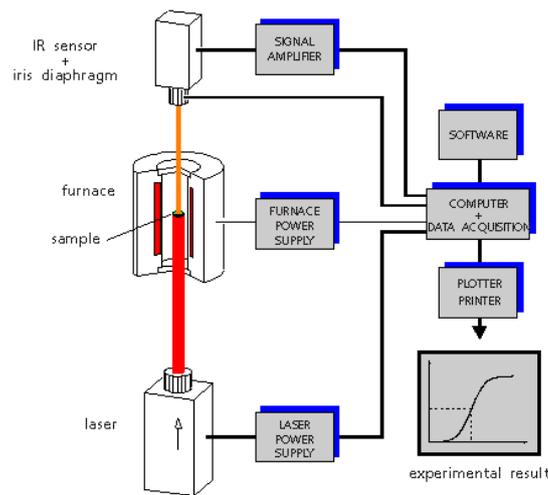


Figure III- 8 Principe de la mesure de la conductivité thermique par méthode Flash

La vitesse de propagation de la chaleur à travers l'échantillon est ensuite reliée à la diffusivité du matériau et à des paramètres géométriques. En négligeant les pertes thermiques et en supposant un pulse de type Dirac, la température à la profondeur z d'un échantillon d'épaisseur « e » est donnée par l'équation suivante :

$$T(z, t) = \frac{\varphi}{e\rho c_p} \left(1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos\left(\frac{n\pi}{z}\right) \exp\left(\frac{-n^2\pi^2 a_z t}{e^2}\right) \right) \quad \text{Eq.III-24}$$

Où φ est le flux de chaleur incident. Cette méthode a été citée pour la première fois par W. J. Parker et al [27]. Le modèle de Parker permet de déterminer la diffusivité thermique d'un échantillon d'épaisseur « e » à partir de la mesure du temps de demi-montée en température sur

la face arrière mais sans prise en compte des pertes thermiques. En se limitant au premier terme de la série on obtient :

$$\alpha = 0.139 \frac{e^2}{\tau_{1/2}} \quad \text{Eq.III-25}$$

Donaldson [28] a par la suite développé un modèle qui permet d'estimer simultanément la diffusivité transverse et radiale. Dans ce cas particulier, l'excitation sur la face avant est hétérogène et vise à créer un gradient dans le plan de l'échantillon.

➤ Méthode du fil chaud

La méthode du fil chaud consiste à dissiper un flux électrique radial à travers un fil résistif de faible diamètre préalablement inséré entre deux couches d'un même matériau homogène. La réponse thermique du matériau peut être mesurée par des micro-thermocouples placés au sein-même du matériau, à différentes positions, ou par la réponse en température du fil chaud lui-même. La variation de température du fil chauffant est relevée soit par un thermocouple directement soudé sur celui-ci, soit par un thermocouple placé au plus près de ce dernier.

L'échantillon, initialement isotherme, est soumis à un échelon de flux Q , délivré par effet Joule par le fil résistif. Si le fil est supposé infiniment long et de rayon négligeable, le transfert est radial et la conductivité thermique peut être identifiée à partir de l'évolution de la température en un point donné. La méthode classique consiste à ne considérer que les temps longs (régime asymptotique).

Pour l'estimation de la conductivité thermique, en se plaçant dans le cas d'un transfert radial dans un milieu semi infini, ceci permet aux temps longs d'approcher la température $T_1(t)$ du fil de longueur L par :

$$T_1(t) \approx \frac{Q}{4\pi\lambda L} \ln(t) + Cte \quad \text{Eq.III-26}$$

Ainsi, l'identification de la pente α de la partie linéaire du thermogramme $T_1(\ln(t))$ à l'équation (Eq.III-26) conduit à une estimation de la conductivité thermique telle que :

$$\lambda = \frac{Q}{4\pi L\alpha} \quad \text{Eq.III-27}$$

Dans la pratique, l'estimation ne peut se faire que si la partie linéaire du thermogramme est significative. En effet, celle-ci peut être réduite d'une part par la zone aux temps courts pendant laquelle l'inertie du fil jouent un rôle (jusqu'à t_i) et d'autre part par l'hypothèse du milieu semi-infini qui n'est plus valable aux temps très longs (après t_f), comme indiqué sur la Figure III- 9.

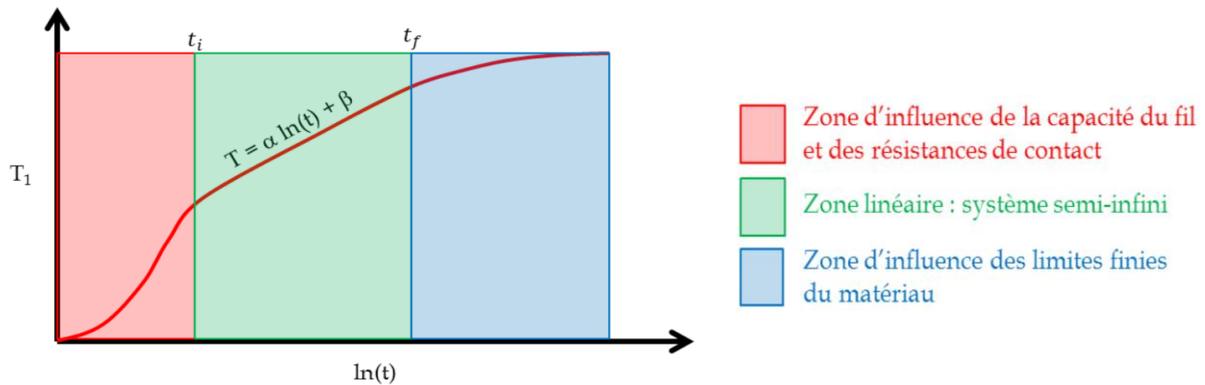


Figure III- 9 Illustration des limites de la zone linéaire de la température du fil chaud [29]

Cependant, ce modèle étant basé sur l'hypothèse des milieux infinis, il faut s'assurer que les temps choisis pour l'identification ne soient pas trop longs pour que les effets de bord ne se fassent pas ressentir. Le modèle peut être amélioré pour tenir compte de l'inertie de la sonde et des RTC.

Des variantes de cette méthode ont également été mises au point pour s'adapter aux cas des matériaux orthotropes. Jarny [30] par exemple a développé une méthode inverse capable d'estimer les deux conductivités dans les directions perpendiculaires au fil, ainsi que le terme capacitif « C_p ». Dans cette configuration, de nombreux micro-thermocouples sont insérés entre les échantillons à caractériser et placés dans les deux directions orthogonales au fil. Néanmoins, cette méthode est peu utilisée car très coûteuse en temps, en raison du nombre de thermocouples à placer avec précision dans l'échantillon.

Il existe une multitude d'autres méthodes de caractérisation de la conductivité thermique. Par exemple les sondes à choc, leur principe est très similaire de celui du fil chaud, cette méthode est également applicable sur les liquides (faible flux pour éviter la convection naturelle). La conductivité thermique peut également être mesurée par la sonde Gustafsson [31], également appelée Hot Disk. Le principe est identique au fil chaud Il s'agit de sondes circulaires constituées d'un fil de Nickel disposé en spirale. L'ensemble est mis dans une enveloppe de Kapton et associés à une centrale d'acquisition capable de mesurer les résistances électriques avec une très grande précision (Figure III- 10).

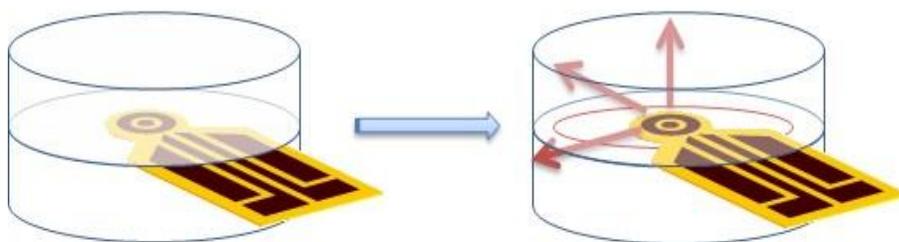


Figure III- 10 Schéma de principe des sondes de Gustafson [31]

Le principe de base du système est de fournir au matériau à caractériser une puissance constante pendant un temps défini via la sonde afin de générer une augmentation de température de quelques degrés. La sonde est aussi utilisée pour mesurer l'élévation de température. La sonde est ainsi une source de chaleur et un capteur de température. L'analyse des enregistrements conduit à l'estimation de la conductivité thermique plane (pour un matériau isotrope dans le plan), transverse pour différents niveaux de température. On peut également utiliser ces sondes pour identifier simultanément la capacité thermique du matériau. Les limitations sont identiques à celles du fil chaud, notamment l'obtention précise des paramètres ajustables (RTC, inertie, ...)

Il existe également la méthode de la chaufferette instrumentée, développée par Thomas et al. [32]. Cette méthode permet également d'estimer le tenseur de conductivité effective et la capacité calorifique des composites. Elle dérive du principe de la sonde de Gustafsson, et emploie une chaufferette instrumentée de plusieurs thermocouples sur laquelle plusieurs zones de chauffage peuvent être activées ensemble ou séparément selon la configuration désirée et l'estimation souhaitée.

➤ Méthode en DSC

Il existe actuellement de nombreux appareils DSC spécialement conçus pour la détermination de la conductivité thermique. Par exemple la méthode de détermination de la conductivité thermique de solides, proposée par Hakvoort et Van Reijen [33], ou bien, la méthode utilisant la fusion de métaux a été récemment reprise pour déterminer les propriétés des matériaux composites [34][35]. L'avantage de la DSC consiste en ce que le même appareil permet de mesurer également la capacité calorifique et donc de déterminer la diffusivité thermique ($\lambda/(\rho c_p)$) d'un matériau.

Les auteurs supposent que dans des conditions stationnaires, le flux de chaleur ϕ traversant un corps ayant une résistance thermique, R_s , est proportionnel à la différence de température ΔT imposé.

$$\phi = \frac{1}{R_s} \Delta T \quad \text{Eq.III-28}$$

La résistance thermique, R_s , du matériau est définie par sa conductivité thermique et par sa géométrie.

$$R_s = \frac{h}{\lambda A} \quad \text{Eq.III-29}$$

Où λ est la conductivité thermique, A la section du corps et h sa hauteur

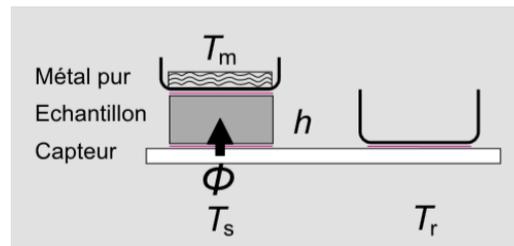


Figure III- 11 Représentation schématique du dispositif expérimental en DSC [36]

La Figure III- 11 montre le dispositif employé pour déterminer la conductivité thermique d'un matériau à l'aide de la DSC. Enfin, λ peut être déterminée à partir d'une seule courbe de fusion

$$\lambda = \frac{\phi h}{\Delta T A} \quad \text{Eq.III-30}$$

Où, ΔT est alors la différence entre la température T_s à un instant t et le point de fusion (ou la température du début de la fusion, T_{onset}) du métal. Le flux de chaleur correspondant, est la différence entre le flux de chaleur au même instant t et le flux de chaleur au début de la fusion. Les échantillons doivent être choisis sous forme de film ou de plaques, dans lesquels des cylindres d'une hauteur de 0,5 à 1,5 mm sont découpés.

Il faut toutefois que le flux de chaleur du capteur vers le métal pur ne dépend pas seulement de la résistance de l'échantillon mais aussi des RTC capteur-échantillon (R_1) et échantillon-métal (R_2). L'équation (Eq.III-28) doit donc être corrigée de la manière suivante :

$$\phi = \frac{(T_s - T_m)}{R_1 + R_s + R_2} \quad \text{Eq.III-31}$$

Les résistances entre l'échantillon et le bloc calorimétrique sont plus élevées que la résistance de l'échantillon, de plus les fuites latérales rendent les transferts de chaleur dans l'échantillon non 1D, et cette méthode donne dans la pratique des résultats à examiner avec précaution.

II. Mesure des propriétés thermophysiques de résines PA 66 et de composites à matrice PA 66

Dans ce chapitre, nous nous intéressons aux mesures des propriétés thermophysiques des PA 66 D et F. Ces deux versions du PA 66 sont respectivement la première et la dernière version (faible viscosité) développées par Solvay pour répondre aux contraintes d'élaboration des composites thermoplastiques par le procédé RTM. Le choix de ce polymère se base sur sa faible viscosité, sa bonne mouillabilité et une meilleure stabilité thermique à l'état fondu (à 290 °C). Dans un premier temps, les propriétés thermophysiques du PA 66 (D) ont été étudiées afin de résoudre numériquement le problème de transfert de chaleur couplé à la cristallisation. La validité de ce modèle sera discutée dans la suite de ce chapitre. Ensuite, les résultats numériques seront comparés avec des mesures expérimentales afin de valider le modèle numérique ainsi

que les méthodes que nous avons utilisées pour la caractérisation des propriétés thermophysiques. Enfin, le PA 66 (F) sera utilisé pour l'élaboration des composites par le procédé RTM parce que sa stabilité thermique et sa mouillabilité sont plus adaptées au procédé.

II.1. Mesure de la conductivité thermique

La conductivité thermique transverse du PA 66 est estimée à l'état solide à partir des mesures en plaque chaude gardée [25]. Les mesures sont effectuées en régime stationnaire dans une plage de température entre 30-145 °C. Deux échantillons sont préparés ; le premier est constitué de polymère pur et le deuxième contient environ 50 %vol de taux de fibres longues unidirectionnelles. La pièce en composite a été élaborée au laboratoire à partir de plis de fibres de verre pré-imprégnés fournis par Solvay. L'échantillon est une plaque dont l'épaisseur est faible devant ses autres dimensions (Figure III- 12). Pour plus de précisions sur les mesures, nous avons appliqué une couche de graisse afin d'assurer un bon contact thermique entre l'échantillon et les plateaux du dispositif.

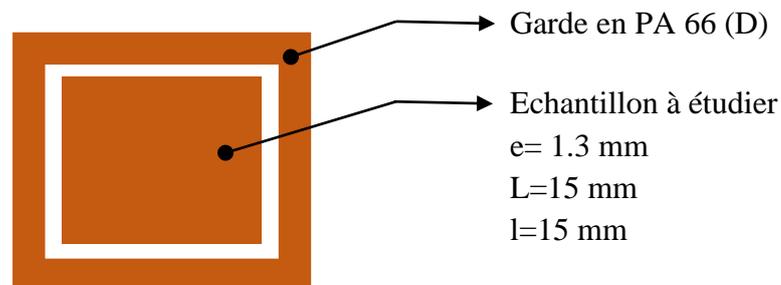


Figure III- 12 Schéma représentatif de l'échantillon pour les essais en plaque chaude gardée

La conductivité thermique transverse dans le cas des composites unidirectionnels peut être décrite par analogie avec le courant électrique. Tandis que la conductivité thermique plane suit un modèle de résistances en parallèle, la conductivité transverse peut être approchée par un modèle en série [37], dans lequel l'inverse de la conductivité équivalente est égale à la somme des inverses des conductivités des composants, pondérés par leurs fractions volumiques respectives.

$$\frac{1}{\lambda_{\text{équivalente}}} = \frac{1-f}{\lambda_m} + \frac{f}{\lambda_f} \quad \text{Eq.III-32}$$

Les mesures de la conductivité thermique transverse pour l'échantillon en composite ont été comparées avec celles obtenues à partir du modèle de Maxwell [38] défini par l'équation Eq.III-33. Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes :

- les inclusions sont des disques homogènes d'un diamètre unique
- la répartition des inclusions est aléatoire
- les interactions entre les inclusions ne sont pas prises en compte
- la matrice est homogène et isotrope

$$\lambda_{Maxwell} = \lambda_m \frac{\lambda_f + 2.\lambda_m + 2.f.(\lambda_f - \lambda_m)}{\lambda_f + 2.\lambda_m - f.(\lambda_f - \lambda_m)} \quad \text{Eq.III-33}$$

où λ_m est la conductivité thermique de la matrice, λ_f est celle des fibres de verre et f représente le taux volumique de fibre. La conductivité des fibres de verre est fixée à 1 W/(m.K) selon les valeurs utilisées dans la littérature [39]. Les valeurs de λ_m et f ont été estimées expérimentalement.

La Figure III- 13 montre l'évolution de la conductivité thermique transverse du PA 66 (D) pur à partir des mesures en plaque chaude gardée. Les résultats obtenus montrent que la conductivité thermique diminue légèrement avec l'augmentation de la température. Ce résultat peut surprendre mais il peut être attendu lorsque la température s'approche de la température de transition vitreuse.

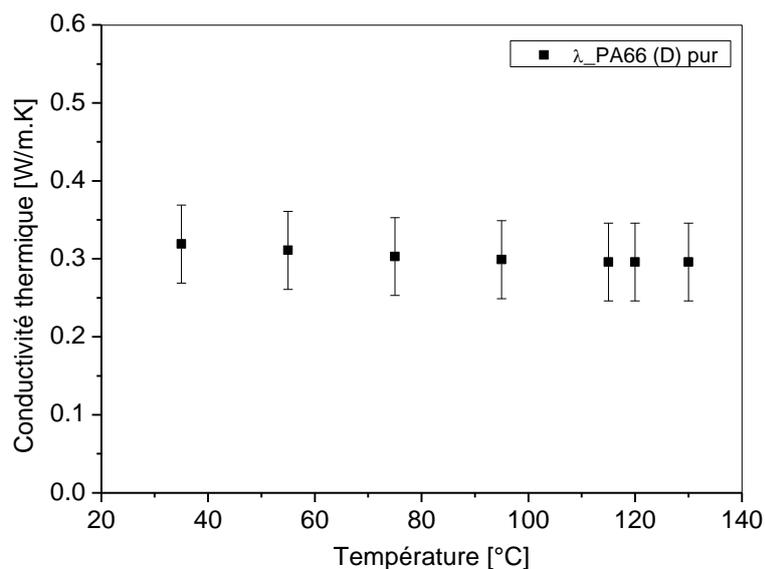


Figure III- 13 Evolution de la conductivité thermique du PA 66 (D) sans charges

La Figure III- 14 présente l'évolution de la conductivité thermique du renfort sec à 50 %vol de taux de fibre. La conductivité thermique transverse du renfort sec évolue linéairement sur l'intervalle considéré en supposant que les effets de convection en milieu poreux sur la plaque chaude gardée sont négligeables.

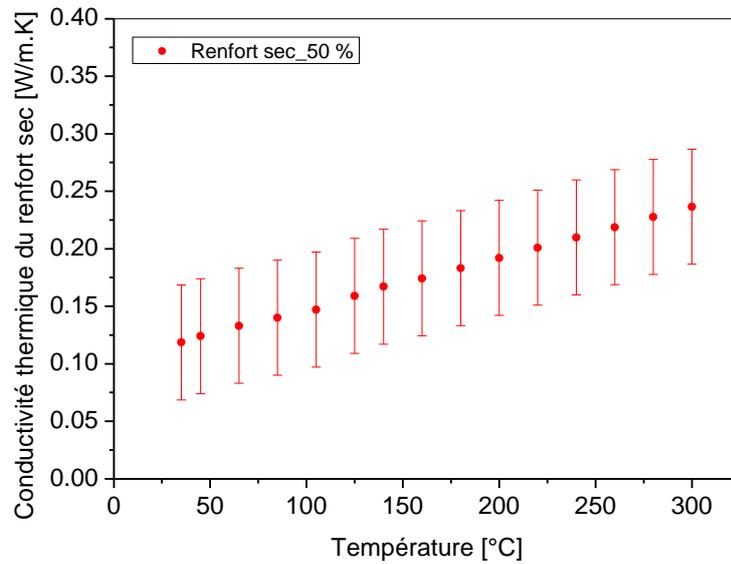


Figure III- 14 Evolution de la conductivité du renfort sec en fonction de la température

Avec un taux de fibre de 50%, la conductivité thermique du composite atteint 0,55 W/(m.K) (Figure III- 15). En comparaison avec les résultats obtenus pour le renfort sec, ceci est dû au remplacement de l'air très faiblement conducteur (0,023 W/(m.K) à la température ambiante par le polymère thermoplastique dont la conductivité est bien meilleure. Nous constatons aussi que la conductivité thermique du composite obtenue par le modèle de Maxwell est très proche de celle mesurée par la plaque chaude.

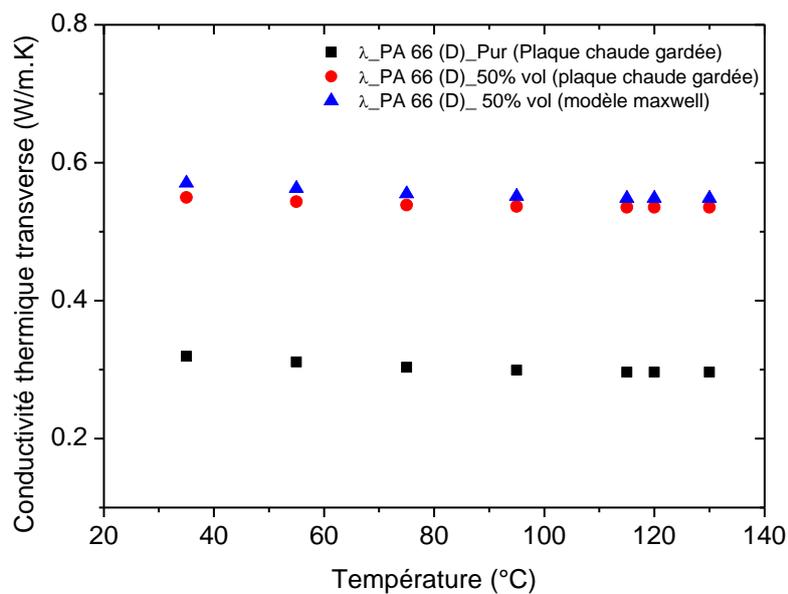


Figure III- 15 Evolution de la conductivité thermique du PA 66 (D) pur et chargé à 50 % de fibre de verre en fonction de la température

II.2. Mesure de la chaleur spécifique

La DSC TA Q200 a déjà été décrite dans la chapitre II. Les échantillons, d'une masse d'environ 7 mg, sont prélevés à partir de granulés, puis disposés dans les capsules DSC. Le C_p est estimé durant la phase de chauffe parce que la DSC utilisée a été calibrée en chauffage avec l'indium. Pour limiter le gradient de température dans l'échantillon durant les mesures, nous avons appliqué un cycle thermique particulier (Figure III- 16). Les échantillons sont chauffés de 20 à 300 °C à une vitesse de 3 °C/min. Durant le chauffage plusieurs isothermes de 2 min sont effectuées tous les 40 °C. La chaleur spécifique est estimée selon l'équation (Eq.III-11) en différenciant la phase liquide de la phase solide (Figure III- 17). Elle n'est cependant pas identifiée sur la partie du thermogramme associée à la fusion du polymère.

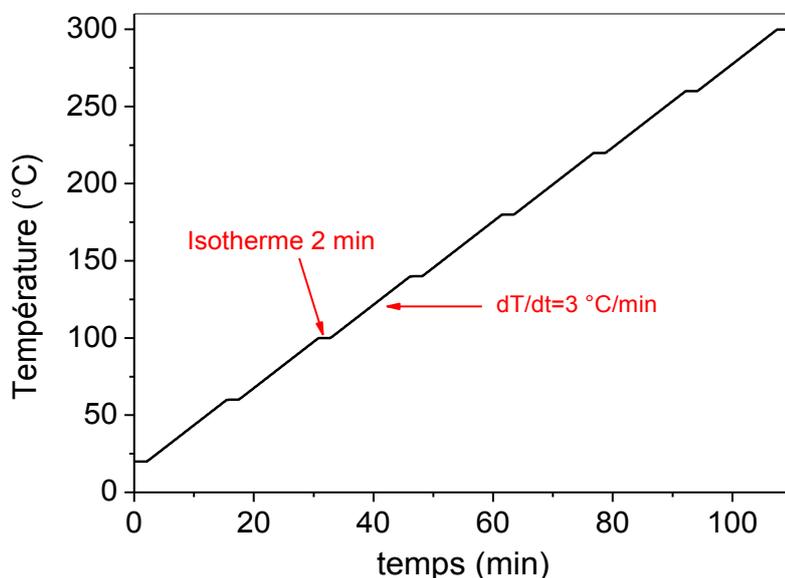


Figure III- 16 Cycle thermique appliqué en DSC pour estimer la chaleur spécifique

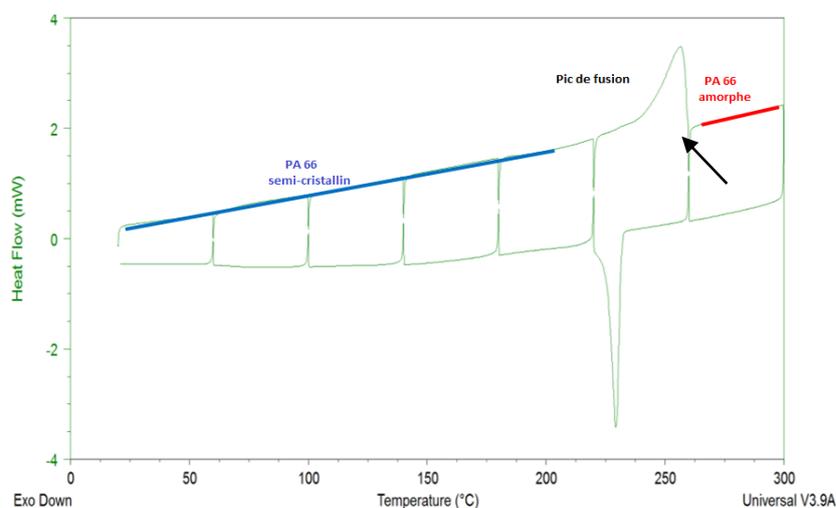


Figure III- 17 Thermogramme type obtenu en DSC pour l'estimation de la chaleur spécifique

La Figure III- 18 montre l'évolution de la capacité thermique massique des PA 66 (D, F) en fonction de la température. Nous constatons que les résultats obtenus pour ces deux PA 66 sont presque identiques. On retrouve également l'augmentation de la capacité thermique avec la température. Nous considérons une évolution linéaire de la chaleur spécifique en fonction de la température. Les équations sont présentées dans le Tableau III-1.

Tableau III- 1 Evolution de la chaleur spécifique en fonction de la température pour les PA 66 (D) et (F) - T en °C

PA 66	$C_{p\text{-Amorphe}}$ (J/g.K)	$C_{p\text{-Semi-cristallin}}$ (J/g.K)
(D)	$0.0068T+1.057$	$0.0068T+1.648$
(F)	$0.0068T+1.007$	$0.0078T+1.509$

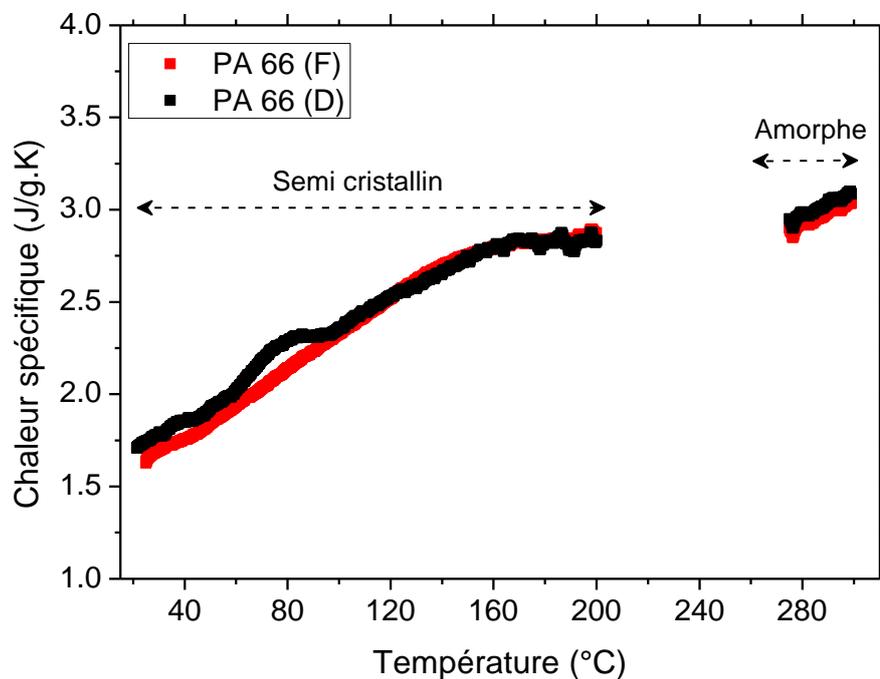


Figure III- 18 Evolution de la capacité thermique massique (amorphe/semi-cristallin) des PA 66 (D) et (F) en fonction de la température

II.3. Mesure du volume spécifique

Le volume spécifique des PA 66 (D et F) a été mesuré par le dispositif PvT-xT [8] (Figure III-19). Les échantillons sont préparés à partir des granulés et ont une masse d'environ 680 mg. Durant les mesures, la variation du volume spécifique est enregistrée à l'aide d'un capteur de déplacement type LVDT avec une précision de 1 µm. Le refroidissement du dispositif est assuré par quatre circuits d'eau refroidie à 15 °C. Le chauffage est assuré par un système d'induction. Cet équipement permet d'être proche des conditions des procédés industriels tant en terme de niveau de température qu'en terme de vitesse de refroidissement si on le souhaite. La régulation est assurée par un PID contrôlant la température au plus près de la cavité moulante.

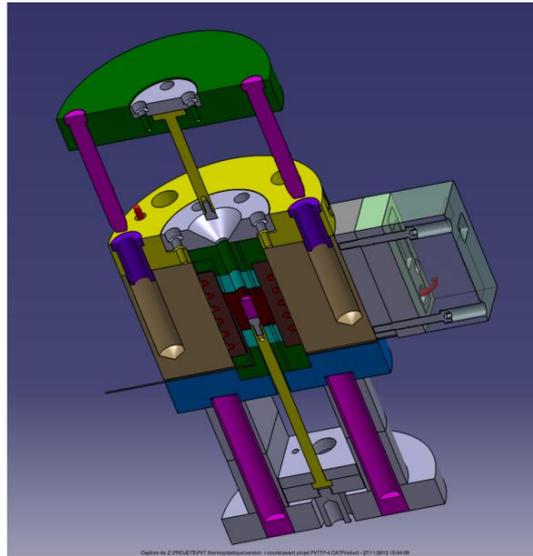


Figure III- 19 Schéma du PvT-xT [19,40]

Les granulés de polymère PA 66 sont préalablement étuvés durant 8 h dans un four sous vide pour maîtriser leur hygrométrie initiale. Ils sont introduits dans la cavité moulante entre deux joints. Ces disques en PTFE, pour les températures inférieures à 320 °C, permettent de suivre la déformation du polymère, de minimiser les fuites de matière et de limiter les pertes thermiques par les pistons métalliques. Dans un premier temps, les granulés subissent un cycle thermique pour former l'échantillon à étudier (Figure III- 20). Ils sont chauffés à 300 °C à une vitesse de 100 K/s. La température est maintenue à 300 °C durant quelques minutes. Ensuite, ils sont refroidis à 100 K/s jusqu'à la température ambiante. Pour les cycles servant aux mesures, la vitesse de refroidissement a été fixée à 2 K/min pour tenter d'approcher l'uniformité en température dans l'échantillon [19]. Ces mesures ont été réalisées à plusieurs pressions 20, 30 et 40 MPa. Précisons également que chaque expérience a été effectuée avec un nouvel échantillon pour éviter une possible dégradation du polymère due à plusieurs fusions successives.



Figure III- 20 Echantillon de PA 66 préparé par le PvT-xT

Durant les cycles thermiques, la dilatation thermique de l'appareillage doit être prise en compte dans l'analyse des mesures. Pour cela une ligne de base est réalisée pour soustraire l'influence

des dilatations du moule et des joints à la mesure en prenant soin d'appliquer le même cycle thermique. En remplacement du polymère étudié, cette ligne de base est réalisée avec un échantillon de céramique dont les propriétés sont connues et avec les mêmes joints que ceux utilisés pour le polymère. Le volume du polymère est alors déduit par les équations suivantes :

$$V_{\text{polymère}} = V_{\text{polymère+joints+moule}} - V_{\text{céramique+joints+moule}} + V_{\text{céramique,théorique}} \quad \text{Eq.III-34}$$

et

$$V_{\text{céramique,théorique}}(T) = h_0(1 + \text{CTE}_{\text{céramique}} \Delta T)\pi R^2 \quad \text{Eq.III-35}$$

Les Figure III- 21 et Figure III- 22 présentent l'évolution du volume spécifique des polymères PA 66 (D) et (F) pour plusieurs pressions. Nous remarquons que le volume spécifique diminue avec l'augmentation de la pression en raison de la compressibilité du polymère étudié. Nous constatons aussi que la température de début de cristallisation augmente avec la pression. Ceci a déjà été observé notamment par Fulchiron [41]. Ce dernier propose d'ailleurs de décrire la variation de la température de fusion thermodynamique avec la pression par un polynôme d'ordre 2, dont les coefficients sont estimés à partir de l'évolution des onsets de cristallisation. A basse température 80-90 °C, nous pouvons observer un changement de pente du volume spécifique qui est associé à la transition vitreuse. Dans le chapitre II, le phénomène de transition vitreuse pour ce polymère a été observé, en DSC Flash, à environ 60-70 °C (Figure II-28). Cette différence de température peut s'expliquer par la différence de pression appliquée ou encore à une différence possible du taux d'humidité dans les échantillons. Entre 145-155 °C, nous observons un autre changement de pente. Ceci peut être la conséquence d'une transition solide-solide connu dans les PA 66 et appelée transition de Brill. Ce phénomène a été discuté la première fois dans le cas d'un PA 66 en 1942 par R. Brill [42] et observé par Won et al. [43] dans la même plage de température autour de 155 °C. Lors d'un cycle thermique les cristaux changent de structure cristalline. Ainsi, durant le chauffage la phase triclinique (nommé α) se transforme en une structure pseudo-hexagonale (nommé phase α'). Durant le refroidissement, la transformation allotropique est inversée.

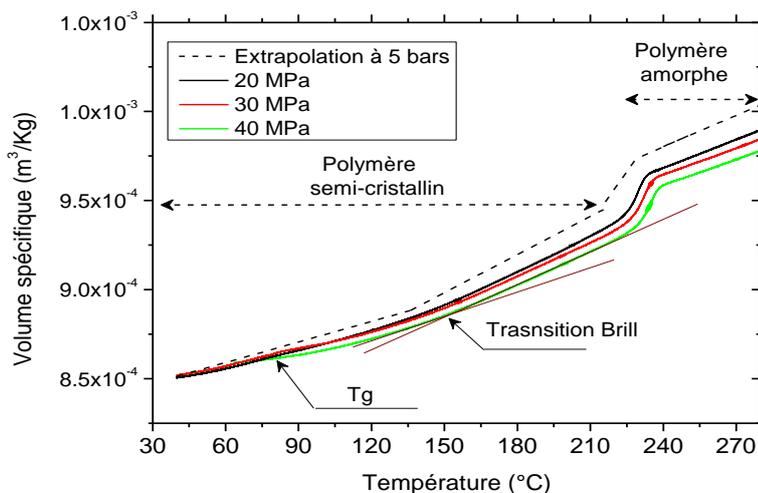


Figure III- 21 Evolution du volume spécifique du PA 66 (D) mesuré par le PvT-xT

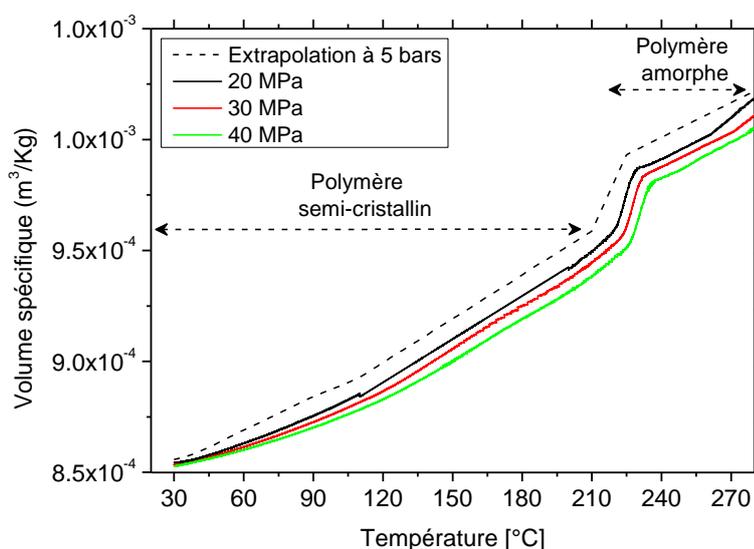


Figure III- 22 Evolution du volume spécifique du PA 66 (F) mesuré par le PvT-xT

Le tableau ci-dessous présente l'évolution du volume spécifique en fonction la température sous forme d'équations pour une pression à 5 bars. Ce résultat est obtenu par extrapolation des données en utilisant le modèle IKV présenté précédemment.

Tableau III- 2 Evolution du volume spécifique en fonction de la température pour les PA 66 (D) et PA 66 (F) à 5 bars

PA 66	Amorphe [280-230 °C] (m³/kg)	Semi-cristallin [230-130 °C] (m³/kg)	Semi-cristallin [110-30 °C] (m³/kg)
PA 66 (D)	$5.8 \cdot 10^{-7} \times T + 8.41 \cdot 10^{-4}$	$6.6 \cdot 10^{-7} \times T + 7.94 \cdot 10^{-4}$	$3.8 \cdot 10^{-7} \times T + 8.36 \cdot 10^{-4}$
PA 66 (F)	$5.2 \cdot 10^{-7} \times T + 8.76 \cdot 10^{-4}$	$6.57 \cdot 10^{-7} \times T + 8.20 \cdot 10^{-4}$	$3.85 \cdot 10^{-7} \times T + 8.36 \cdot 10^{-4}$

La Figure III- 23 présente l'évolution des retraits thermiques transversaux (suivant l'axe z) pour les deux grades de PA 66 (D) et (F) entre leur température de fusion (290 °C) et la température ambiante. Les retraits thermiques diminuent légèrement avec l'augmentation de la pression en raison de la compressibilité des polymères. Les retraits thermiques du PA 66 (F) et du PA66 (D) à 5 bars sont estimés, respectivement, à 16,5 et 16 %. Ces valeurs sont loin d'être négligeables et vont donc avoir un impact sur le développement de contraintes résiduelles qui peuvent conduire à la fissuration de la matrice. La Figure III- 24 présente l'évolution des retraits due à la cristallisation pour les deux grades de PA 66 (D) et (F) en fonction de la pression. Nous constatons cette fois que les retraits dus à la cristallisation ne représentent qu'environ 4 % des retraits thermiques volumiques globaux. Ceci permettra de confirmer que le retrait thermique est majoritaire lors de la mise en forme des polymères thermoplastiques.

Le coefficient de dilatation thermique volumique a été déterminé à partir de l'équation ci-dessous.

$$\beta = \frac{\Delta V}{V_0 \Delta T} \quad \text{Eq.III-36}$$

Où V_0 est le volume initial et β est le coefficient de dilatation volumique global. La Figure III- 25 montre l'évolution du coefficient de dilatation thermique du PA 66 (D, F) en fonction de la pression. Nous constatons que le β diminue avec l'augmentation de la pression. Le coefficient de dilatation thermique est estimé à environ $7.6 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ pour une pression de 5 bars.

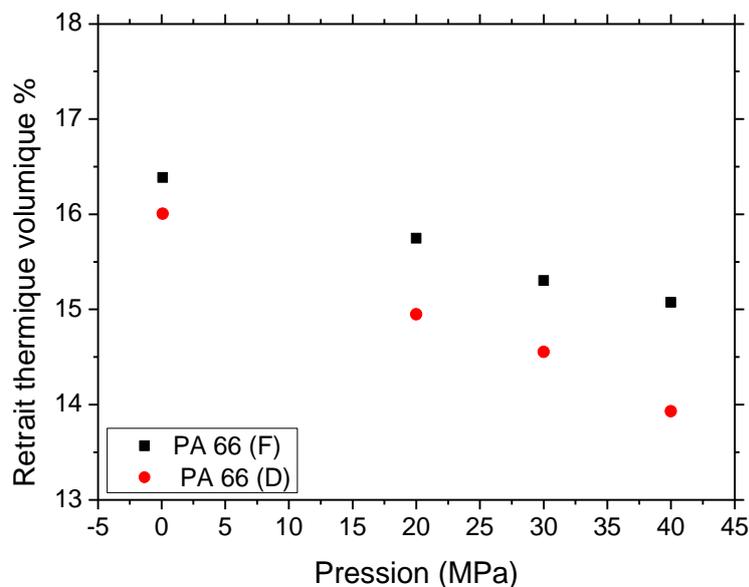


Figure III- 23 Evolution des retraits dimensionnels volumiques des PA 66 (D,F) en fonction de la pression

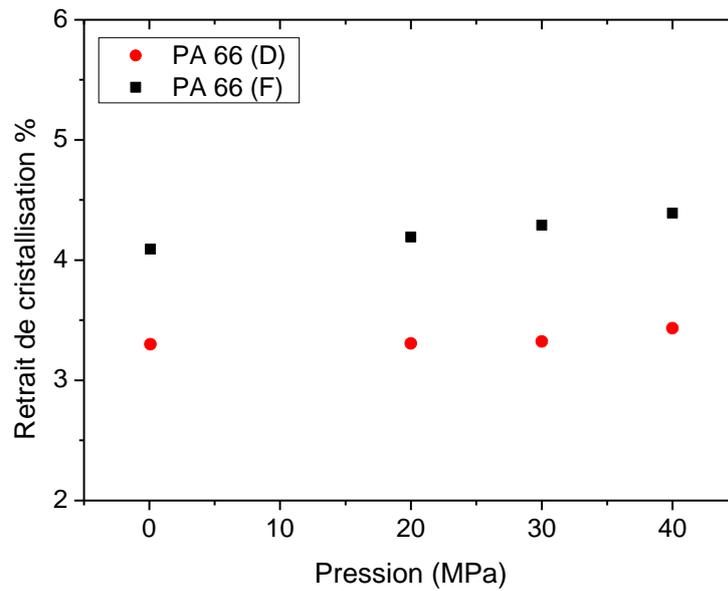


Figure III- 24 Evolution des retraits de cristallisation des PA 66 (D,F) en fonction de la pression

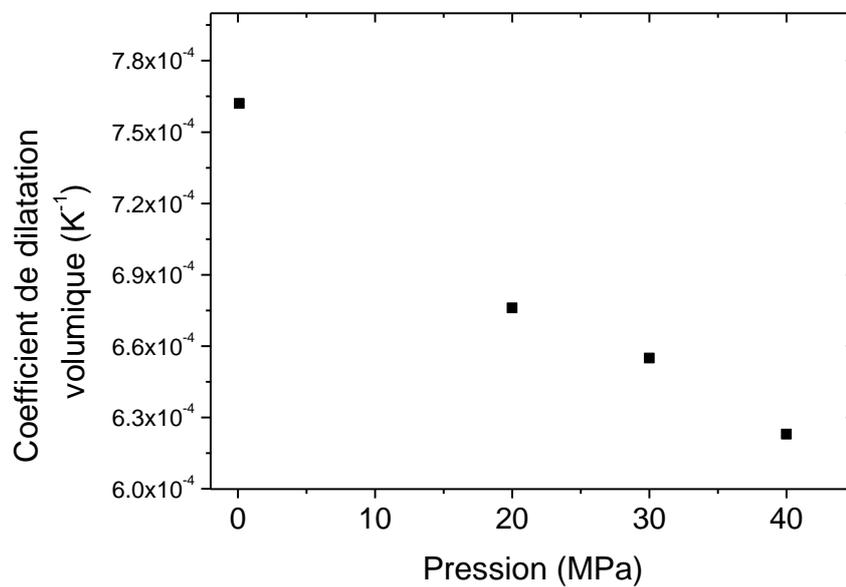


Figure III- 25 Evolution du coefficient de dilatation thermique en fonction de la pression pour le PA 66 (F)

Les évolutions de la chaleur spécifique et du volume spécifique dans le cas d'un composite peuvent être calculées en appliquant la loi de mélange définie par les deux équations suivantes :

$$C_{pc_composite}(\alpha, T) = \left(\alpha \cdot C_{pc_semi-cristallin}(T) + (1-\alpha) \cdot C_{pc_amorphe}(T) \right) \cdot (1-f) + C_{pc_verre}(T) \cdot f \quad \text{Eq.III-37}$$

$$v_{composite}(\alpha, T) = \left(\alpha \cdot v_{semi-cristallin}(T) + (1-\alpha) \cdot v_{amorphe}(T) \right) \cdot (1-f) + v_{verre}(T) \cdot f \quad \text{Eq.III-38}$$

Avec $c_{p-verre}(T) = 1.24T + 781,41$ (J/Kg.K), avec T en degré Celsius, et le volume spécifique est fixé et égal à $3.95 \cdot 10^{-4}$ (m³/Kg) [2]. Par ailleurs, la conductivité thermique sera fixée à 0.55 W/m.K.

III. Etude des transferts de chaleur lors de l'élaboration d'une pièce composite

Dans cette partie, nous présentons la résolution du couplage entre les transferts de chaleur et la cristallisation lors de la mise en forme des pièces composites. Les propriétés thermophysiques et la cinétique de cristallisation identifiées précédemment vont alimenter le logiciel de simulation par éléments finis (Comsol Multiphysics®) pour décrire finement le couplage. Les résultats obtenus seront comparés avec des mesures expérimentales afin de valider le modèle numérique.

III.1. Modèle numérique

Dans un premier temps, nous considérons une plaque composite à base de PA 66 (D) renforcée de fibres de verre continues à 50% en volume. Les propriétés thermophysiques varient en fonction de deux paramètres, la cristallinité relative $\alpha(x,t)$ et la température $T(x,t)$.

Selon la littérature les fibres peuvent jouer un rôle d'agent nucléant, et donc peuvent générer de la transcrystallinité à l'interface matrice/fibre [34-36]. Ce phénomène va alors accélérer la cinétique de cristallisation. Dans le cas présent, nous avons montré dans le chapitre II que la transcrystallinité est absente dans un milieu confiné lors de nos essais en DSC (Figure II-40). Pour cette raison, nous supposons que la cinétique de cristallisation ne sera pas influencée non plus par la présence des fibres de verre. Le couplage thermocinétique est modélisé à partir des équations suivantes, dans le cas de transfert thermique unidimensionnel :

➤ L'équation de chaleur

$$\rho(T(x,t), \alpha(x,t)) C_p(T(x,t), \alpha(x,t)) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda(T(x,t), \alpha(x,t)) \frac{\partial T}{\partial x} \right) + Q(T(x,t), \alpha(x,t)), \forall x \in]0, e[, \forall t > 0 \quad \text{Eq.III-39}$$

où Q est un terme source qui dépend de la cinétique de cristallisation.

$$Q(T, \alpha) = \rho(T(x,t), \alpha(x,t)) \cdot (1-f) \cdot \Delta H \cdot \frac{\partial \alpha(x,t)}{\partial t}, \forall x \in [0, e], \forall t > 0 \quad \text{Eq.III-40}$$

➤ **Les conditions initiales sur les deux champs**

$$\begin{aligned} \text{à } t = 0: \quad T(x,0) = T_{ini} = 300^{\circ}\text{C} \quad \forall x \in [0, e] \\ \alpha(x,0) = 0 \quad \forall x \in [0, e] \end{aligned} \quad \text{Eq.III-41}$$

➤ **Les conditions aux limites**

$$\begin{aligned} \text{en } x = 0: \quad T(0,t) = T_{p1}(t) \quad \forall t > 0 \\ \text{en } x = e: \quad T(e,t) = T_{p2}(t) \quad \forall t > 0 \end{aligned} \quad \text{Eq.III-42}$$

Dans ces expressions, ΔH représente l'enthalpie de cristallisation estimée à 40 (J/g), ρ est la masse volumique du polymère, f est le taux massique de fibres dans le composite, T_{ini} est la température initiale, T_{p1} et T_{p2} sont les température imposées aux parois (Figure III- 36) et $\frac{\partial \alpha(x,t)}{\partial t}$ représente la vitesse de cristallisation. Il faut noter que suite à l'utilisation de la théorie d'Avrami, la cristallisation secondaire n'est pas prise en compte lors de la modélisation. Le coefficient de Nakamura K_{Nak} est estimé à partir du coefficient d'Avrami présenté dans le chapitre II en utilisant l'Eq.III-6.

➤ **Géométrie et cycle thermique appliqués**

Nous considérons une plaque d'épaisseur 5 mm, et de grande dimension devant cette dernière (Figure III- 26). Le couplage thermocinétique est étudié pendant la phase de refroidissement. Le cycle de refroidissement est imposé sur les frontières de la plaque en imposant les températures $T_{p1}(t)$ et $T_{p2}(t)$.

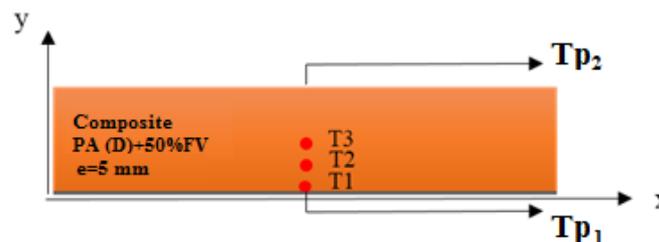


Figure III- 26 Schéma de l'échantillon modélisé en 1D dans le logiciel Comsol

Les cycles thermiques appliqués sont tous d'abord constitués d'une phase isotherme de 60 secondes à 300 °C. Ensuite, la plaque est refroidie à plusieurs vitesses de refroidissement dans la gamme [35 ; 180] °C/min. Le cycle est terminé par une isotherme de 5 minutes à 20 °C. Dans nos premiers essais, les deux températures pariétales sont prises identiques. Par la suite, on pourra imposer celles enregistrées pendant les expériences.

La Figure III- 27 montre l'évolution de la cristallinité relative en fonction du temps au cœur de l'échantillon modélisé. Nous constatons que la cristallisation commence plus tôt lorsque la

vitesse de refroidissement diminue, comme on le voit classiquement, par exemple lors des mesures par DSC.

La Figure III- 28 présente l'évolution de la température et la cristallinité relative au cœur de la plaque durant un refroidissement à une vitesse de 160°C/min. La température décroît linéairement, déphasée par rapport à la température de parois en raison de la diffusivité thermique du milieu. Cependant, lors de la cristallisation un ralentissement de la vitesse de refroidissement est observé aux alentours de 212°C. Cette observation s'explique par la cristallisation de la résine thermoplastique (dégagement par la source de chaleur Q). D'autre part, nous remarquons que la cristallinité relative commence à augmenter de 0 à 1 au même instant où la cristallisation a été observée sur le profil de température.

Ces premiers résultats numériques montrent que la cristallisation est bien prise en compte et que le couplage entre les transferts de chaleur et la cristallisation est fort. En effet, cette dernière influence sensiblement le champ de température dans le matériau et réciproquement.

Nous devons maintenant qualifier la sensibilité de ce modèle aux paramètres qu'il utilise avant de le confronter à des mesures expérimentales.

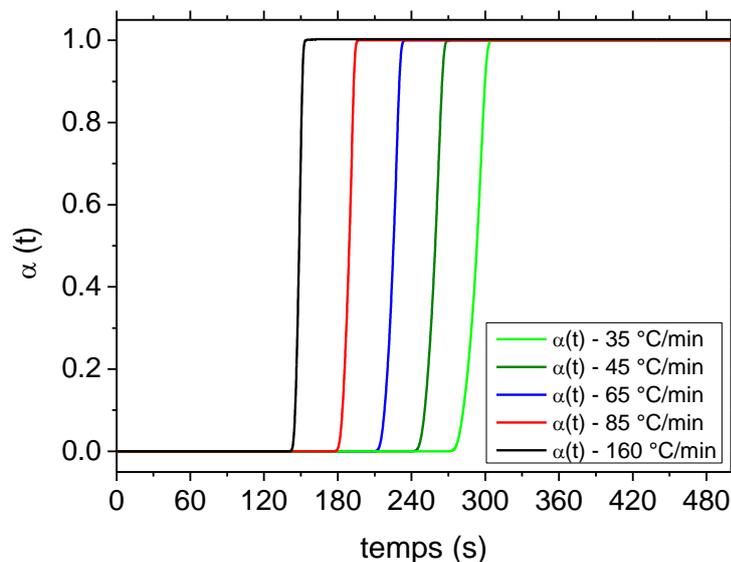


Figure III- 27 Cristallinité relative au cœur de l'échantillon durant le refroidissement pour plusieurs vitesses de refroidissement

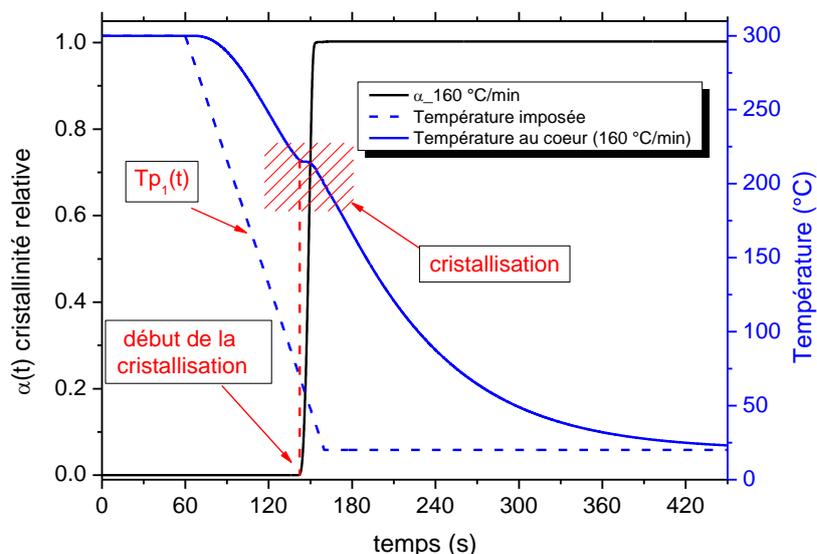


Figure III- 28 Evolution de la température et la cristallinité relative au cœur de la plaque à une vitesse de refroidissement de 160 °C/min

III.2. Analyse des sensibilités du modèle numérique

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'étude de la sensibilité du modèle numérique aux propriétés thermophysiques, et aux paramètres cinétiques. En effet, de nombreux instruments commercialisés existent permettant d'estimer ces paramètres. Cependant, les résultats obtenus à partir de chaque instrument ne sont pas toujours les mêmes et chaque instrument donne des mesures dans un intervalle de confiance. Pour toutes ces raisons, nous allons étudier l'influence de chaque paramètre sur les champs de température et de transformation lors d'un refroidissement fixé à 120 K/min. Nous placerons notre observation de ces deux champs au cœur de la pièce thermoplastique modélisée.

III.2.1. Sensibilité à la conductivité thermique

La Figure III- 29 montre l'évolution de la cristallinité relative numérique en fonction du temps pour plusieurs valeurs de la conductivité thermique. Nous constatons que la cristallisation commence plus tôt lorsque la conductivité thermique augmente de 5 ou de 10 %. Un décalage d'environ 8 secondes est observé entre la cristallinité relative modélisée dans le cas d'une conductivité thermique expérimentale et celle avec une conductivité corrigée de l'erreur maximale admise ($\pm 10\%$), en positif ou bien négatif selon le sens de la pénalisation faite sur la conductivité thermique.

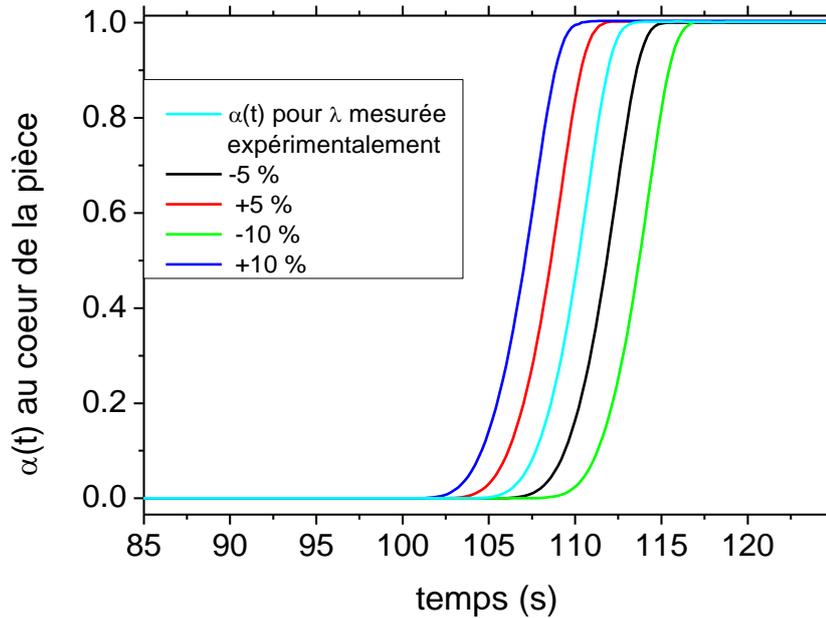


Figure III- 29 Evolution de la cristallinité relative au cœur de la pièce modélisée en fonction de la conductivité thermique à $\pm 5\%$ et $\pm 10\%$

La Figure III- 30 montre cette fois l'évolution de la température au cœur de la pièce. Nous constatons que la cristallisation débute à environ 214 °C avec un petit décalage de ± 2 °C avec l'augmentation/diminution de la conductivité thermique à 10 %. Ceci s'explique par l'influence de la diffusivité thermique sur les transferts de chaleur et donc le rôle prépondérant de la conductivité thermique dans celle-ci. La Figure III- 31 présente l'évolution de l'écart de température (T avec conductivité mesurée – T avec conductivité pénalisée). Nous constatons que l'écart de température est le plus élevé durant la cristallisation où il peut atteindre 15 °C. Nous remarquons aussi que l'écart de température est plus élevé lorsque le polymère est en phase semi cristalline, mais ceci est la conséquence du caractère plus ou moins isolant de notre matériau, qui facilite ou pas l'évacuation de l'énergie libérée à la cristallisation. Notons enfin que la température de début de cristallisation n'est pas sensiblement affectée par l'évolution de la conductivité thermique.

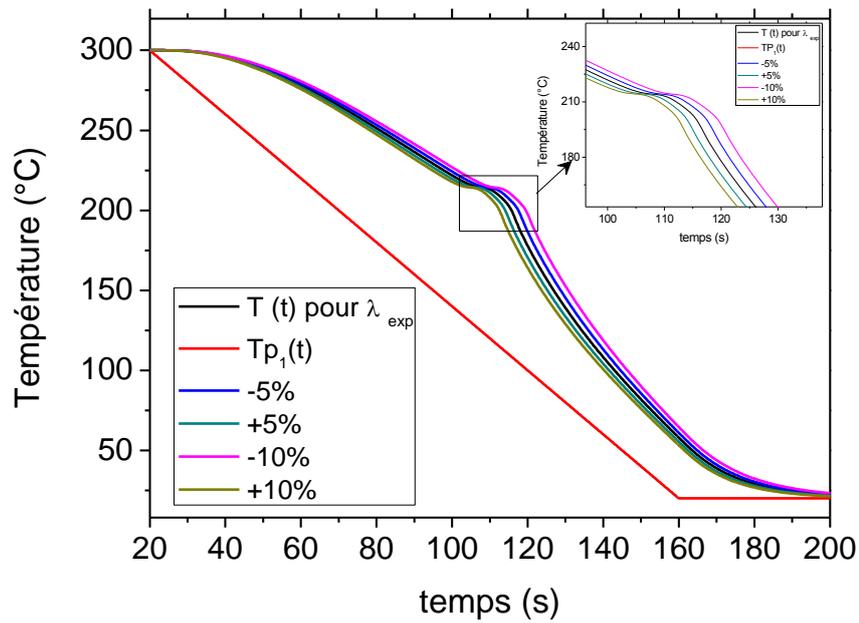


Figure III- 30 Evolution du profil de température au cœur de la pièce modélisé en fonction de l'évolution de la conductivité thermique à $\pm 5\%$ et $\pm 10\%$

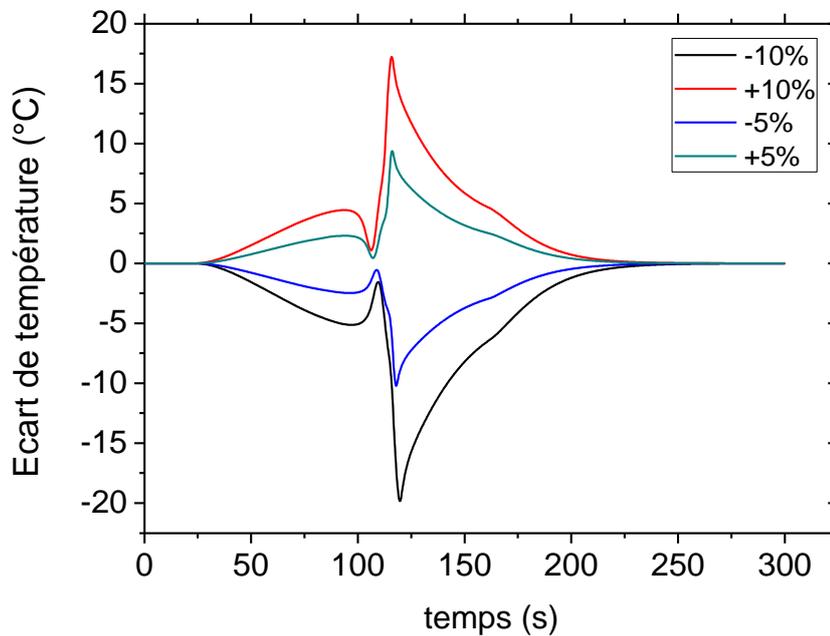


Figure III- 31 Evolution de l'écart entre le profil de température obtenu lorsque la conductivité thermique a été estimée expérimentalement et les profils de température obtenus à $\pm 5\%$ et $\pm 10\%$

III.2.2. Sensibilité à la chaleur spécifique

La sensibilité du modèle à la capacité calorifique a été étudiée dans une plage d'erreur de $\pm 5\%$ qui correspond à l'erreur classiquement admise sur la mesure de ce paramètre.

La Figure III- 32 montre l'évolution de la cristallinité relative en fonction de l'évolution de la chaleur spécifique pour une erreur de $\pm 5\%$. Nous constatons que le temps de début de cristallisation se décale d'environ 3 secondes par rapport à celui obtenu à partir de la capacité calorifique estimée expérimentalement. La Figure III- 33 présente l'évolution des profils de température au cœur de la pièce pour différentes valeurs de la capacité calorifique. Nous constatons, que le temps de début de cristallisation est décalé de $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ par la modification de la capacité calorifique. L'écart de température maximum a été estimé à environ $7\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figure III- 34).

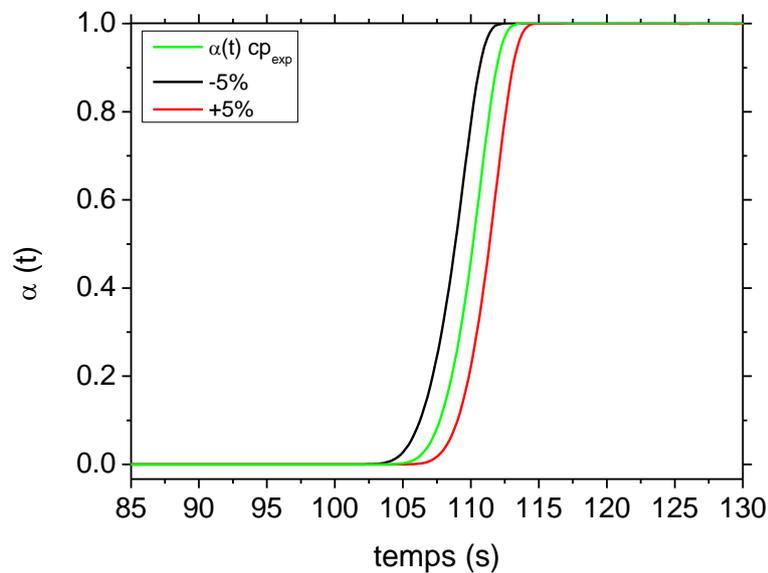


Figure III- 32 Evolution de la cristallinité relative calculée au cœur de la pièce en fonction de la capacité calorifique à $\pm 5\%$

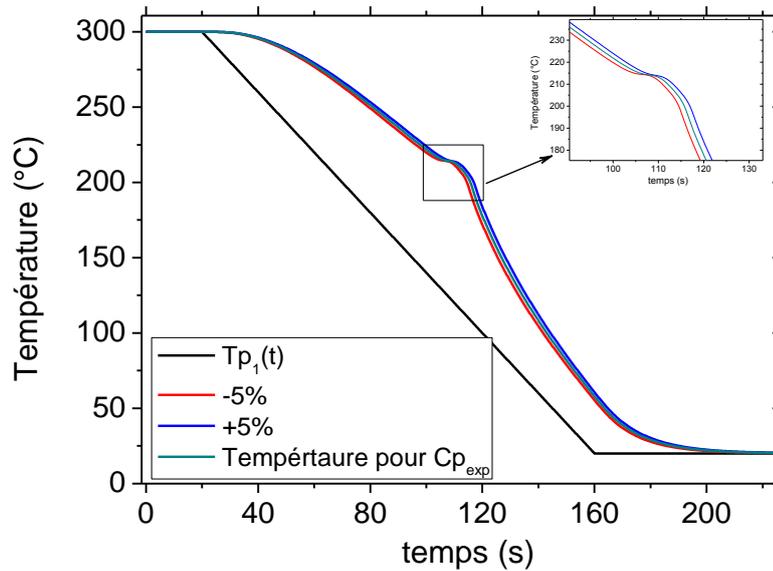


Figure III- 33 Evolution du profil de température au cœur de la pièce modélisé en fonction de l'évolution de la capacité calorifique à $\pm 5\%$

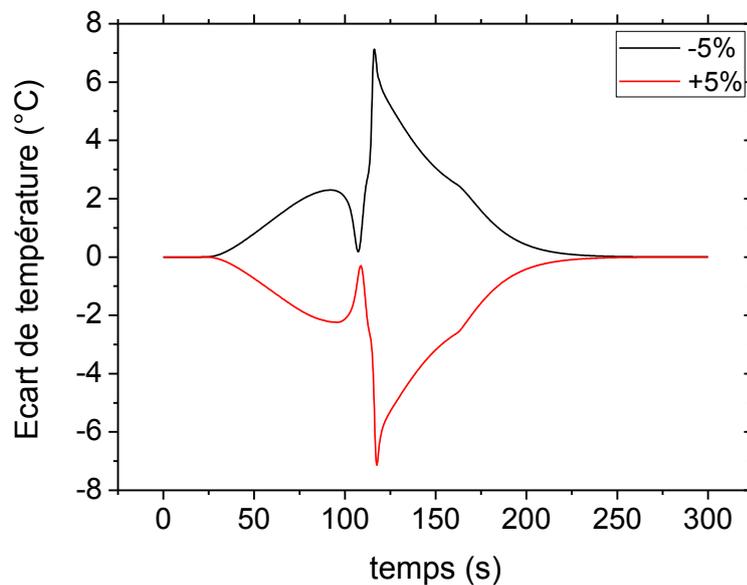


Figure III- 34 Evolution de l'écart entre le profil de température obtenu lorsque capacité calorifique a été estimée expérimentalement et les profils de température obtenus à $\pm 5\%$

III.2.3. Sensibilité à la masse volumique

L'appareil le plus couramment utilisé pour caractériser le volume spécifique du polymère thermoplastique est le PvT qui nous permet d'atteindre une bonne précision de mesure. Pour cela, nous allons étudier la sensibilité du modèle à la masse volumique dans une plage d'erreur de $\pm 5\%$.

La Figure III- 35 montre l'évolution de la cristallinité relative en fonction de l'évolution de la masse volumique pour une erreur de $\pm 5\%$. Nous constatons que le temps de début de cristallisation se décale d'environ 2 secondes par rapport à celui obtenu à partir de la masse volumique estimée expérimentalement en PvT. Cette valeur est identique aux observations faites avec la capacité thermique car ces deux paramètres interviennent ensemble et en produit dans l'équation de transfert de chaleur par conduction. Il est donc logique que la réduction de l'inertie thermique du matériau tende à avancer le début de la cristallisation comme le montre la Figure III- 36. L'écart de température maximum a été également estimé à environ $6\text{ }^\circ\text{C}$ (Figure III- 37).

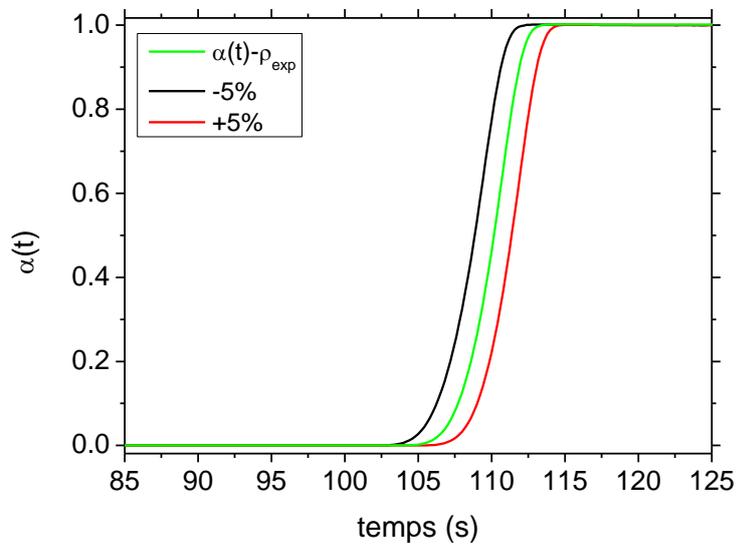


Figure III- 35 Evolution de la cristallinité relative au cœur de la pièce modélisé en fonction de l'évolution de la masse volumique à $\pm 5\%$

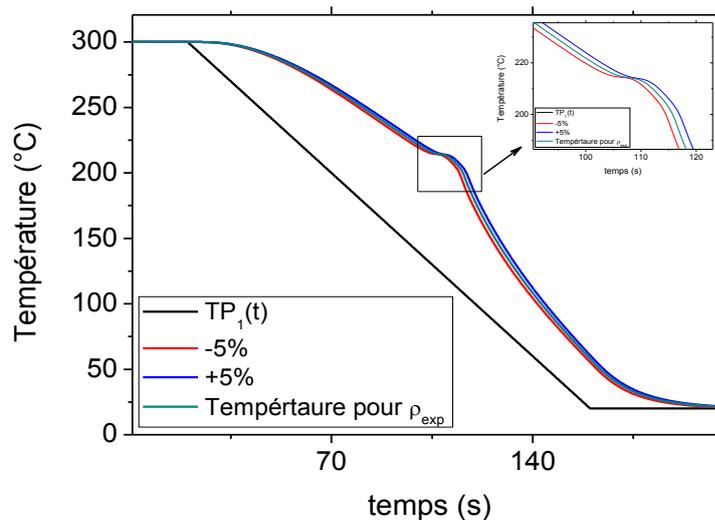


Figure III- 36 Evolution du profil de température au cœur de la pièce modélisée en fonction de l'évolution de la masse volumique à $\pm 5\%$

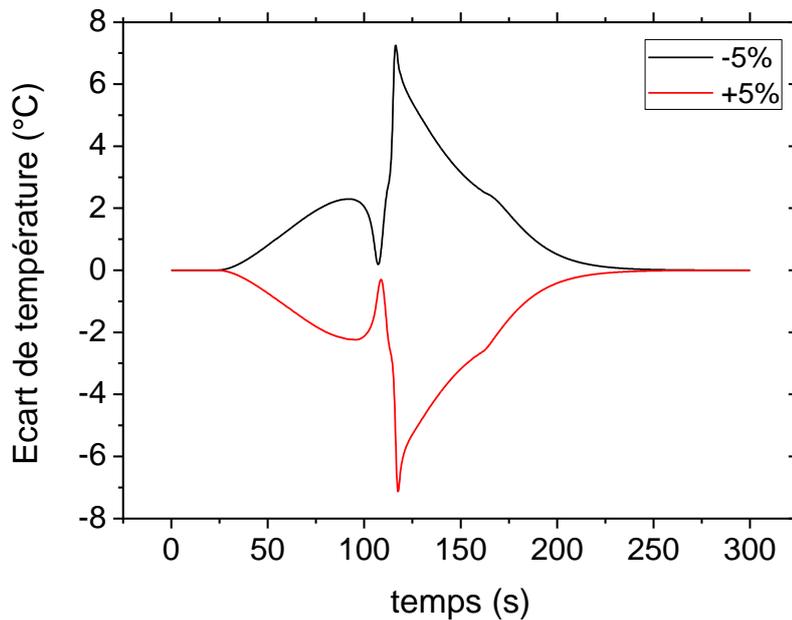


Figure III- 37 Evolution de l'écart entre le profil de température obtenu lorsque la masse volumique a été estimée expérimentalement et les profils de température obtenus avec une masse volumique à $\pm 5\%$

III.2.4. Sensibilité à l'enthalpie de cristallisation

Nous allons maintenant étudier la sensibilité du modèle à l'enthalpie de cristallisation. Ce paramètre est estimé en DSC en intégrant le flux de chaleur exothermique associé à la cristallisation. La qualité actuelle des calorimètres ainsi que la multiplication de nos mesures font que nous estimons notre enthalpie de cristallisation connue à $\pm 5\%$.

La Figure III- 38 présente l'évolution de la cristallinité relative, au cœur de la pièce, en modifiant l'enthalpie de cristallisation, ainsi que la différence entre les cristallinités relatives obtenues à $\pm 5\%$, et celles obtenues lorsque l'enthalpie de cristallisation été obtenue expérimentalement. Cette figure montre que la cinétique de cristallisation est affectée par l'évolution de l'enthalpie puisque l'écart entre les cristallinités relatives obtenues est de 0.1 soit 10%, le champ de température est un peu modifié avec un écart maximum de 2.5 °C (cf. Figure III- 39), le dégagement de chaleur étant lui aussi modifié.

Pour une même cinétique, l'ajout de 5% à l'enthalpie de cristallisation qui est relativement faible (40 J/g) va conduire à une petite augmentation de la température. Le couplage thermocinétique va donc induire une évolution minimale de l'évolution de la cristallinité relative

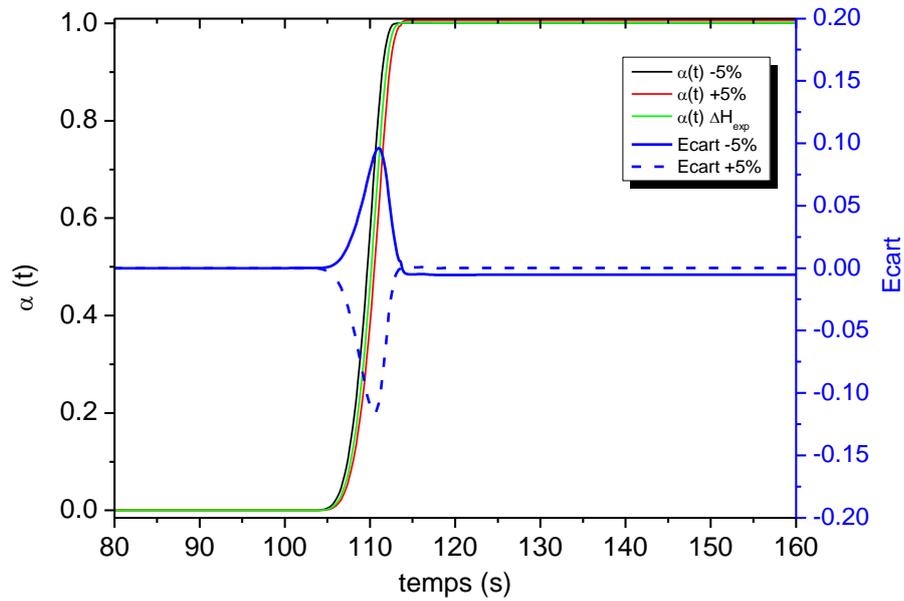


Figure III- 38 Evolution de la cristallinité relative au cœur de la pièce modélisée en fonction de l'évolution de l'enthalpie de cristallisation et l'évolution de l'écart entre la cristallinité relative obtenue lorsque l'enthalpie de cristallisation a été estimée expérimentalement et les cristallinités relatives obtenues à $\pm 5\%$

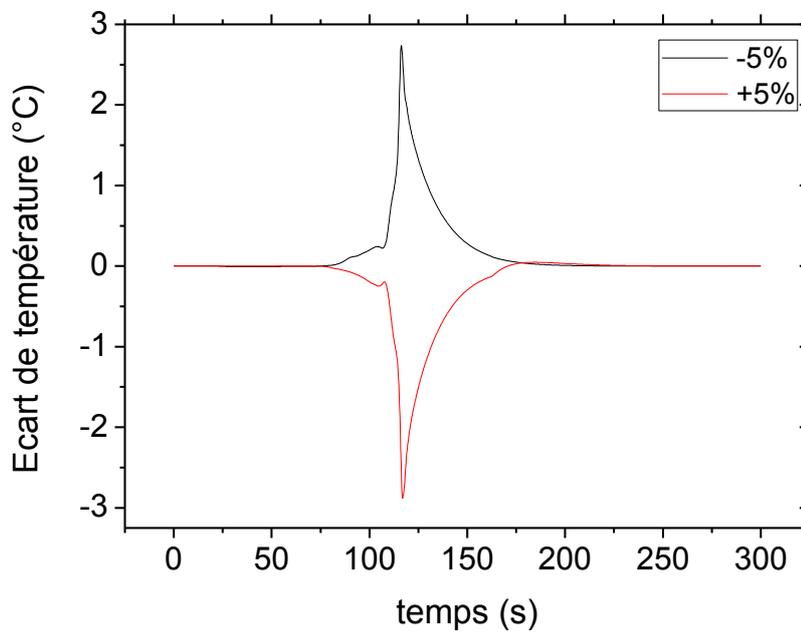


Figure III- 39 Evolution de l'écart entre le profil de température obtenu lorsque l'enthalpie de cristallisation a été estimée expérimentalement et les profils de température obtenus à $\pm 5\%$

III.2.5. Sensibilité à la fonction de Nakamura « K_{Nak} »

La fonction cinétique K_{Nak} a été caractérisée en DSC à partir de cristallisations isothermes (cf. chapitre II) puis utilisée dans notre modèle dans le cas de cristallisation à vitesse de refroidissement constante. Il est également admis que la cinétique de cristallisation est sensible à la pression [41,23,19] ainsi qu'au cisaillement [47,48]. Pour toutes ces raisons, nous avons cherché à montrer la sensibilité du modèle numérique à la fonction de K_{Nak} dans une très large gamme.

La Figure III- 40 présente l'influence de K_{Nak} sur la cristallinité relative. Nous remarquons clairement que la cinétique de cristallisation est très sensible au coefficient de Nakamura. La Figure III- 41 montre l'influence de K_{Nak} sur les profils de température au cœur de la pièce. Nous constatons à partir de cette figure que la cristallisation commence logiquement plus tôt (et donc à une température plus élevée) avec l'augmentation de K_{Nak} . Ce paramètre va également influencer l'allure du plateau de température associé à la cristallisation. Ainsi, lorsque la cinétique est plus lente, la source thermique est dégagée sur un temps plus long, augmentant ainsi la durée du plateau. Par conséquent la sensibilité à ce paramètre est donc importante.

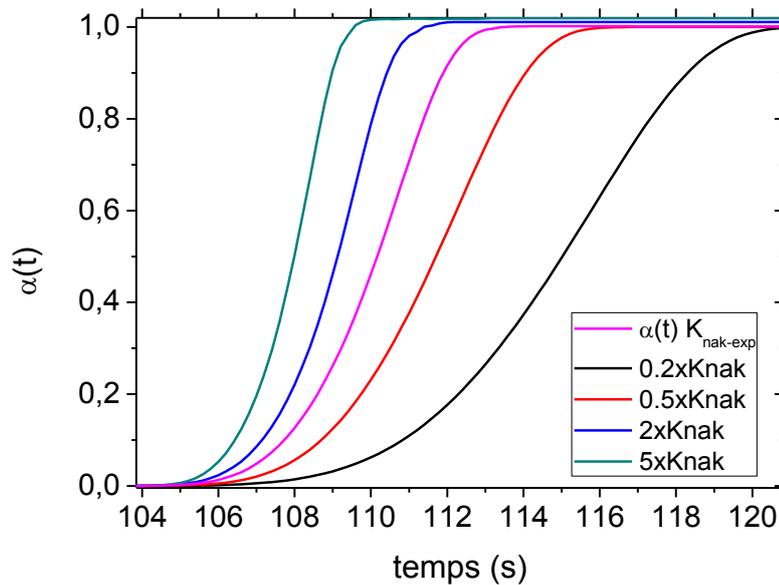


Figure III- 40 Evolution de la cristallinité relative modélisée au cœur de la pièce en fonction de l'évolution de K_{Nak}

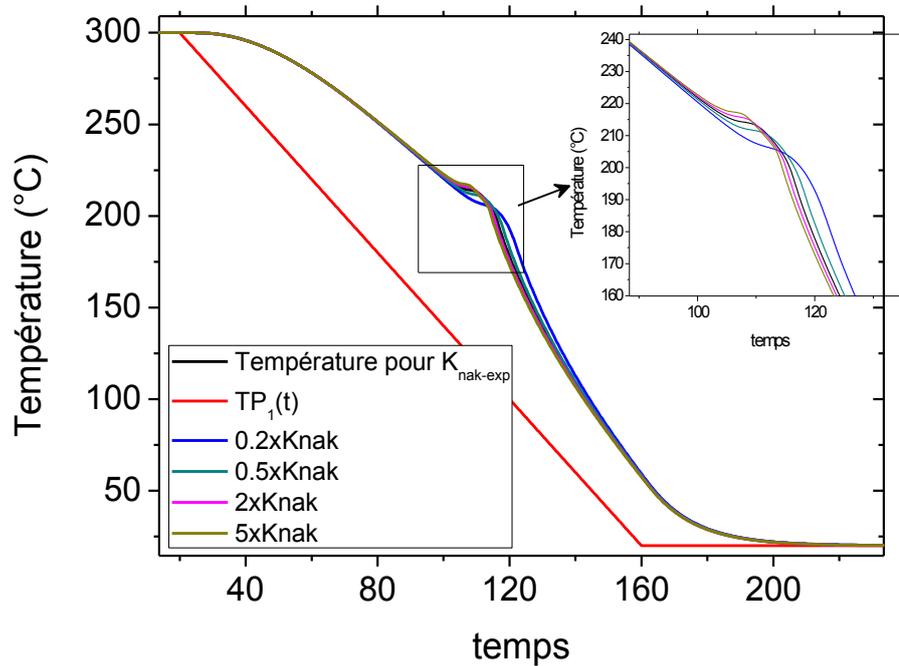


Figure III- 41 Evolution du profil de température au cœur de la pièce modélisée pour plusieurs évolutions du K_{nak}

III.2.6. Influence de l'exposant d'Avrami

Dans le chapitre II, nous avons montré que la masse de l'échantillon de la DSC Flash doit être optimisée pour que l'échantillon soit représentatif des phénomènes qui se produisent à l'échelle du mg. Lorsque la masse de PA 66 (D) a été augmentée de 400 à environ 700 ng l'exposant d'Avrami est alors passé de 2 à 3. La germination du PA 66 (D) est instantanée et ses sphérolites sont sphériques, la valeur théoriquement de « n » doit être proche de 3. Nous avons donc choisi de modifier les valeurs de « n » pour mettre en évidence l'influence du type de germination (instantanée ou pas) ainsi que celle de la structure cristalline (sphérolite, disque, colonnaire) sur les deux champs calculés.

La Figure III- 42 montre l'influence de « n » sur le profil de température au cœur de l'échantillon. L'exposant d'Avrami a modifié entre 2 et 4. Ensuite, le coefficient d'Avrami a été calculé à partir de n proposé et du temps de demi cristallisation obtenu par les essais DSC. Le coefficient Nakamura a enfin été déduit.

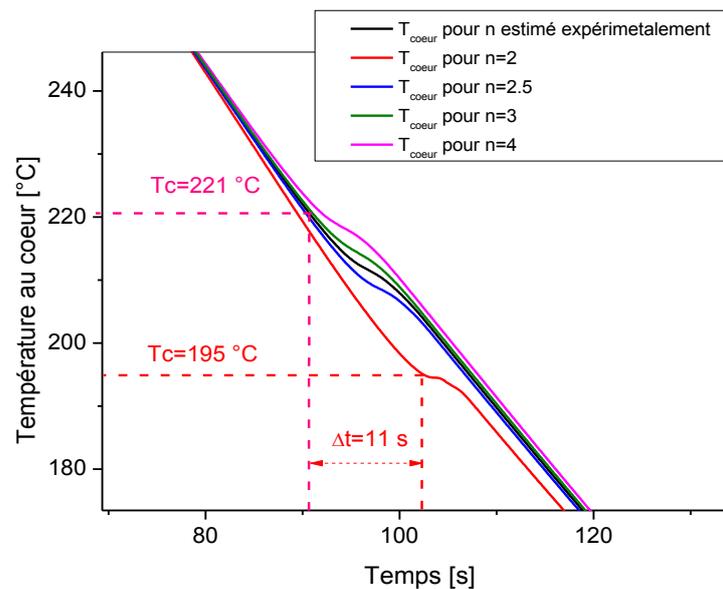


Figure III- 42 Influence de l'exposant d'Avrami sur l'évolution de la température au cœur de l'échantillon

A partir des résultats obtenus par la simulation numérique, nous constatons que la cinétique de cristallisation se décale vers de plus basses températures avec la diminution de l'exposant d'Avrami. Pour une valeur de n entre 2 et 4, un écart de 26 °C de l'onset de la température de cristallisation avec un décalage de 12 secondes pour la même vitesse de refroidissement. Ce paramètre est donc particulièrement important.

III.2.7. Conclusion partielle

Dans cette partie de chapitre, nous avons proposé un modèle numérique réalisé avec le logiciel Comsol Multiphysics. Ce modèle permet de coupler les transferts de chaleur à la cristallisation. Une étude numérique des sensibilités a été effectuée afin de montrer l'influence des tous les paramètres mesurés (λ , C_p , ρ , ΔH , K_{nak} , exposant d'Avrami « n ») sur la cinétique de cristallisation et sur les profils de température dans la pièce modélisée. A partir de cette modélisation numérique, nous récapitulons les résultats obtenus dans le Tableau III- 3. A noter que ΔT_{max} est l'écart de température maximum entre le profil de température obtenu à partir des paramètres estimés expérimentalement et les profils obtenus dans une plage d'erreur. ΔT_c est l'écart entre l'onset de la température de cristallisation obtenue à partir des paramètres estimés expérimentalement et ceux obtenus dans une marge d'erreur. Il nous faut maintenant valider ce modèle numérique ainsi que les paramètres mesurés en confrontant l'ensemble à l'expérience. A partir de ce tableau, nous concluons que la température de début de cristallisation est très affectée par la valeur de l'exposant d'Avrami « n » avec un écart qui peut atteindre 20 °C pour n=2. Au contraire, cette valeur n'influe pas sur le champ de température à cœur de la pièce lors de refroidissement. Ceci peut montrer également l'importance de l'optimisation de la masse de l'échantillon de la DSC Flash afin que les valeurs expérimentales de l'exposant d'Avrami « n » soient le plus proche possible à 3. Concernant les propriétés thermophysiques nous remarquons que l'écart ΔT_{max} est affectée plus que la température de

début de cristallisation et cet écart peut atteindre 17 °C pour une conductivité estimée avec $\pm 10\%$. Enfin, la valeur de l'enthalpie de cristallisation a une influence plus considérable sur la cinétique que sur la température durant le refroidissement de la pièce.

Tableau III- 3 Influence des propriétés thermophysiques et les paramètres de cinétique de cristallisation sur les transferts de chaleur couplés à la cristallisation

Paramètres	Plage d'erreur	T_c (°C)	ΔT_{max} (°C)	ΔT_c (°C)
c_p (J/g.K)	$\pm 5\%$	215 ± 0.5	7	0.5
ρ (Kg/m ³)	$\pm 5\%$	215 ± 0.5	7	0.5
λ (W/m.K)	$\pm 5\%$	215 ± 0.2	9	0.2
	$\pm 10\%$	215 ± 0.4	17	0.4
ΔH_c (J/g)	$\pm 5\%$	-	2.5	-
Exposant d'Avrami « n »	n=4	221	-	6
	n=2	195	-	20
	n=3	217	-	2
K_{Nak}	x0.2	207	-	8
	x0.5	213	-	2
	x2	217	-	2
	x5	218	-	3

IV. Validations du modèle numérique

Nous nous intéressons maintenant à la validation du modèle numérique en comparant les résultats numériques obtenus avec des résultats expérimentaux issus de trois dispositifs expérimentaux conçus pour l'élaboration des composites thermoplastiques à base de PA 66. Le premier, appelé ici moule TAPAS, a été conçu au laboratoire pour élaborer un échantillon à partir de préimprégnés. Dans un second temps, un procédé d'injection type RTM a été utilisé dans le but d'étudier l'influence du confinement de la matrice par les fibres sur la cinétique de cristallisation. A partir de ce dispositif, le polyamide 66 basse viscosité est injecté à basse pression (10 bars) dans un moule fermé dans lequel des fibres de verres ont été disposées avec un taux volumique de 50%. Enfin, un autre procédé d'injection RTM, spécialement conçu dans le cadre du programme ANR TAPAS pour élaborer une pièce de taille importante, est disponible à l'IUT du Havre. Ce moule permet de réaliser une plaque en composite dans des conditions préindustrielles.

IV.1. Présentation des dispositifs expérimentaux

IV.1.1. Petit moule TAPAS

Le dispositif est constitué d'une cavité moulante de forme carrée de 70 mm de côté et relié à un système de régulation de la température. Le moule est composé d'un piston solidaire de la partie mobile d'une presse et d'une partie fixe sur laquelle est fixée la cavité moulante. L'ensemble permet le moulage d'une pièce de 4 à 5mm d'épaisseur à pression constante et est disposé entre

les plateaux d'une presse électrique qui assure la mise en pression (Figure III- 43). Le moule est conçu de manière à s'assurer d'un transfert de chaleur 1D selon l'épaisseur de l'échantillon. Le système de chauffage ainsi que l'instrumentation ont été conçus pour atteindre d'une température de 400 °C et, afin de s'approcher de conditions industrielles, la vitesse de refroidissement est assurée par quatre circuits d'eau refroidie à 15 °C et peut ainsi atteindre 100 °C/min (Figure III- 44).

Le composite est positionné dans la cavité moulante équipée d'un fluxmètre sur chacune de ses faces, permettant la mesure à chaque instant de la puissance échangée entre celle-ci et la matière. Il a également été prévu de pouvoir insérer des thermocouples à différentes épaisseurs de l'échantillon.

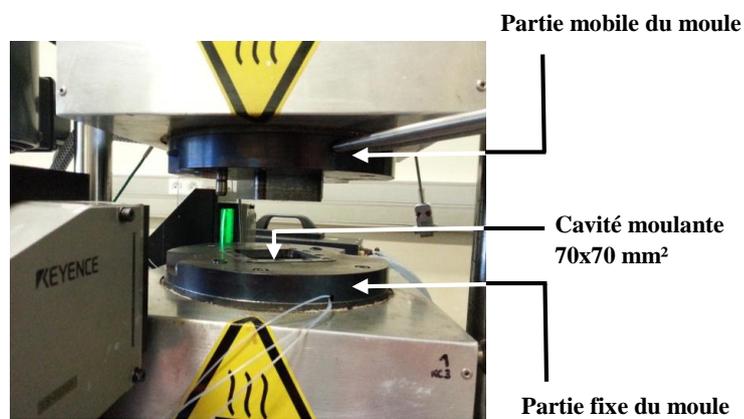


Figure III- 43 Moule placé entre les plateaux chauffants de la presse électrique

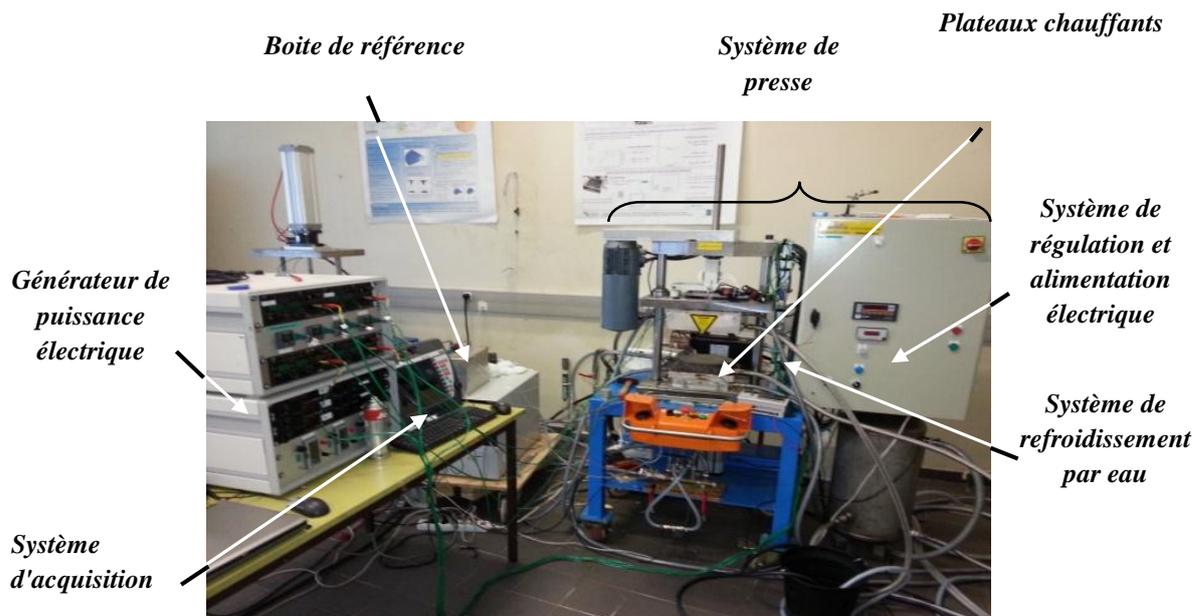


Figure III- 44 Présentation du banc expérimental dans son ensemble

Les thermocouples de ce dispositif sont branchés à une boîte de référence, reliée elle-même à un système d'acquisition qui permet finalement de traiter les mesures expérimentales obtenues.

IV.1.2. Moule de confinement

L'injection est assurée par une machine spécialement conçue et constituée d'une extrudeuse couplée à un pot de transfert (Figure III- 45). L'ensemble est dimensionné pour atteindre 450 °C. Un système de commande est installé sur l'extrudeuse, à partir duquel nous pouvons contrôler la température et la vitesse de la vis. Il est également possible d'injecter le polymère dans le moule à une pression et débit contrôler par le pot de transfert. Cet ensemble est connecté à un moule instrumenté conçu avec une taille de cavité de (120x20x1,3 mm³) et thermiquement dimensionné pour assurer un transfert de chaleur 1D. Le moule est composé de deux parties, l'une est mobile tandis que la seconde est fixe, placées entre les plateaux chauffants/refroidissant précédemment décrits et installés ici sur une presse pneumatique.



Figure III- 45 Extrudeuse et le pot de transfert connecté avec le moule

Un système de serre-flan en acier est intégré dans le moule pour brider les tissus et éviter leurs mouvements durant le remplissage (Figure III- 46.a). Avec ce système nous avons la possibilité d'implanter des thermocouples entre les plis, entre les mèches ou bien dans les mèches, pour suivre l'évolution de la température dans la pièce durant l'injection et le refroidissement. Deux capteurs de pression (la distance entre eux est de 50 mm) et un capteur de flux (au milieu de la cavité moulante et entre les deux capteurs de pression) sont disposés également dans la cavité moulante (Figure III- 46.b) pour avoir encore plus d'informations durant la solidification de la matrice thermoplastique. L'acquisition des données a été réalisée avec un appareil de marque Sefram de type DAS 1400.

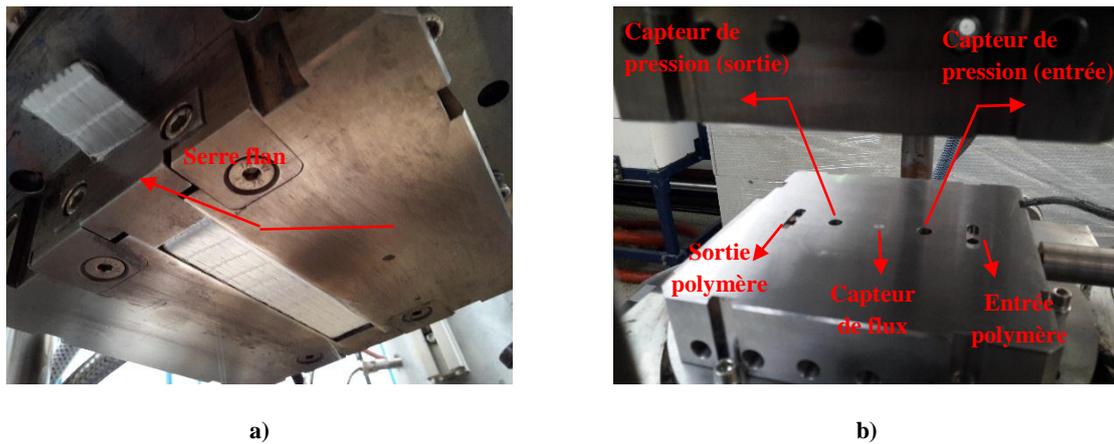


Figure III- 46 a) Plis placés dans la cavité moulante et fixés par les deux serre-flans. b) Positions des capteurs de pression et du capteur de flux dans le moule

Enfin le moule est connecté avec l'extrudeuse par un canal en acier chauffé et régulé par des colliers chauffants pour éviter la solidification de matière durant l'injection (Figure III- 47).

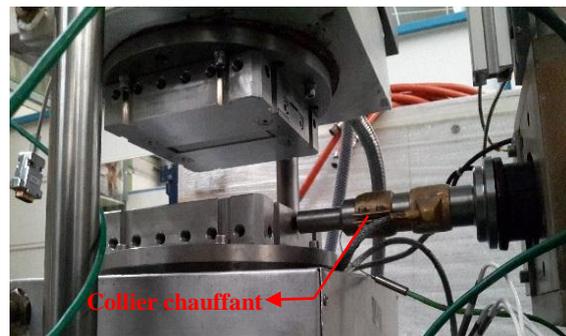


Figure III- 47 Connexion moule-extrudeuse

IV.1.2.1. Capteur de flux

Ces capteurs sont réalisés dans le même matériau que le moule afin de limiter leur intrusivité. Ils sont constitués de trois thermocouples chemisés de 80 μm de diamètre placés à différentes positions dans l'épaisseur (Figure III- 48). La mesure est indirecte, puisqu'elle implique de calculer les flux pariétaux en utilisant une méthode inverse basée sur l'algorithme de Beck [49], et en supposant le flux 1D.

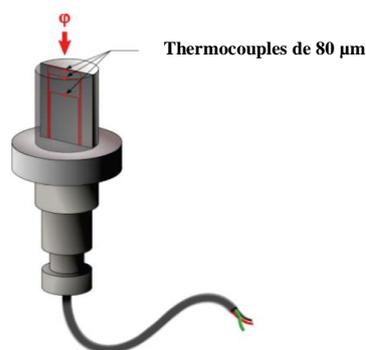


Figure III- 48 Schéma d'un capteur de flux thermique [39]

IV.1.2.2. Etalonnage de capteur de flux

Le capteur de flux thermique utilisé dans cette partie a été étalonné afin d'estimer sa qualité. Pour réaliser cet étalonnage, une chaufferette électrique de dimensions (150x150) mm² a été placée sur le capteur de flux pour assurer la sollicitation thermique. Cette chaufferette est également disposée sous une couche isolante de dimensions (150x150x 30) mm³ pour que la chaleur dissipée dans celle-ci se propage essentiellement dans la direction du capteur de flux. L'ensemble est mis entre le deux parties du moule. Une couche de graisse conductrice a été appliquée entre chaufferette et le capteur de flux afin d'assurer un bon contact thermique (Figure III- 49).

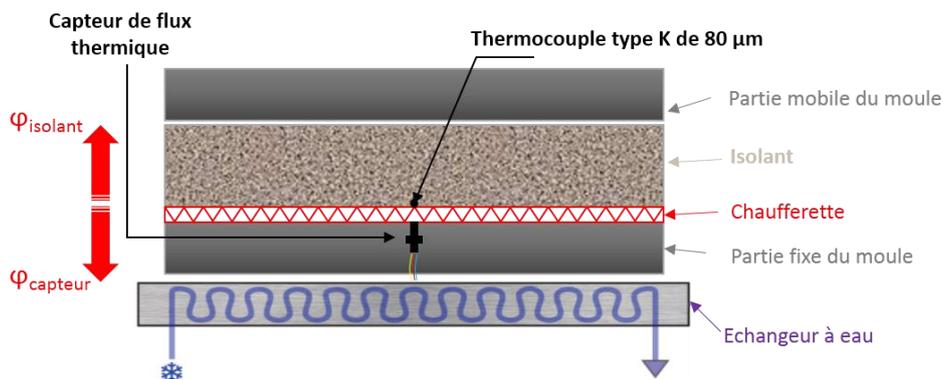


Figure III- 49 Dispositif expérimental pour l'étalonnage du capteur de flux

Le principe de la mesure vise, connaissant la puissance dissipée dans la chaufferette, à déterminer la densité de flux qui se propage dans l'isolant et d'en déduire la densité de flux mesurée par le capteur de flux thermique à partir du bilan présenté dans l'équation III-43

$$\varphi_{chaufferete} = \varphi_{isolant} + \varphi_{capteur} \quad \text{Eq.III-43}$$

La détermination de $\varphi_{isolant}$, c'est-à-dire le flux traversant la plaque d'isolant vers le haut, repose sur une résolution de l'équation de transfert thermique avec un schéma implicite par le logiciel Comsol Multiphysics®. Il s'agit de modéliser les transferts de chaleur dans la couche isolante, en considérant le milieu semi-infini. La température entre la chaufferette et cet isolant est imposée par la mesure du thermocouple (Figure III- 49).

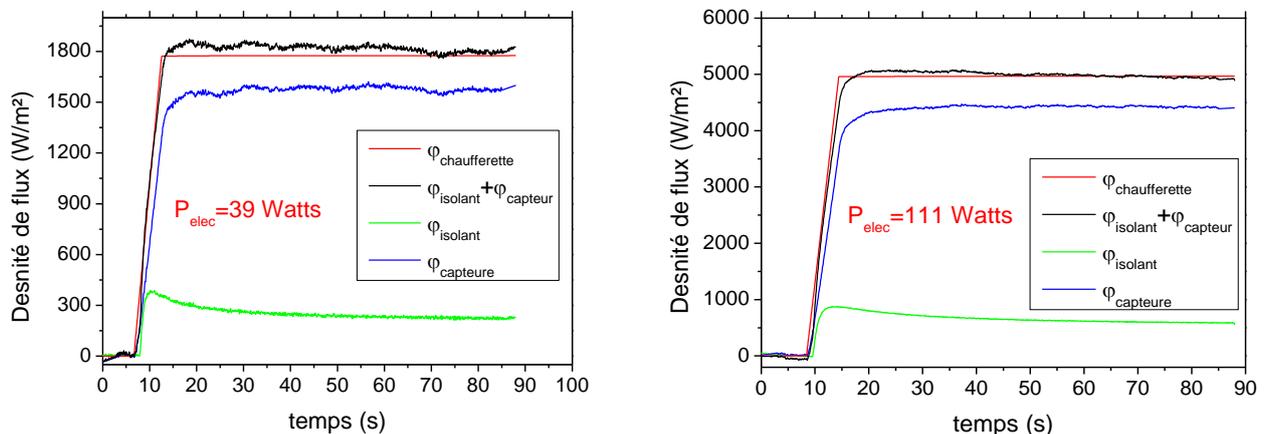
L'étalonnage a été effectué pour plusieurs puissances électriques et la densité de flux au travers de l'isolant a été estimée dans chaque cas. La Figure III- 50 montre l'évolution de la densité de flux thermique mesurée par le capteur de flux, la densité de flux thermique dissipée dans la

chaufferette $\varphi_{chaufferete} = \frac{P_{elec}(U.I)}{S_{d'echange}}$ et la densité de flux qui traverse la couche isolante.

Nous constatons que la somme du flux traversant l'isolant et du flux mesuré par le capteur est très cohérente avec le flux dissipé dans le chaufferette. Le temps de réponse du capteur de flux par rapport au flux imposé par la chaufferette est très faible dans cette gamme de puissances. Ce temps ne doit pas être confondu avec la constante de temps, mais il est un indicateur du temps nécessaire pour détecter un événement. Il augmente légèrement de 0,1 à 0,3 seconde avec

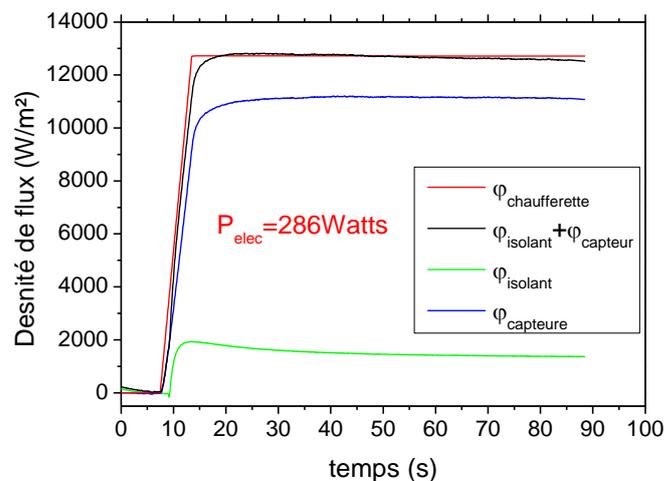
l'augmentation de la puissance électrique à 39 et 286 Watts. Cependant, la température maximale mesurée par le thermocouple est d'environ 45 °C lorsque la chaufferette est à pleine puissance (286 Watts). Par conséquent, le temps de réponse n'est pas représentatif de ce qu'il pourra être lorsqu'il sera utilisé à haute température (300 °C).

Autre observation : plus le flux est important, plus évidemment le rapport signal/bruit est faible.



a) 39 W soit 1800 W/m²

b) 111 W soit 5000 W/m²



c) 286 W soit 13000 W/m²

Figure III- 50 Etalonnage du capteur de flux à plusieurs puissances électriques

IV.1.3. Dispositif RTM-TP

Ce dispositif a été conçu dans le cadre du projet TAPAS pour élaborer des pièces composites à base de polyamide 66 haute fluidité. Il s'agit d'un moule permettant de mettre en forme une plaque composite de dimensions (400x300x3) mm³. Dans notre cas, la fermeture du moule se fait par des boulons ce qui limite fortement la pression d'injection.

IV.1.3.1. Extrudeuse et pot de transfert

L'extrudeuse est constituée d'un fourreau cylindrique dans lequel vient tourner une vis entraînée en rotation par un moto-variateur (Figure III- 52). Le polymère est fondu à l'aide de cette vis et envoyé par la suite vers un pot de transfert piloté également par un moto-variateur qui va assurer à son tour l'écoulement de la matière fondue vers le moule (Figure III- 51). Cet ensemble (moule, extrudeuse et pot de transfert) est thermo-régulé par un système de résistances électriques. La température de l'ensemble peut atteindre 400 °C. La pièce finale est consolidée lors d'un refroidissement à l'air ambiant sans contrôle de la vitesse de refroidissement.

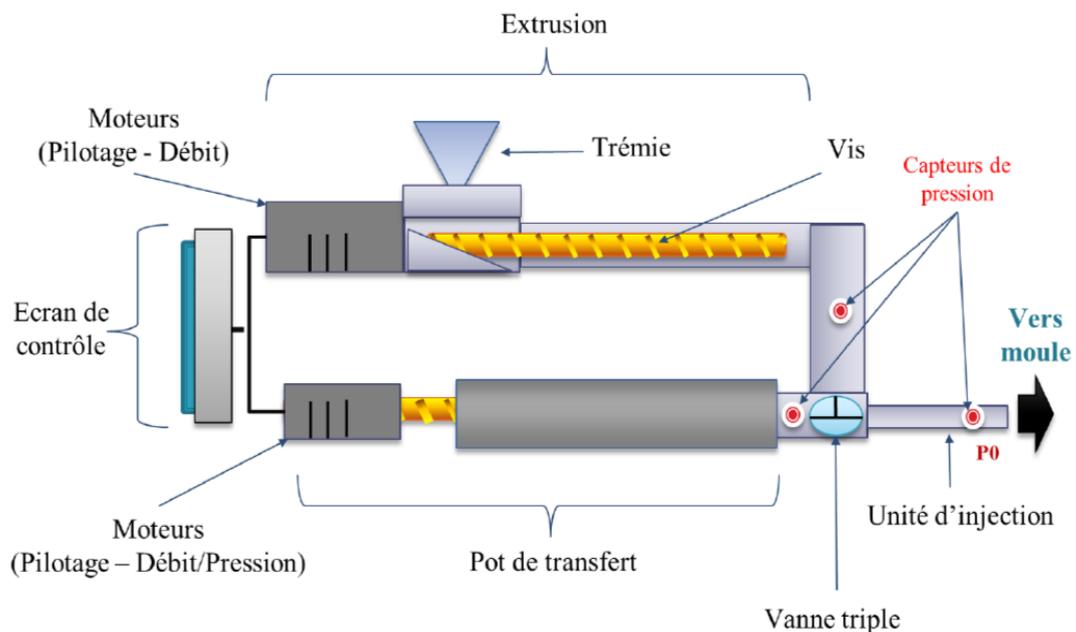


Figure III- 51 Schéma représentatif du dispositif RTM-TP



Figure III- 52 Les composants principaux du procédé RTM-TP

L'injection peut se faire selon deux directions par rapport à la préforme fibreuse dans le moule, c'est-à-dire soit transversalement ou longitudinalement par rapport à celle-ci. Dans notre cas, l'injection se fait en un seul point et parallèle à la direction des fibres. Quatre capteurs de pressions sont positionnés dans la cavité moulante pour pouvoir suivre la matière injectée durant le remplissage ainsi que deux capteurs de flux thermique pour pouvoir analyser les transferts de chaleur durant le remplissage et le refroidissement (Figure III- 53).

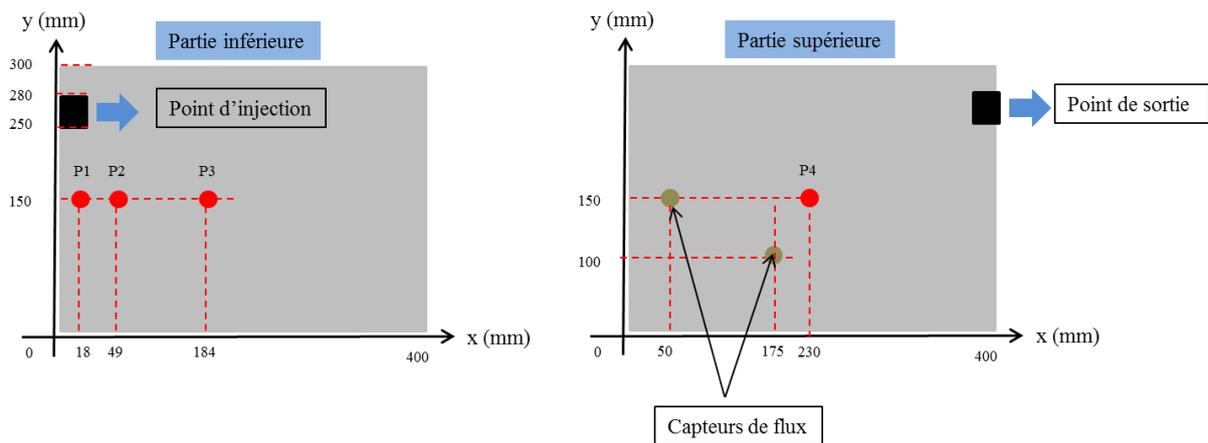


Figure III- 53 Positionnement des capteurs dans le moule RTM TP

IV.2. Comparaisons entre mesures expérimentales et simulations numériques

IV.2.1. Petit moule TAPAS

Nous avons placé dans la cavité moulante 15 plis de pré-impregnés fibres de verre / PA 66 (D) avec un taux volumique de fibres de 50%. La pression est imposée à 0,2 MPa. Le moule a été chauffé à 300 °C et ensuite maintenu à 300 °C pendant 5 min. L'ensemble est refroidi rapidement (≈ 100 °C/min) jusqu'à la température ambiante.

Trois thermocouples sont implantés entre les plis, un est positionné au cœur de l'échantillon et les deux autres sur les interfaces de l'échantillon avec le moule (Figure III- 54). Les profils de température enregistrés ($T_{p1}(t)$ et $T_{p2}(t)$) seront les conditions aux limites pour la simulation numérique. Dans celle-ci, nous considérons un contact parfait entre le composite et le moule.

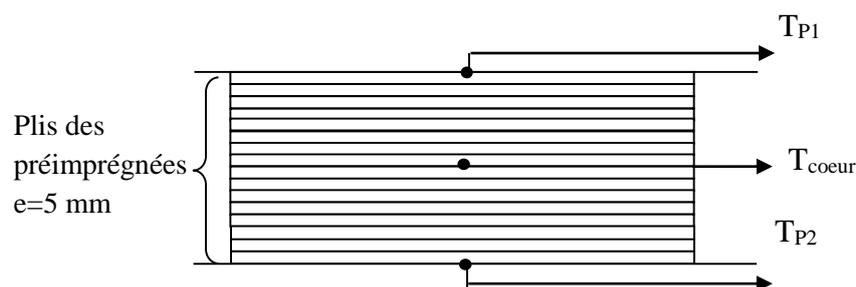
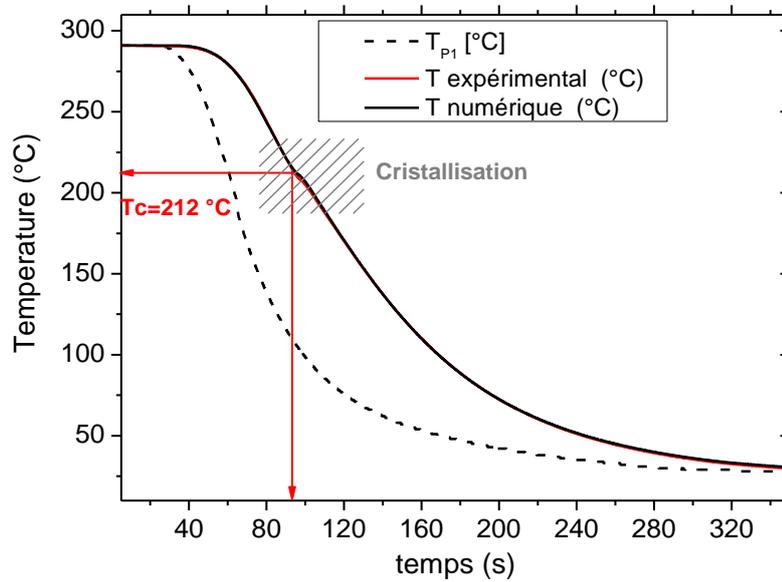


Figure III- 54 Position des thermocouples dans la cavité moulante

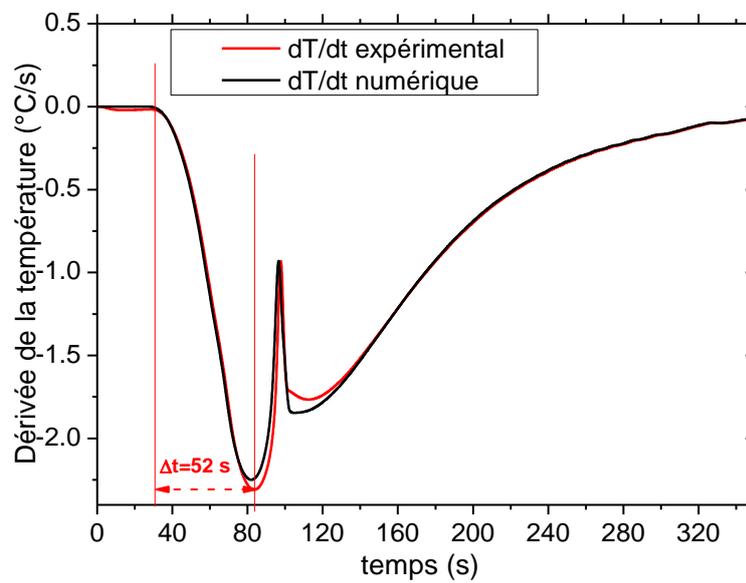
Les propriétés thermophysiques utilisées dans le modèle thermique sont celles mesurées et présentées dans les paragraphes précédents.

La Figure III- 55.a présente l'évolution de la température mesurée au cœur du composite et celle obtenue par la simulation numérique. La Figure III- 55.b présente la dérivée temporelle

de la température en fonction du temps. Sur la première figure, on remarque l'excellente adéquation entre la mesure et le modèle. Cela est confirmée par la seconde figure sur laquelle on prédit très bien le début de la cristallisation ainsi que sa durée et l'énergie libérée.



a)



b)

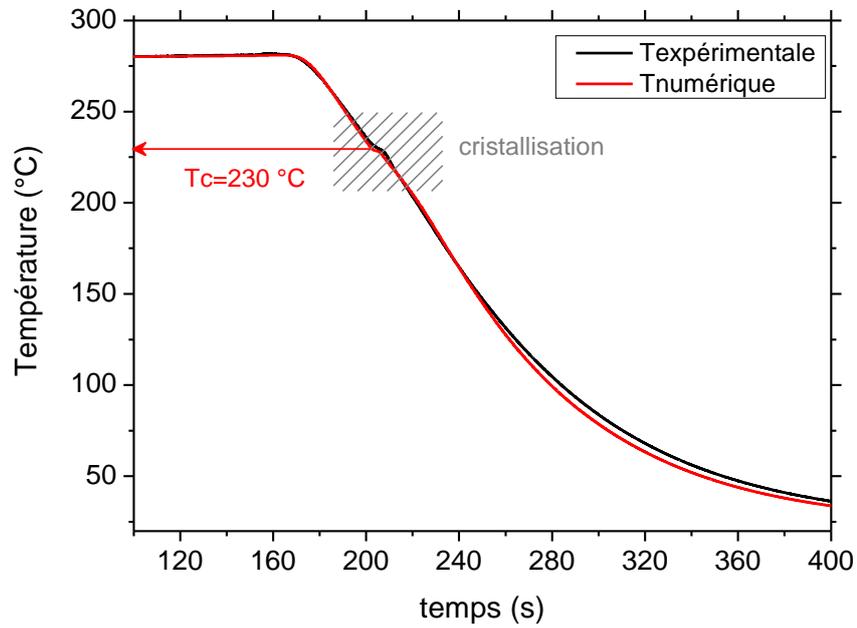
Figure III- 55 a) Température au cœur de la plaque en composite obtenue par des mesures expérimentales et numériques b) Dérivée de la température au cœur de la plaque

IV.2.2. Moule de confinement

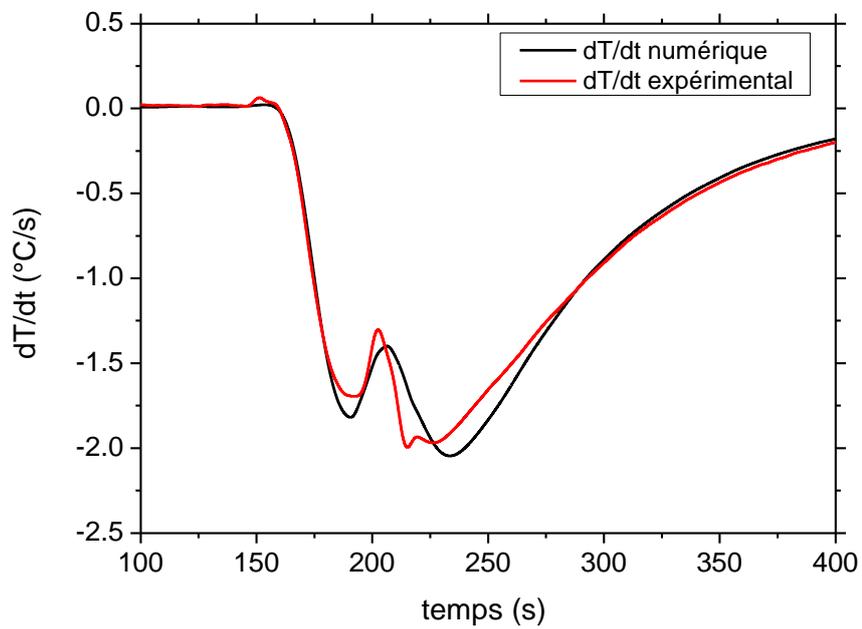
Le moule et le système d'injection sont chauffés à 280 °C en présence du renfort fibreux. Le polymère PA 66 (F) est alors injecté dans la cavité moulante, puis l'ensemble est refroidi par une circulation d'eau refroidie à une vitesse de 100 °C/min jusqu'à la température ambiante. Durant le refroidissement, l'évolution de la température au cœur de la pièce a été enregistrée.

En ce qui concerne la simulation numérique, la température pariétale du moule (interface pièce/moule) a été imposée comme conditions aux limites. Deux résistances thermiques de contacts aux interfaces moule/pièce ont été également prises en compte lors de la modélisation numérique avec une valeur de $2.5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{K}/\text{w}$. A noter que cette valeur de RTC a été estimée expérimentalement et sera présentée dans le chapitre IV.

La Figure III- 56.a présente l'évolution de la température au cœur du composite obtenue par la mesure expérimentale et celle issue de la simulation numérique. La Figure III- 56.b présente la vitesse de refroidissement calculée à partir de la mesure de température ainsi que la vitesse de refroidissement issue du modèle numérique. Nous remarquons, sur les deux figures, que les valeurs issues du modèle numérique coïncident extrêmement bien avec les mesures malgré un léger décalage aux basses températures. Nous imputons ce décalage à une légère hétérogénéité en température de la cavité moulante lors du refroidissement en raison de la géométrie des canaux de refroidissement. Cette hétérogénéité conduit à un transfert 2D qui n'est pas conforme avec notre modèle théorique. Nous constatons cependant que la cristallisation calculée numériquement et celle relevée expérimentalement débutent en même temps à une température d'environ 230 °C. Nous observons aussi un décalage entre les mesures et la simulation durant la solidification et le changement de phase. Ceci peut être les conséquences des retraits thermiques/retraits de cristallisation et les contraintes résiduelles sur le thermocouple dans la pièce durant la solidification.



a)

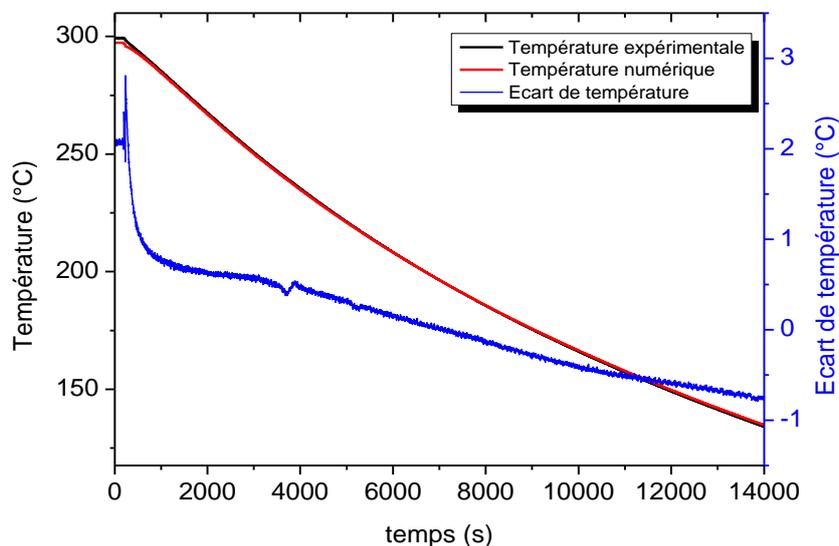


b)

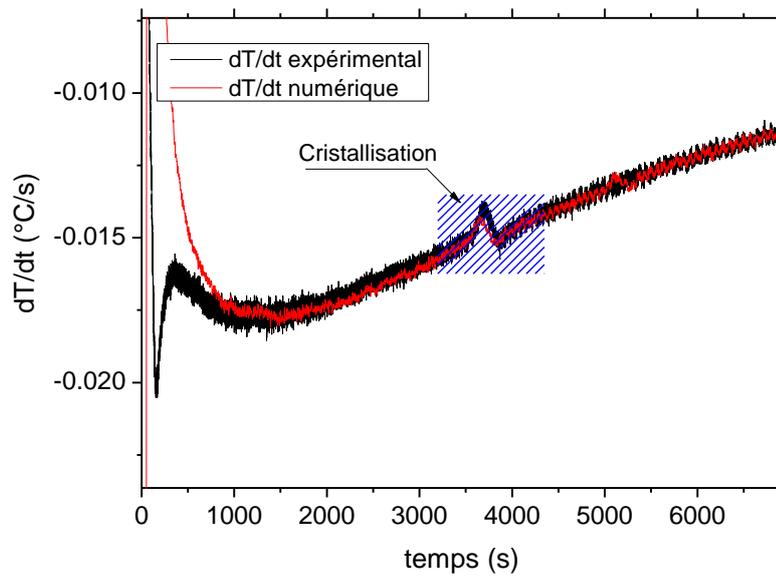
Figure III- 56 a) Température au cœur de la plaque en composite obtenue par des mesures expérimentales et numériques b) Dérivé de la température au cœur de la plaque

IV.2.3. Moule RTM-TP

Le moule et le système d'injection sont chauffés à 290 °C, et comme pour le cas du moule de confinement, la préforme de (400x300x4) mm³ est placée au préalable dans l'empreinte du moule. Le polymère PA 66 (F) est alors injecté à la même température dans la préforme avant de laisser refroidir l'ensemble par convection naturelle jusqu'à la température ambiante. La préforme a été préparée à partir de 7 plis de tissus de fibre de verre UD (taux volumique de fibre de verre est à 50%). Un thermocouple a été positionné au cœur de la pièce. Durant le refroidissement, l'évolution de la température au cœur de la pièce a été enregistrée. La Figure III- 57.a présente l'évolution de la température au cœur de composite obtenue par la mesure expérimentale et celle issue de la simulation numérique ainsi que l'écart entre les deux. Numériquement, les conditions aux limites sont imposées de la même manière que le cas précédent (IV.1.3). Dans ce cas, le refroidissement est beaucoup plus lent. Nous remarquons, que les valeurs issues du modèle numérique sont en excellent accord avec les mesures avec un écart maximum de 2 °C. La Figure III- 57.b présente l'évolution de la dérivée de la température obtenue par la simulation et celle issue des mesures. Dans un premier temps, nous remarquons que les résultats obtenus sont très bruités. Nous constatons également que la température chute brusquement au début à cause de l'arrêt de chauffage du moule. Ensuite, la vitesse de refroidissement diminue après 1000 secondes. Durant le refroidissement, à environ 3500 secondes nous observons un pic (obtenues par les mesures et la simulation) traduisant le ralentissement du refroidissement à cause de la cristallisation de la matrice thermoplastique.



a)



b)

Figure III- 57 a) Température au cœur de la plaque en composite obtenue par des mesures expérimentales et numériques et leur écart de température b) Dérivée de la température au cœur de la plaque

V. Conclusion partielle

Nous avons montré dans cette étude la faisabilité de prédire avec précision la température de cristallisation au cours de l'élaboration de composites à matrice thermoplastique. Dans un premier temps les propriétés thermo-physiques du composite et de ces constituants ont été déterminées en fonction de la température et de l'état physique de la matrice. La cinétique de cristallisation isotherme a été déterminée à l'aide de mesures DSC. La DSC flash a été utilisée pour étudier la cristallisation isotherme dans une large gamme de température (entre 100 et 230°C), ce qui est un avantage considérable pour pouvoir prendre en considération l'étendue des conditions de cristallisation que l'on peut rencontrer. Le coefficient de Nakamura K_{Nak} a été déduit à partir du coefficient K_{Av} . L'estimation de la cinétique de cristallisation et les propriétés thermophysiques nous ont permis de modéliser les problèmes des transferts de chaleur couplés à la cristallisation. Le couplage a été réalisé en utilisant un logiciel utilisant les éléments finis. Des analyses numériques ont été effectuées afin d'aborder les sensibilités de la température et la cristallinité relative aux paramètres de cinétique de cristallisation (n , K_{Nak} , ΔH_c) ainsi qu'aux propriétés thermophysiques (ρ , c_p , λ). Grâce aux résultats numériques obtenus, nous avons montré que l'exposant d'Avrami « n » et le coefficient K_{Nak} influent fortement sur la température de début de cristallisation (Tableau III- 3) donc sur la cinétique de cristallisation. Au contraire, nous avons constaté que les propriétés thermophysiques n'influent que peu sur la cristallisation.

Des mesures expérimentales ont été effectuées à plusieurs échelles (industrielle et laboratoire) sur du composite et afin de valider le modèle numérique ainsi que les méthodes que nous avons utilisées pour caractériser les propriétés thermophysiques et la cinétique de cristallisation. Les

résultats numériques et les résultats expérimentaux ont été comparés et nous avons montré qu'ils sont en très bon accord, même dans des conditions qui sont parfois assez éloignées de celles qui ont servi aux caractérisations. Cela nous permet d'affirmer la robustesse du modèle ainsi que la qualité de notre métrologie et des protocoles d'estimation de paramètres employés.

Liste des références

- [1] S. G. Advani and A. Bernard, "Energy equation and the crystallization kinetics of semicrystalline polymers: regimes of coupling," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 38, no. 5, pp. 819–832, 1995.
- [2] R. Le Goff, "Etude et modélisation des transferts thermiques lors de la solidification de pièces injectées en polymère semi-cristallin chargé de fibres, thèse de doctorat, université de Nantes," 2006.
- [3] P. Le-Bot, "Comportement thermique des semi-cristallins injectés Application à la prediction des retraits, thèse de doctorat, université de Nantes," 1998.
- [4] G. Eder, "Stefan problem and polymer processing," *Polym. Bull.*, vol. 11, no. 2, pp. 93–98, 1984.
- [5] K. Nakamura, T. Watanabe, K. Katayama, and T. Amano, "Some Aspects of Nonisothermal Crystallization of Polymers. I. Relationship Between Crystallization Temperature, Crystallinity, and Cooling Conditions," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 16, pp. 1077–1091, 1972.
- [6] K. Nakamura, K. Katayama, and T. Amano, "Some Aspects of Nonisothermal Crystallization of Polymers. II. Consideration of the Isokinetic Condition," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 17, pp. 1031–1041, 1973.
- [7] R. M. Patel and J. E. Spruiell, "Crystallization Kinetics During Polymer Processing - Analysis of Available Approaches for Process Modeling," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 31, no. 10, pp. 730–738, 1991.
- [8] X. Tardif, "cristallisation et transferts thermiques dans un polymère thermoplastique semi-cristallin en refroidissement rapide sous pression," 2012.
- [9] T. . Instruments, "Differential Scanning Calorimetry (DSC) Basic Theory & Applications Training," 2009.
- [10] A. Boller, Y. Jin, and B. Wunderlich, "Heat capacity measurement by modulated DSC at constant temperature," *J. Therm. Anal.*, vol. 42, pp. 307–330, 1994.
- [11] B. Le Neindre and P. Cancouët, "Équations d ' état des polymères," *Tech. l'ingénieur*, 2009.
- [12] P. G. Tait., *Physics and chemistry of the voyage of H.M.S challenger*, vol. 2. Londres, 1888.
- [13] J. H. Dymond and R. Malhotra, "The Tait equation: 100 years on," *Int. J. Thermophys.*, vol. 9, no. 6, pp. 941–951, 1988.
- [14] G. Tammann, "Über die Abhängigkeit der Volumina von Lösungen vom Druck," *Z. Phys. Chemi*, vol. 17, p. 620, 1895.
- [15] C. A. Hieber, "Modeling/Simulating the Injection Molding of Isotactic Polypropylene," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 42, no. 7, 2002.
- [16] R. S. Spencer and G. D. Gilmore, "Equation of State for High Polymers," *J. Appl. Phys.*, vol. 21, pp. 523–526, 1950.
- [17] J. F. Luyé, "Etude thermophysique du refroidissement du polypropylène injecté, thèse de doctorat, université de Paris," 1999.
- [18] C. P. Chiu, K. . Liu, and J. . Wei, "A methode for measuring PVT relationships of thermoplastics using an injection molding machine," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 35, no. 19, pp. 1505–1510, 1995.
- [19] B. Pignon, X. Tardif, N. Lefèvre, V. Sobotka, N. Boyard, and D. Delaunay, "A new PvT device for high performance thermoplastics: Heat transfer analysis and crystallization kinetics identification," *Polym. Test.*, vol. 45, pp. 152–160, Aug. 2015.
- [20] B. Le Neindre and P. Cancouët, "Mesure des volumes spécifiques des polymères," *Tech.*

- l'ingénieur*, 2009.
- [21] A. Millisher, D. Delaunay, and Y. Jarny, "A. Millisher, D. Delaunay, and Y. Jarny, 'Thermomechanical coupling in BMC injection process : characterization, modelization and experimental validation,' in," in *the 3rd Canadian International Conference on composites*, 2001, pp. 191–202.
- [22] B. Pignon, "caractérisation des polymères semi-cristallins en condition thermique extrême, thèse de doctorat, université de Nantes," 2015.
- [23] X. Tardif, A. Agazzi, V. Sobotka, N. Boyard, Y. Jarny, and D. Delaunay, "A multifunctional device to determine specific volume , thermal conductivity and crystallization kinetics of semi-crystalline polymers," *Polym. Test.*, vol. 31, no. 6, pp. 819–827, 2012.
- [24] B. Le Neindre and P. Cancouët., "Mesure des volumes spécifiques des polymères," *Tech. l'ingénieuriques*, pp. 0–12, 2009.
- [25] "Isolation thermique - détermination de la résistance thermique et des propriétés connexes en régime stationnaire - méthode de la plaque chaude gardée," *ISO8302*, 1991.
- [26] B. Hay, J. Filtz, and J. Hameury, "Estimation de l' incertitude de mesure de la diffusivité thermique par méthode flash - Application à cinq matériaux homogènes," *Rev. française métrologie*, vol. 14, pp. 3–11, 2008.
- [27] W. J. Parker, "Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity," *Appl. Phys.*, vol. 32, pp. 1679–1684, 1961.
- [28] A. B. Donaldson, "diffusivity measurement by a radial heat flow method," *J. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 4584, p. 4584, 1975.
- [29] V. Félix, "Caractérisation Thermique de Matériaux Isolants Légers Application à des Aérogels de Faible Poids Moléculaire, thèse de doctorat, université de Nancy," 2011.
- [30] Y. Jarny and P. Guillemet, "Estimation simultanée de la conductivité thermique et de la chaleur spécifique de matériaux orthotropes, Congrès SFT, (2001), 609-614.," *congrès SFT*, pp. 609–614, 2001.
- [31] M. Gustavsson, E. Karawacki, and S. E. Gustafsson, "Thermal conductivity, thermal diffusivity and specific heat of thin samples from transient measurement with Hot Disk sensors," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 65, no. 12, p. 3856, 1994.
- [32] M. Thomas, N. Boyard, N. Lefevre, Y. Jarny, D. Delaunay, and N. Lefèvre, "An experimental device for the simultaneous estimation of the thermal conductivity 3-D tensor and the specific heat of orthotropic composite materials," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 53, no. 23–24, pp. 5487–5498, 2010.
- [33] G. Hakvoort and L. L. Van Reijen, "Measurement of the thermal conductivity of solid substances by DSC," *Thermochim. Acta*, vol. 93, p. 317, 1985.
- [34] D. M. Price and M. Jarratt, "Thermal conductivity of PTFE and PTFE composites," *Thermochim. Acta*, vol. 393, pp. 231–236, 2002.
- [35] C. P. Camirand, "Measurement of thermal conductivity by differential scanning calorimetry," *Thermochim. Acta*, vol. 417, pp. 1–4, 2004.
- [36] M. Schubnell, "2ème partie: developpement de méthodes en analyse thermique," 2005.
- [37] M. R. Kulkarni and R. P. Brady, "A model of global thermal conductivity in laminated carbon/carbon composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 57, pp. 277–285, 1997.
- [38] J. C. Maxwell, *A Treatise on Electricity and Magnetism*, In 3rd edi. New York:D.;
- [39] M. Villière, "Analyse des transferts de chaleur couplés à la saturation pendant l'imprégnation d'un renfort fibreux," Thèse de doctorat université de Nantes, Ecole polytechnique de l'université de Nantes, 2013.
- [40] X. Tardif, N. Boyard, V. Sobotka, and N. Lefèvre, "A new PvT device for the thermoplastics characterization in extreme thermal conditions .," *Key Eng. Mater.*, vol.

- 557, pp. 1619–1627, 2013.
- [41] R. Fulchiron, E. Koscher, G. Poutot, D. Delaunay, and G. Régnier, “Analysis of the pressure effect on the crystallization kinetics of polypropylene: dilatometric measurements and thermal gradient modeling,” *Macromol. Sci.*, vol. 40, pp. 297–314, 2001.
- [42] Brill R., “Über Das Verhalten Von Polyamiden Beim Erhitzen,” *J. für Prakt. chemie*, vol. 161, no. 1940, pp. 49–64, 1942.
- [43] J. C. Won, R. Fulchiron, A. Douillard, B. Chabert, J. Varlet, and D. Chomier, “Effect of the Pressure on the Crystallization Behavior of Polyamide 66,” *Appl. Polym. Sci.*, vol. 80, pp. 1021–1029, 2001.
- [44] N. Billon, C. Magnet, J. M. Haudin, and D. Lefebvre, “Transcrystallinity effects in thin polymer films Experimental and theoretical approach,” *Colloid Polym. Sci.*, vol. 272, pp. 633–654, 1994.
- [45] N. Billon and J. M. Haudin, “Influence of transcrystallinity on DSC analysis of polymers experimental and theoretical aspects,” *Therm. Analysis*, vol. 42, pp. 679–696, 1994.
- [46] N. E. Zafeiropoulos, C. A. Bailli, and F. L. Matthews, “A study of transcrystallinity and its effect on the interface in flax fibre reinforced composite materials,” *Composites*, vol. 32, pp. 525–543, 2001.
- [47] E. Koscher, “Effets du cisaillement sur la cristallisation du polypropylène: aspects cinétiques et morphologiques, Thèse de l’université Claude Bernard Lyon 1.” 2002.
- [48] L. Li and W. H. De Jeu, “Shear-Induced Crystallization of Poly (butylene terephthalate): A Real-Time Small-Angle X-ray Scattering Study,” *Macromolecules*, vol. 37, pp. 5646–5652, 2004.
- [49] J. V. Beck, “Inverse heat conduction.” 1985.

Chapitre IV

Elaboration de composites à base de PA 66 avec un procédé RTM / Etude du confinement de la matrice par les fibres

Sommaire

<u>I. PRESENTATION DU TISSU</u>	167
I.1. PERMEABILITE DES RENFORTS FIBREUX	168
I.2. ESTIMATION DU TEMPS D'INJECTION	170
<u>II. ELABORATION DE COMPOSITES A BASE DE LA RESINE PA 66 (F)</u>	171
II.1. PROTOCOLE ET CONDITIONS EXPERIMENTALES	171
II.1.1. ANALYSE DES ENREGISTREMENTS EN PRESSION LORS DE L'ELABORATION DES COMPOSITES	171
II.1.2. VITESSE D'ECOULEMENT	174
II.1.3. ESTIMATION DU TAUX DE CISAILLEMENT	176
II.2. ANALYSE DES FLUX DE CHALEUR LORS DE L'ELABORATION DES COMPOSITES	181
II.3. INFLUENCE DU CISAILLEMENT SUR LA CRISTALLISATION	183
II.4. ETUDE DE LA CRISTALLISATION DANS UN MILIEU CONFINE PAR LES MECHES ET LES FIBRES	187
<u>III. ESTIMATION EXPERIMENTALE DE LA RESISTANCE THERMIQUE DE CONTACT « RTC »</u>	190
<u>IV. CONCLUSION PARTIELLE</u>	194

Liste des figures

Figure IV- 1: Structure de base de la préforme unidirectionnelle de verre HM avec a) la mèche principale, b) le fil de trame, c) le fil de chaîne “spacer” .	168
Figure IV- 2 Dispositif expérimental pour mesurer la perméabilité d’une préforme fibreuse (LOMC – Le Havre).	169
Figure IV- 3 Evolution des perméabilités saturées K_x et K_y en fonction du taux volumique de fibre pour les 3 préformes HM étudiées [1].	170
Figure IV- 4 Pièces composites à base du PA 66 (F) avec 50% vol de fibre de verre (UD HM 8136) :a) refroidissement après 1 minute de temps de maintien à 285°C et b) refroidissement après 10 min de temps de maintien à 285 °C	171
Figure IV- 5 a) Evolution de la pression et de la température mesurées à l’interface (moule/composite) pendant un cycle d’injection b) Différence de temps de réponse Δt entre les deux capteurs de pression.	173
Figure IV- 6 Pièce composite du PA 66 (F) injectée à une pression de 20 bar - Déformation de la préforme fibreuse et fuite de polymère fondu	173
Figure IV- 7 Evolution de la pression et de la température estimées à l’interface (moule/composite) pendant un cycle d’injection (couple de la vis à 10% - déplacement du piston du pot de transfert de 1,5 mm/min)	174
Figure IV- 8 Evolution du taux de vides en fonction du nombre capillaire modifié selon Patel (à gauche) [7], et représentation schématique des zones de création des micro- et macro-vides (à droite) [6]	175
Figure IV- 9 Ecoulement du PA 66 (F) dans une préforme (50% vol de fibre de verre) durant la phase de remplissage.	176
Figure IV- 10 Progression de la saturation du renfort [9]	176
Figure IV- 11 Interaction entre macromolécules [10]	177
Figure IV- 12 Evolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement avec une échelle Log-Log.	178
Figure IV- 13 Evolution de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement [10]	181
Figure IV- 14 Evolution de la densité de flux mesurée par le capteur de flux et l’évolution de la température mesurée par le thermocouple installé au centre de la pièce (50 % vol fibres)	182
Figure IV- 15 Evolution de la densité de flux de chaleur numérique pour différentes enthalpies de cristallisation	182
Figure IV- 16 Evolution de la pression et de la température pariétale pendant un cycle d’injection sans maintien (taux de fibres 50%vol).	184
Figure IV- 17 : Evolution de la vitesse de refroidissement à cœur de la pièce élaborée sans renfort après deux temps de maintien.	184
Figure IV- 18 : Evolution de la vitesse de refroidissement à cœur de la pièce composite chargée avec 30% vol de fibre de verre pour deux temps de maintien	185
Figure IV- 19 : Evolution de la vitesse de refroidissement à cœur de la pièce composite chargée avec 50% vol de fibres de verre pour trois temps de maintien	186
Figure IV- 20 : Evolution de la température à cœur pour différents taux de fibres et différents temps de maintien.	186

Figure IV- 21 : Micrographie MEB d'une coupe effectuée dans le sens chaîne.....	188
Figure IV- 22 : Thermocouples d'un diamètre de 25 μm placés dans la préforme (entre mèches et entre fibres).....	189
Figure IV- 23 : Positions des microthermocouples (25 μm) dans la préforme après la solidification.....	189
Figure IV- 24 : Evolution de la vitesse de refroidissement entre fibres et entre mèches.....	190
Figure IV- 25 : schématisation microscopique du contact entre un polymère fondu et le moule [23]	191
Figure IV- 26 : Schéma de l'échantillon modélisé en 1D afin d'estimer la RTC	192
Figure IV- 27 : Evolution des températures expérimentale et numérique à cœur de la pièce et écart entre elles en fonction du temps	192
Figure IV- 28 : Evolution de la résistance thermique de contact durant la solidification.....	193
Figure IV- 29 : Evolution de la résistance thermique de contact et la pression moyenne dans la cavité moulante	193
Figure IV- 30 : Evolution de la conductance ($1/\text{RTC}$) à l'état fondu d'un polypropylène injecté à différentes pression pour différentes valeurs de rugosité du moule [23].....	194

Liste des tableaux

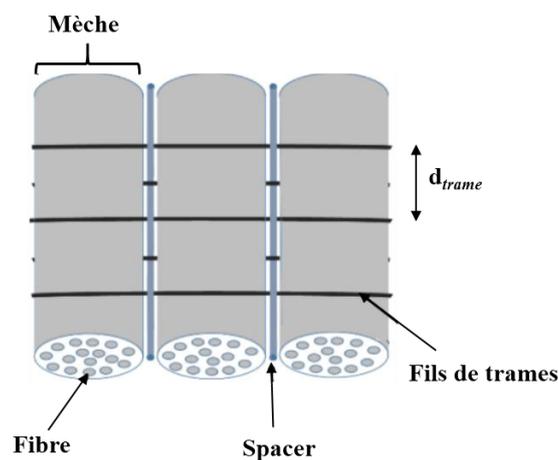
Tableau IV- 1 Caractéristiques des 3 tissus étudiés.	168
Tableau IV- 2 Estimation du taux de cisaillement maximum entre fibres et entre mèches (injection avec 50% vol de fibres de verre) et vitesse moyenne d'écoulement $V=1.16 \cdot 10^{-3}$ m/s	180

Dans ce chapitre, nous allons dans un premier temps présenter les tissus optimisés dans le cadre du projet TAPAS pour le procédé RTM-TP. Nous définirons ensuite le protocole expérimental que nous avons appliqué pour imprégner le renfort dans le dispositif développé au LTN. A ce stade, le bon fonctionnement de notre banc d'essais et de l'instrumentation associée sera validé. L'objectif premier de ce chapitre est de vérifier si la cristallisation du PA66 (F) est influencée par le confinement (espace poral entre mèches et espace intra-mèches) et le cisaillement de la matrice par les parois du moule et par le renfort présent dans celui-ci, en s'appuyant sur les données enregistrées par le capteur de flux, positionné en paroi du moule, et celles positionnés dans la préforme avec différents diamètres (80 et 25 μm), durant la phase de consolidation. Enfin, à partir de la densité de flux estimée par le capteur de flux nous estimerons la résistance thermique de contact (RTC) entre le moule et la pièce injectée.

I. Présentation du tissu

Les préformes sont constituées de mèches unidirectionnelles en fibre de verre à haut module mécanique (HM) fournies par la société Chomarat. La structure de base est représentée sur la Figure IV- 1. Elle est constituée de trois éléments structuraux:

- des mèches principales constituées de fibre de verre parallèles entre elles,
- des fils de trame qui maintiennent les mèches entre elles sur leurs parties supérieures et inférieures et espacés d'une distance d_{trame} entre eux,
- les fils de chaîne ("spacer") qui sont placés entre chaque mèche et qui serpentent entre les fils de trames supérieurs et inférieurs. Ils compactent et maintiennent ainsi la structure du tissu.



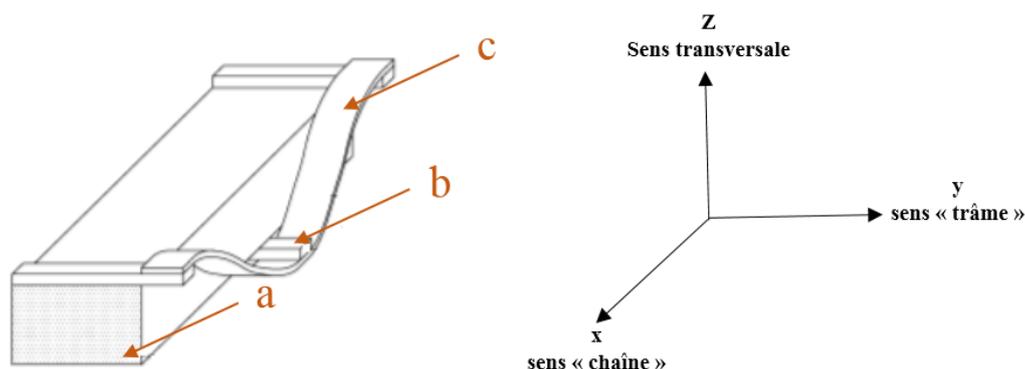


Figure IV- 1: Structure de base de la préforme unidirectionnelle de verre HM avec a) la mèche principale, b) le fil de trame, c) le fil de chaîne "spacer".

Les fils de trame sont enduits de co-polyamide pour limiter le mouvement relatif des mèches et augmenter ainsi la rigidité de la préforme. Les mèches de cette première génération de tissu étaient ensimées avec une résine polyester. Cependant, la dernière génération de tissu a un ensimage différent à base de polyamide ce qui lui confère une meilleure affinité avec la résine injectée ainsi qu'une meilleure tenue en température. Les fils de chaîne sont constitués de fibres d'un rayon moyen de 10 μm . Le Tableau IV- 1 présente les caractéristiques de ces 3 tissus optimisés et étudiés dans le cadre de ce projet. L'objectif est d'atteindre une perméabilité de l'ordre de 10^{-9} m^2 , dans le sens chaîne, pour un taux volumique de fibre d'environ 50 %. Pour ce faire, une modification de la structure des préformes a été réalisée pour faciliter le passage de fluide lors de l'injection en modifiant les paramètres suivants: distance entre deux fils de trame, le tex des "spacers" ainsi que la nature de l'ensimage [1].

Tableau IV- 1 Caractéristiques des 3 tissus étudiés.

Tissus UD HM	Masse surfacique [g.m^{-2}]	Mèche principale [tex]	Spacer [tex]	Fil de trame [tex]	Distance entre deux fils de trame [mm]	Ensimage
8134	514	1200	34	70	11	Polyester
8135	542	1200	34	70	5	Polyester
8136	594	1200	136	70	5	PA

Ces tissus ont été optimisés dans le cadre des travaux de thèse de G. Cazaux [1], en particulier pour en améliorer la perméabilité longitudinale. Cette amélioration a permis d'atteindre un temps d'injection de 10 min pour une plaque composite d'une longueur de 400 mm et élaborée par le procédé RTM-TP. Plus de détails sur les conditions de réalisation de ces plaques ont été présentés dans le chapitre III (paragraphe IV.1.2.1).

I.1. Perméabilité des renforts fibreux

La perméabilité pour chaque tissu a été mesurée expérimentalement à l'aide d'un banc disponible au Laboratoire Ondes et Milieux Complexes « LOMC » (Figure IV- 2) du Havre.

Les perméabilités déterminées pour les tissus sont celles dans le sens longitudinal i.e. dans le sens de la chaîne et de la trame (x et y, respectivement - Figure IV- 1).

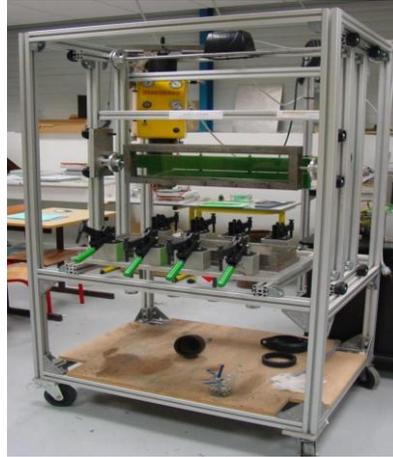


Figure IV- 2 Dispositif expérimental pour mesurer la perméabilité d'une préforme fibreuse (LOMC – Le Havre)

Une pompe d'injection (pouvant atteindre la pression de 2,5 bar) reliée au banc permet d'envoyer le liquide (huile silicone) dans la préforme. Ce banc est équipé de 8 capteurs de pression répartis sur tout le banc ainsi que d'une caméra pour enregistrer le déplacement du front d'imprégnation. L'analyse de l'ensemble de ces mesures permet de déterminer la perméabilité saturée en se basant sur la loi de Darcy [2] (Eq.IV-1). Cette mesure consiste à faire les enregistrements une fois que le liquide s'écoule à travers tout le banc. Le débit massique d'injection est alors mesuré en fonction de la pression d'injection imposée. Pour ce faire, l'huile silicone est récupérée dans un béccher sur une balance en sortie de banc. Après acquisition de toutes ces données, la perméabilité se détermine à partir de la relation suivante :

$$K = \mu \frac{Q}{\Delta P} \frac{L}{A} \quad \text{Eq.IV- 1}$$

Dans cette équation, K est la perméabilité intrinsèque du tissu étudié (m^2), Q est le débit volumique du liquide à travers la préforme ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), μ est la viscosité dynamique du liquide d'imprégnation ($\text{Pa} \cdot \text{s}$), L est la longueur de la préforme, A est la section de la préforme (m^2), et ΔP est la différence de pression entre l'entrée et la sortie du banc (Pa).

La Figure IV- 3 présente l'évolution de la perméabilité en fonction du taux volumique de fibre pour les trois tissus étudiés. Ces résultats sont obtenus par G. Cazaux [1]. Nous constatons que la perméabilité augmente avec la diminution du taux de fibre. Ceci est dû à la diminution de la perte de charge (ΔP) générée par la préforme durant la phase d'injection puisque l'espace poral est plus important. Nous remarquons également une évolution considérable des valeurs de perméabilité obtenues pour ces trois préformes au fur et à mesure des améliorations apportées à celles-ci. A titre d'exemple, pour un taux de fibre de 50% en volume, la perméabilité passe de $2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$ à $3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$ entre la première et la dernière version de ces préformes (UD 8134 et

UD 8136). L'amélioration de la perméabilité entre ces tissus est assurée par l'augmentation des espaces entre les mèches (assuré par les fils de chaîne « spacer ») qui facilite le passage du fluide durant l'injection et ainsi améliore l'imprégnation.

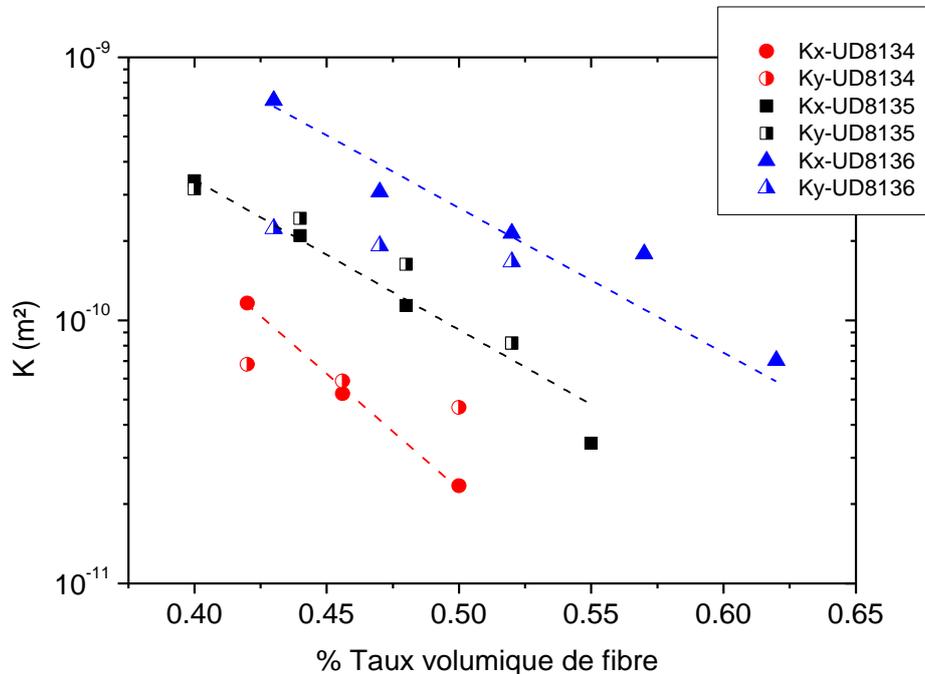


Figure IV- 3 Evolution des perméabilités saturées \$K_x\$ et \$K_y\$ en fonction du taux volumique de fibre pour les 3 préformes HM étudiées [1].

I.2. Estimation du temps d'injection

Une fois la perméabilité estimée, le temps d'injection peut être calculé connaissant les conditions de mise en œuvre. Lorsque la préforme est complètement imprégnée, la loi de Darcy permet de calculer le temps d'injection à partir de l'équation suivante [2] :

$$t_{inj} = L^2 \phi \frac{1}{\Delta P_{inj}} \frac{\mu}{2K_{sat}} \quad \text{Eq.IV- 2}$$

Dans cette équation, \$L\$ est la longueur de la préforme fibreuse (m), \$\mu\$ est la viscosité dynamique du fluide (Pa.s), \$\Delta P\$ est la différence de pression entre la sortie et l'entrée du moule (Pa), \$\phi\$ est le taux volumique des pores (ou porosité) et est égale à \$(1-v_f)\$ et \$K\$ est la perméabilité du renfort fibreux lorsque la préforme est complètement saturée en résine ou fluide (\$\text{m}^2\$).

Les temps d'injection peuvent donc être réduits en jouant sur les conditions de mise en œuvre. Ainsi l'augmentation de la pression d'injection donc de \$\Delta P_{inj}\$, ou bien celle du débit massique conduit à une réduction du temps d'injection. De la même manière, l'augmentation de la température du moule et/ou de celle d'injection du polymère conduit à une réduction de la viscosité donc à une réduction du temps d'injection. Cependant, il ne faut pas dépasser les

limites imposées par le procédé et le matériau (pression de fermeture du moule, la préforme peut se déformer à fort débit ou forte pression, dégradation du polymère aux hautes températures ...).

II. Elaboration de composites à base de la résine PA 66 (F)

II.1. Protocole et conditions expérimentales

Les injections sont effectuées à basse pression (< 7 bar) avec le PA 66 (F) pour les raisons discutées précédemment (meilleure stabilité thermique à l'état fondu, bonne mouillabilité et faible viscosité 20 Pa.s à 290 °C. Au préalable, les granulés de PA 66 (F) sont toujours placés sous vide pendant 8 heures dans une étuve à 100 °C afin de contrôler leur teneur en eau initiale. L'injection peut se faire dans une plage de température entre 280 et 290°C. Au-delà de 290°C, nous avons constaté que le PA 66 ainsi que l'ensimage des tissus s'oxydent/se dégradent rapidement. Ceci est en partie dû à l'oxydation de la matière utilisée pour l'ensimage (Tableau IV- 1). Toutefois, les tissus ensimés avec le PA s'oxydent moins vite que ceux ensimés avec le polyester, ce qui était attendu compte tenu du niveau de température auquel on travaille.

La Figure IV- 4 présente une comparaison entre deux pièces composites injectées au LTN dont les préformes sont préparées à partir de trois plis d'UD HM 8136 soit 50%vol. de fibres de verre. Ces deux pièces sont réalisées dans les mêmes conditions mais avec différents temps de maintien (1 et 10 min) à l'état fondu (285 °C). Il est clair sur cette image que le polymère a une stabilité limitée dans le temps à ces hautes températures.

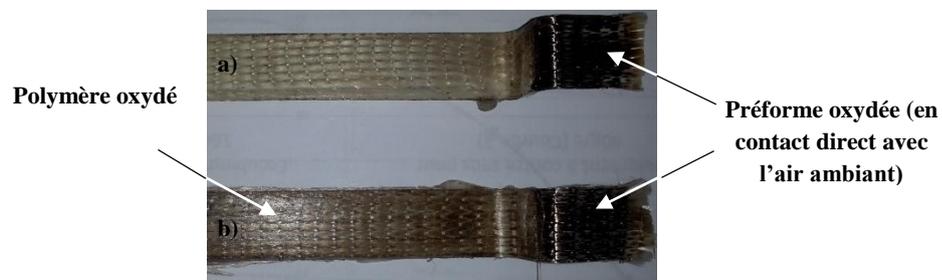


Figure IV- 4 Pièces composites à base du PA 66 (F) avec 50%vol de fibre de verre (UD HM 8136) :a) refroidissement après 1 minute de temps de maintien à 285°C et b) refroidissement après 10 min de temps de maintien à 285 °C

Les données enregistrées durant les cycles d'injection par les capteurs disposés dans le moule seront analysées afin de définir le bon protocole expérimental pour l'injection.

II.1.1. Analyse des enregistrements en pression lors de l'élaboration des composites

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'analyse des données enregistrées par les deux capteurs de pression. La préforme a été préparée à partir de trois plis de tissu de verre pour atteindre 50%vol de fibre de verre. Puis elle a été fixée dans la cavité moulante. Un thermocouple de diamètre 80 μ m a été placé au centre de la pièce, entre deux mèches, pour

enregistrer l'évolution de la température durant l'injection et au cours de la phase de refroidissement. Les granulés de PA 66 sont fondus à 285 °C par l'extrudeuse présentée au chapitre III. Le PA 66 fondu est alors envoyé dans le pot de transfert pour y être stocké. Ce dernier assurera l'injection du polymère fondu dans le moule, qui a aussi été chauffé à 285°C, lorsque la quantité nécessaire de PA sera atteinte. La vitesse de déplacement imposée du piston du pot transfert est de 5 mm/min. Elle est réglée par le couple moteur du pot de transfert. Dans nos premières expériences, l'injection a été effectuée avec un couple moteur limité à 20%. La Figure IV- 5.a présente l'évolution de la pression (en rouge) et de la température surfacique de la cavité moulante (en noir) durant le cycle d'injection. Nous observons une brusque augmentation des pressions dans la phase initiale qui marque l'arrivée de la résine à l'aplomb des capteurs. On peut noter le léger décalage en temps entre les deux capteurs lié au temps, pour la résine, de parcourir les 50 mm les séparant. Ici le décalage de temps est estimé à 12 s (Figure IV- 5.b). Un peu avant 120 s la montée en pression se stabilise, ce qui marque la régulation en pression de l'injection. Cette phase d'injection à pression constante dure jusqu'à environ 250 s. Durant cette phase les deux pressions mesurées évoluent alors en parallèle (ΔP constant égal à 3 bar), et ce temps de maintien de la pression nous permet de nous assurer de la bonne imprégnation des mèches et des fibres constituant le renfort. Notons ici que les injections se font avec l'évent fermé, ce qui génère des fuites dans le plan de joint du moule et donc des variations de pression. Le refroidissement rapide est alors initié (courbe noire). Il est marqué par une diminution de la pression à l'entrée causée par la diminution du volume spécifique de la matrice en raison de sa contraction thermique et de son retrait à la cristallisation. La cristallisation provoque une légère inflexion de la courbe de température puisque c'est un phénomène exothermique. Après la solidification de la pièce, nous constatons des valeurs de pression négatives, conséquence du retrait thermique et de l'adhésion du polymère sur les capteurs, ce qui provoque une mise en dépression de ceux-ci. Durant le refroidissement les deux capteurs de pression chutent avec un décalage en temps. Ceci peut s'expliquer par la présence d'une zone chaude proche de l'entrée durant le refroidissement, ce qui conduit à avoir une température non uniforme tout au long de la pièce durant le refroidissement. Cette zone chaude est due au collier chauffant (consigne à 300°C) disposé sur le canal en acier qui assure la liaison entre le moule et le pot de transfert.

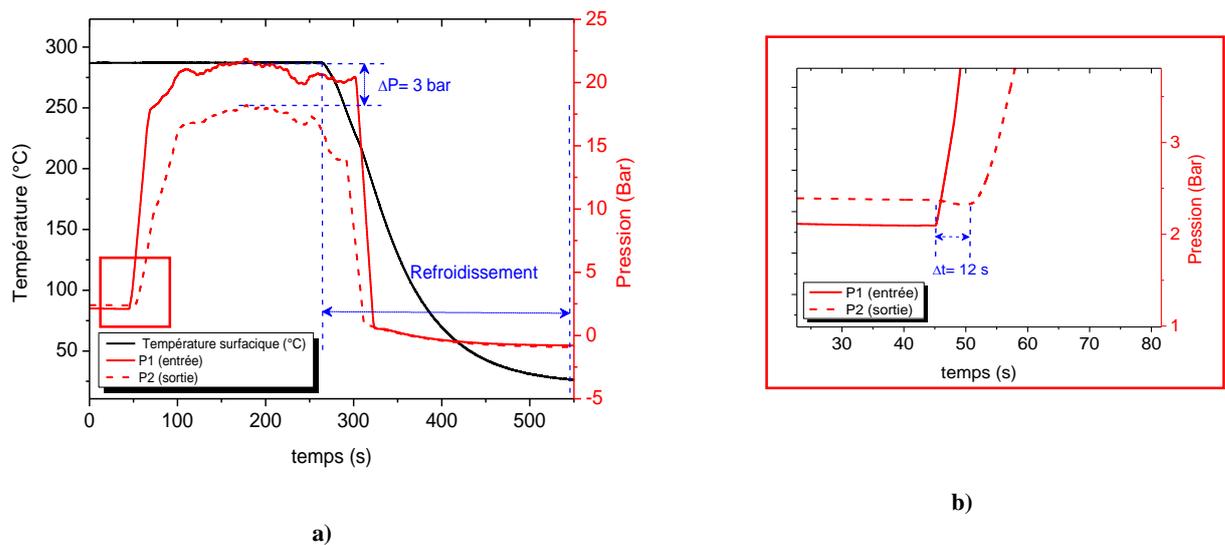


Figure IV- 5 a) Evolution de la pression et de la température mesurées à l'interface (moule/composite) pendant un cycle d'injection b) Différence de temps de réponse Δt entre les deux capteurs de pression.

A partir de l'évolution de la pression présentée sur la Figure IV- 5, nous constatons aussi que la pression est supérieure à la pression maximale ciblée par le projet (10 bar). Ce niveau important de pression provoque une fuite considérable pendant le remplissage. La Figure IV- 6 illustre cette remarque. Rappelons ici que la presse utilisée ne permet pas d'assurer une pression de fermeture supérieure à 12 bar. En plus, avec cette vitesse de déplacement du piston du pot de transfert (5 mm/min) les fils de trames sont déplacés et la préforme est déformée.



Figure IV- 6 Pièce composite du PA 66 (F) injectée à une pression de 20 bar - Déformation de la préforme fibreuse et fuite de polymère fondu

Pour cette raison, par la suite, nous avons injecté les autres pièces dans les mêmes conditions thermiques mais avec un couple moteur de 10% et une vitesse de déplacement du piston du pot de transfert beaucoup plus faible soit 1,5 mm/min. La Figure IV- 7 présente l'évolution de la pression et de la température surfacique du moule durant un cycle d'injection avec ce dernier couple moteur. Nous constatons que la pression maximale diminue considérablement jusqu'à environ 7 bar. Avec cette pression, les pièces élaborées sont dans la gamme de pression ciblée

par le projet. Nous constatons aussi que le temps de réponse entre les deux capteurs de pression augmente également pour passer à 25 s. Tous les cycles présentés par la suite ont été réalisés avec un couple moteur de 10% et une vitesse de 1.5 mm/min. Sur ces cycles, nous avons toujours relevé une pression maximale de l'ordre de 8 bar.

Notons que le démarrage du refroidissement s'accompagne d'une brusque oscillation de la pression, et ce de manière répétable dans nos expérimentations. Nous imputons ce phénomène à la vaporisation brutale de l'eau envoyée dans le moule à 290°C. En effet, nous travaillons sur une presse pneumatique, et la forte augmentation du volume de l'eau entraîne des mouvements brutaux dans les canaux de refroidissement qui se traduisent par des mouvements des plateaux de la presse, donc une oscillation sur les capteurs de pression. Mais nous reviendrons plus loin sur ce point et sur l'analyse des enregistrements de pression en cours de refroidissement.

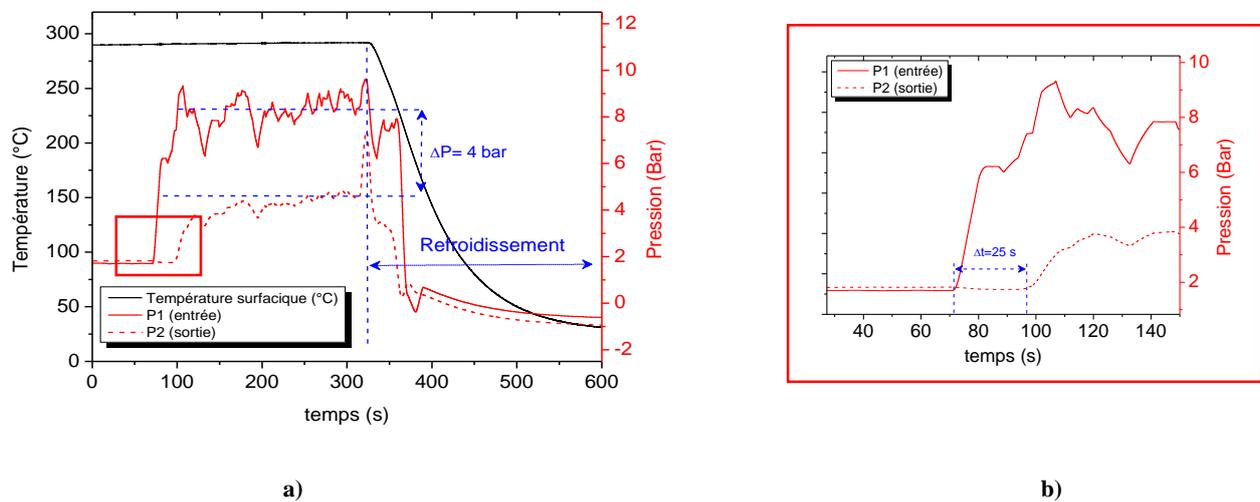


Figure IV- 7 Evolution de la pression et de la température estimées à l'interface (moule/composite) pendant un cycle d'injection (couple de la vis à 10% - déplacement du piston du pot de transfert de 1,5 mm/min)

II.1.2. Vitesse d'écoulement

A partir des évolutions des pressions mesurées, la vitesse moyenne du polymère lorsqu'il traverse la préforme peut être estimée à partir de l'équation suivante :

$$V_{polymère} = \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{X_{P2} - X_{P1}}{t_{P2} - t_{P1}} \quad \text{Eq.IV- 3}$$

Où Δt est la différence de temps de réponse entre les deux capteurs de pression (cf. Figure IV- 5 et Figure IV- 7) et Δx correspond à la distance entre les deux capteurs soit 50 mm. Avec un couple moteur de 10 %, le Δt moyen est estimé à 30 s soit une vitesse d'écoulement estimée à $1.16 \cdot 10^{-3}$ m/s. Rappelons que lors de l'injection, la saturation du renfort n'est pas homogène, il se forme ainsi une zone de saturation. Plusieurs auteurs [3-5] ont montré que, pour une

combinaison donnée d'un renfort et d'une résine, il existe une vitesse d'imprégnation optimale pour laquelle la quantité de vide totale créée est minimale (cf . Figure IV- 8).

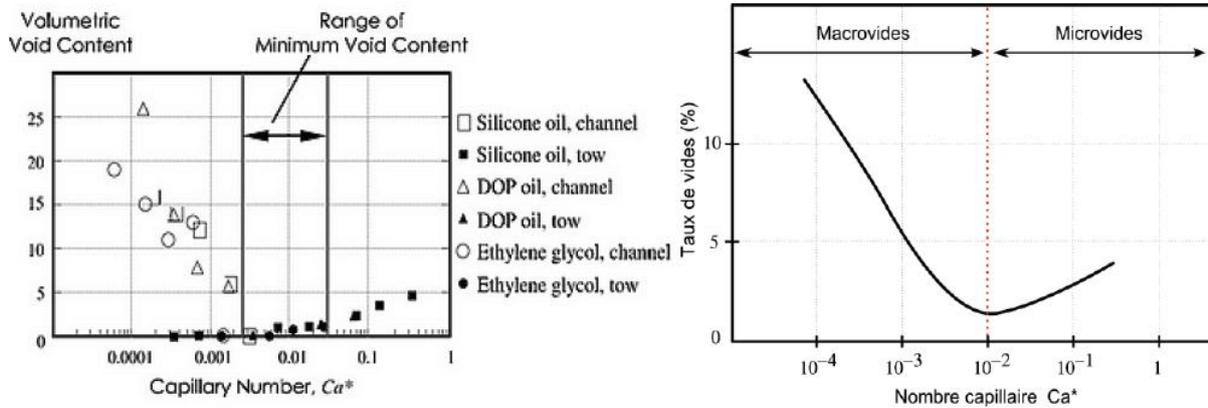


Figure IV- 8 Evolution du taux de vides en fonction du nombre capillaire modifié selon Patel (à gauche) [7], et représentation schématique des zones de création des micro- et macro-vides (à droite) [6]

On distingue ainsi un écoulement intra-mèches, de nature capillaire, et un écoulement de Stokes inter-mèches. Afin de quantifier la différence entre ces deux types d'écoulement, Patel *et al.* [7] ont proposé la définition d'un nombre adimensionnel appelé nombre capillaire et noté Ca . Cette grandeur permet de relier les paramètres d'injection aux propriétés du liquide et du renfort :

$$Ca = \frac{\mu V}{\gamma} \quad \text{Eq.IV- 4}$$

où μ est la viscosité dynamique du liquide ($Pa.s$), V sa vitesse moyenne globale (m/s), et γ la tension de surface liquide-vapeur (N/m). Certains auteurs [7] préfèrent quant à eux utiliser un nombre capillaire modifié Ca^* , incluant l'angle de contact θ pris par le liquide sur le renfort.

$$Ca^* = \frac{\mu V}{\gamma \cos \theta} \quad \text{Eq.IV- 5}$$

Il faut noter toutefois que l'angle de contact θ est un angle statique mesuré à l'équilibre. Cette valeur diffère donc par nature de l'angle de contact dynamique, qui est plus pertinent pour une injection, et c'est la raison pour laquelle l'utilisation du nombre capillaire modifié reste discutée.

L'angle de contact a été estimé pour le PA 66 (F) par un Tensiomètre DSA 100 au laboratoire LOMC à 35.6° pour une température de $290^\circ C$ en appliquant la méthode de la goutte posée. La tension de surface est estimée également par la méthode de la goutte pendante à $32.5 mN/m$ [Thèse G. Cazaux (2016)]. Avec ces données et selon nos conditions d'injection le nombre capillaire Ca^* est estimé à environ 0.15. Cela induit la présence de micro-vides dans la préforme (Figure IV- 8). Le fluide remplit d'abord les espaces entre les mèches puis l'intérieur des mèches comme le montre la Figure IV- 9. Cette figure présente la forme du front d'imprégnation du

renfort par le polymère fondu pour une préforme constituée de 3 plis (taux volumique de fibres de 50%). Cette visualisation a été réalisée en refroidissant le moule avant la fin de l'injection (réalisation d'un incomplet).

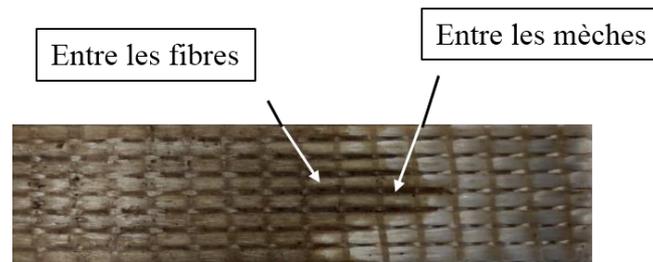


Figure IV- 9 Ecoulement du PA 66 (F) dans une préforme (50%vol de fibre de verre) durant la phase de remplissage.

Park *et al.* [8] considèrent que la saturation du renfort évolue avec le front de matière et suggèrent de distinguer trois régions correspondants à différents degrés de saturation (Figure IV- 10). La première zone où les espaces entre les mèches et ceux à l'intérieur des mèches sont complètement remplis est appelée « région saturée » et la ligne qui limite cette région est appelé front saturé. La deuxième zone se trouve dans la région où les pores entre les mèches sont complètement remplis alors que ceux à l'intérieur des mèches sont partiellement remplis, la ligne qui limite cette région est appelée front d'écoulement en milieu insaturé.

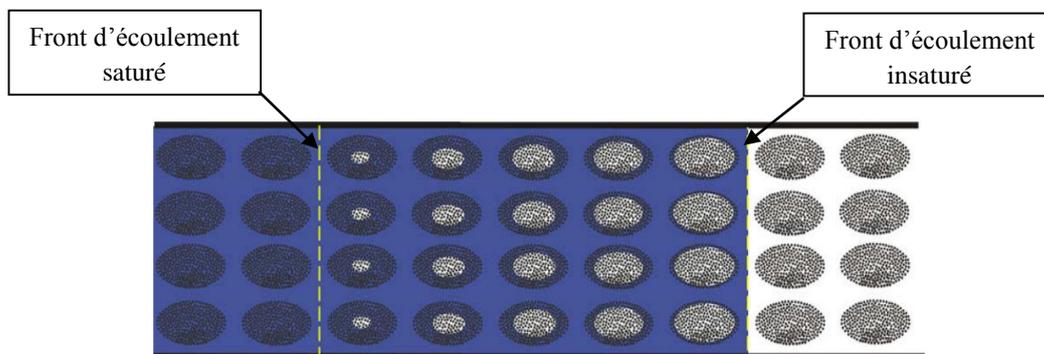


Figure IV- 10 Progression de la saturation du renfort [9]

II.1.3. Estimation du taux de cisaillement

Durant l'imprégnation de la préforme fibreuse par le polymère fondu, ce polymère est soumis à un cisaillement. Ce dernier existe à deux échelles: il peut être induit par le passage du polymère entre les fibres (dans les mèches) et entre les mèches ou bien encore entre les mèches et le moule. Pour un polymère fondu cisailé, les macromolécules restent enchevêtrées si la distance entre leurs centres de gravité est inférieure à leur rayon de giration R [10] (Figure IV- 11). Au cours d'un cisaillement, les sphères d'influence de 2 molécules ne se coupent que pendant un temps limité comme le montre la Figure IV- 11.

Pour deux molécules situées dans un plan normal au plan de cisaillement sur des lignes distantes de d , le temps de contact est :

$$t = \frac{\sqrt{4.R^2 - d^2}}{\dot{\gamma}.d}, \text{ si } d \leq 2R$$

Eq.IV- 6

$$t = 0, \text{ si } d > 2R$$

Il faut alors faire intervenir la notion de durée des mouvements moléculaires, soit le temps de relaxation (t_r). Or, la formation d'un enchevêtrement ou d'ailleurs sa destruction, exige un mouvement moléculaire d'ensemble et on peut donc admettre en première approximation que :

- si les sphères d'influence de deux molécules se coupent pendant un temps de contact « t » inférieur au temps de relaxation (t_r), l'enchevêtrement n'a pas le temps de s'établir.
- si ce temps « t » est supérieur au temps de relaxation, l'enchevêtrement s'établit effectivement
- enfin, un enchevêtrement existant met un temps de relaxation à disparaître après l'instant de séparation des sphères d'influence

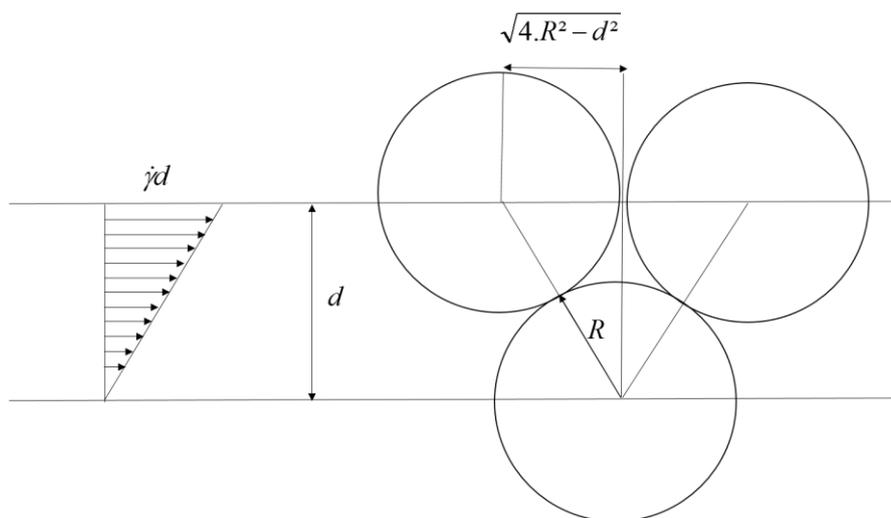


Figure IV- 11 Interaction entre macromolécules [10]

A partir de ces hypothèses, on comprend que la densité d'enchevêtrement dans le liquide dépend du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ [10] :

- si $\dot{\gamma} \ll 1/t_r$, la densité d'enchevêtrement est pratiquement celle qui existe dans le liquide au repos à l'équilibre,
- si $\dot{\gamma} \gg 1/t_r$, la densité d'enchevêtrement tend vers 0. Or la viscosité est d'autant plus grande que les enchevêtrements sont nombreux. La viscosité est donc décroissante avec le taux de cisaillement, la décroissance n'étant réellement observable que lorsque $\dot{\gamma}$ atteint l'ordre de $1/t_r$.

Les études en cisaillement les plus courantes sont réalisées à partir de rhéomètres. Ces mesures permettent de déterminer le comportement rhéologique du polymère fondu en fonction de plusieurs vitesses de cisaillement. La viscosité est la grandeur la plus couramment utilisée pour décrire le comportement d'un fluide. C'est une propriété intrinsèque du matériau [11]. Par exemple, si le fluide est placé entre deux plans parallèles d'aire S . Une force \vec{F} est exercée sur le plan supérieur. La contrainte tangentielle de cisaillement est $\tau = F/S$. Le gradient de vitesse $\dot{\gamma} = V/e$, τ et $\dot{\gamma}$ sont reliés par $\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$ où η (Pa.s) est la viscosité dynamique. Un fluide est dit Newtonien si sa viscosité dynamique « η » est indépendante de la contrainte appliquée et de la durée du cisaillement. Quand le fluide est non-Newtonien, la viscosité devient dépendante du taux de cisaillement. Lorsque l'on balaye une grande plage de vitesse de cisaillement, on obtient l'évolution de la viscosité présentée sur la (Figure IV- 12). Nous y remarquons deux plateaux. Le premier, aux basses vitesses de cisaillement qui marque le domaine Newtonien du fluide étudié, et le second qui marque l'orientation maximale des macromolécules. Ces deux plateaux sont liés par une loi puissance que traduit l'orientation progressive et de plus en plus importante des macromolécules avec la vitesse de cisaillement.

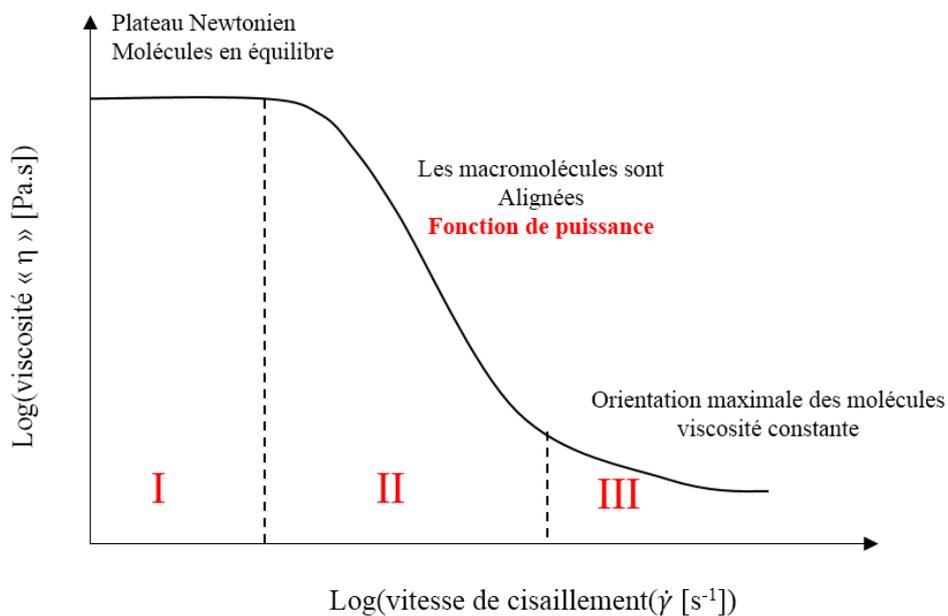


Figure IV- 12 Evolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement avec une échelle Log-Log.

Le comportement rhéologique des fluides peut être décrit par plusieurs modèles. Ces modèles décrivent les comportements des fluides complexes à l'aide des fonctions $\tau(\dot{\gamma})$ ou $\dot{\gamma}(\tau)$ permettant de définir la viscosité non Newtonienne sous la forme $\eta(\dot{\gamma}) = \tau(\dot{\gamma})/\dot{\gamma}$. Les deux modèles sans contrainte seuil les plus couramment utilisés sont :

Oswald-de-Waele (1923) [12]: c'est une loi de puissance, décrite par l'équation suivante :

$$\tau = k\dot{\gamma}^n \quad \text{Eq.IV- 7}$$

où k représente la consistance du fluide et n l'indice de pseudoplasticité ($n=0$ pour un corps rigide plastique et $n=1$ pour un fluide Newtonien). Cette loi décrit le cas des fluides à comportement indépendant du temps, qui peuvent présenter un comportement rhéo-fluidifiant ou rhéo-épaississant.

Modèle de Cross (1965) [12] : Ce modèle, comme celui de Carreau-Yassuda [13], tient compte des limites du comportement rhéologique. Aux faibles contraintes de cisaillement, on observe généralement un comportement Newtonien, avec un plateau de viscosité appelée viscosité à cisaillement nul et désignée par « η_0 » (Pa.s). Aux cisaillements élevés, un deuxième plateau apparaît et la viscosité est appelée viscosité à cisaillement infini désignée par « η_∞ » (Pa.s)

Le modèle de Cross [14] s'écrit :

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{1 + (\lambda \dot{\gamma})^n} \quad \text{Eq.IV- 8}$$

où λ et n sont des constantes; λ est un temps caractéristique de relaxation (s). η_0 et η_∞ sont les viscosités respectives à cisaillement nul et infini.

Dans notre étude, durant la phase de remplissage le polymère fondu subit un cisaillement par les fibres (dans les mèches) et par les mèches elle-même et le moule. Ce cisaillement peut affecter la cinétique de cristallisation durant le refroidissement [15,16]. La Figure I-13 dans le chapitre I, présente l'évolution du temps de demi-cristallisation d'un polypropylène iPP en fonction de vitesse de cisaillement obtenue par Koscher [16]. A partir de ces résultats, elle a montré que seulement for cisaillement peut influencer la cinétique de cristallisation. Il est donc indispensable de prendre en compte cette influence lors de la modélisation des transferts de chaleur couplés à la cristallisation.

Pour calculer le taux de cisaillement dans notre cas, nous considérons un écoulement de Poiseuille dans un tube, avec des conditions de non-glissement à la paroi. On cherche à calculer le taux de cisaillement à la paroi défini par $\dot{\gamma}_p$ et présenté dans l'équation suivante :

$$\dot{\gamma}_p = \dot{\gamma}_a \cdot \frac{3n+1}{4n} \quad \text{Eq.IV- 9}$$

Où « n » est l'indice de pseudoplasticité, la valeur de « n » varie selon la longueur de chaîne des polymères fondu entre 0.3 et 1 [10,17], $\dot{\gamma}_a$ est le taux de cisaillement apparent qui est défini par l'équation suivante [10]:

$$\dot{\gamma}_a = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad \text{Eq.IV- 10}$$

Où Q est le débit volumique (m^3/s), R est le rayon (m) fixé à $10 \mu m$ dans le cas du cisaillement entre fibres (et qui correspond au diamètre d'une fibre), soit à $85 \mu m$ dans le cas d'un

cisaillement entre mèches (mesurée sous un microscope pour un composite injecté renforcé à 50%vol de fibre de verre). Avec ces données nous présentons les taux de cisaillement maximums obtenus entre fibres et entre mèches dans le Tableau IV- 2.

Tableau IV- 2 Estimation du taux de cisaillement maximum entre fibres et entre mèches (injection avec 50%vol de fibres de verre) et vitesse moyenne d'écoulement $V=1.16 \cdot 10^{-3}$ m/s

n	Entre fibres		Entre mèches	
	$\dot{\gamma}_a$ (s^{-1})	$\dot{\gamma}_p$ (s^{-1})	$\dot{\gamma}_a$ (s^{-1})	$\dot{\gamma}_p$ (s^{-1})
0.3	$4.4 \cdot 10^2$	$7.0 \cdot 10^2$	$5.2 \cdot 10^1$	$8.3 \cdot 10^1$
0.4	$4.4 \cdot 10^2$	$6.1 \cdot 10^2$	$5.2 \cdot 10^1$	$7.2 \cdot 10^1$
0.5	$4.4 \cdot 10^2$	$5.6 \cdot 10^2$	$5.2 \cdot 10^1$	$6.5 \cdot 10^1$
0.6	$4.4 \cdot 10^2$	$5.2 \cdot 10^2$	$5.2 \cdot 10^1$	$6.1 \cdot 10^1$
0.7	$4.4 \cdot 10^2$	$4.9 \cdot 10^2$	$5.2 \cdot 10^1$	$5.8 \cdot 10^1$
0.8	$4.4 \cdot 10^2$	$4.7 \cdot 10^2$	$5.2 \cdot 10^1$	$5.6 \cdot 10^1$
0.9	$4.4 \cdot 10^2$	$4.6 \cdot 10^2$	$5.2 \cdot 10^1$	$5.4 \cdot 10^1$
1	$4.4 \cdot 10^2$	$4.4 \cdot 10^2$	$5.2 \cdot 10^1$	$5.2 \cdot 10^1$

Nous constatons, comme attendu, que le cisaillement induit par l'écoulement entre les fibres est beaucoup plus important que celui obtenu entre les mèches. Ceci est dû à la différence de taille de l'espace poral. Nous avons toutefois considéré que nous avions la même vitesse d'écoulement dans le but d'estimer une limite haute du taux de cisaillement. Ceci dit, la question de la distance inter-fibre est un autre paramètre qui peut modifier fortement ces résultats puisqu'on peut observer des distances inférieures au micromètre. Toutefois, dans un tel cas, la vitesse de l'écoulement sera beaucoup plus faible que celle observée expérimentalement entre les deux capteurs de pression. Notons ici que le taux de cisaillement peut atteindre $7 \cdot 10^2 s^{-1}$ dans nos conditions expérimentales.

La Figure IV- 13 présente l'évolution de la viscosité, à 290°C, en fonction de la vitesse de cisaillement [18] des différents polymères étudiés. Ces mesures ont été effectuées par l'équipe de recherche et développement de la société Solvay à l'aide d'un rhéomètre. Nous constatons que le PA 66 (B) a un comportement Newtonien entre 0 et $40 s^{-1}$. Par contre les PA 66 (E), PA 66 (F) et PA 66 (C) sont assimilables à des fluides Newtonien entre 10^{-1} et $500 s^{-1}$. A partir de ces données, et compte tenu des taux de cisaillements obtenus durant l'injection, nous considérons que l'écoulement du PA 66 (F) pendant l'imprégnation de la préforme fibreuse est Newtonien et donc que les macromolécules ne subissent pas d'orientation significative [10]. Il ne devrait donc pas y avoir de modification de la cinétique de cristallisation due au cisaillement lors des essais de confinement que nous réaliserons. Ceci peut être aussi confirmé par l'estimation du temps de relaxation du PA 66 (F) à partir des mesures rhéologiques plus approfondies (voir par exemple les travaux de C. Nicodeau [19]) mais qui n'ont pas été réalisées dans le cadre de ce travail.

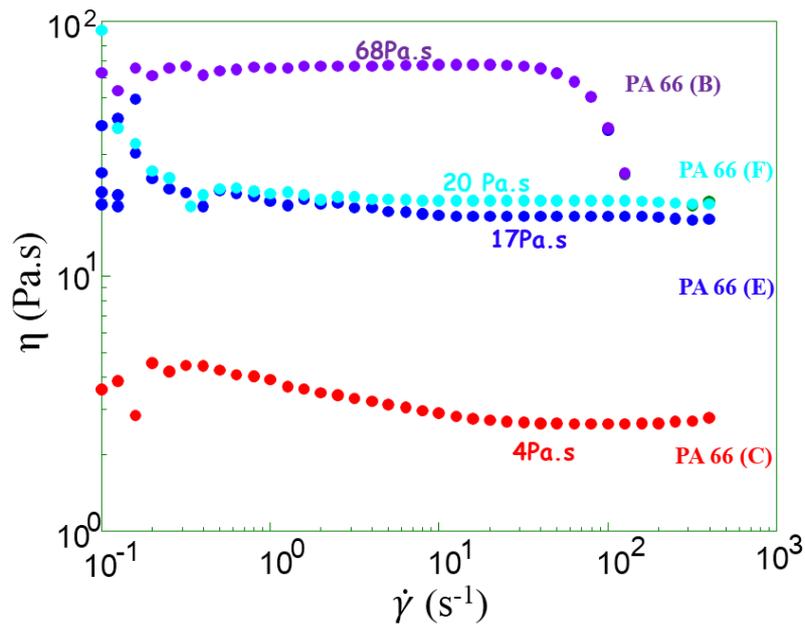


Figure IV- 13 Evolution de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement [10]

II.2. Analyse des flux de chaleur lors de l'élaboration des composites

Nous nous intéressons ici à l'analyse des données enregistrées par le capteur de flux disposé dans le moule. La Figure IV- 14 présente les évolutions, en fonction du temps, de la densité de flux de chaleur identifiée et de la dérivée de la température (vitesse de refroidissement) mesurée par le thermocouple placé dans le composite (50 %vol de fibres). L'analyse de l'évolution du flux de chaleur, courbe noire, montre que celui-ci augmente en raison du refroidissement de la pièce et du moule. Un double pic est ensuite observé un peu après 100 secondes. Le premier est imputable à la cristallisation du PA66 (phénomène exothermique). Le second correspond à la poursuite de l'augmentation initiale du flux induit par le refroidissement. Après environ 120 s, le flux échangé diminue en raison de la température plus faible du moule et de la pièce. Ceci est validé par l'analyse de la vitesse de refroidissement à cœur du composite. Le premier pic correspond bien au premier ralentissement de la vitesse de refroidissement en raison du dégagement de l'enthalpie de cristallisation. Et le second correspond à la diminution de la vitesse de refroidissement en raison de la diminution de l'écart de température entre la pièce et le fluide circulant dans le circuit de refroidissement. Ces résultats sont également confirmés par une étude numérique, en imposant les températures pariétales mesurées du moule comme conditions aux limites (Figure IV- 15), des transferts de chaleur couplés à la cinétique de cristallisation suivant les équations des transferts de chaleur présentées dans le chapitre III.

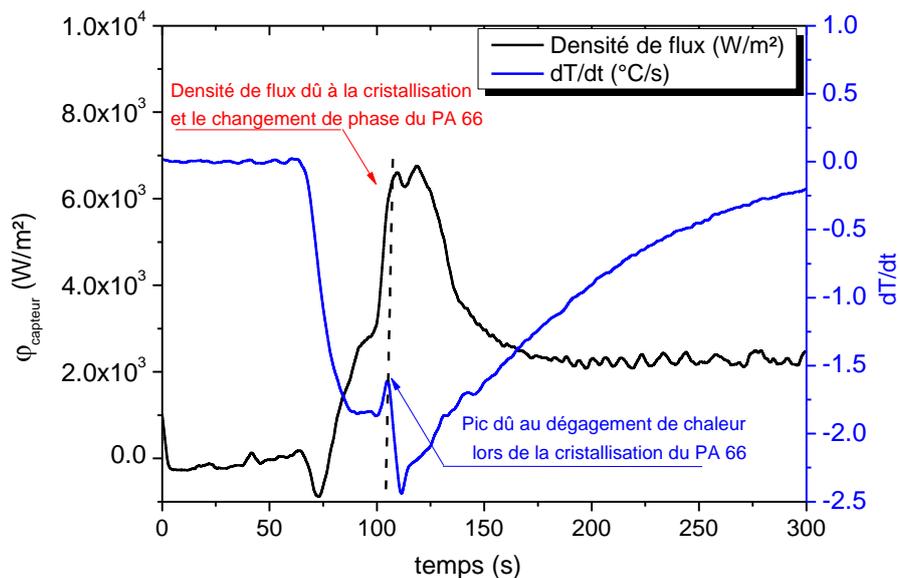


Figure IV- 14 Evolution de la densité de flux mesurée par le capteur de flux et l'évolution de la température mesurée par le thermocouple installé au centre de la pièce (50 %vol fibres)

Cette étude montre que la courbe de densité de flux de chaleur obtenue à partir de la simulation numérique présente bien le double pic. Celui-ci décroît jusqu'à disparaître lorsque l'on diminue l'enthalpie de cristallisation jusqu'à l'annuler. Le couplage thermique / cinétique de cristallisation est bien pris en compte mais nous n'avons pas considéré la modification des propriétés thermophysiques induites par l'augmentation du taux de renfort lorsque ΔH_c diminue. Rappelons ici que l'objectif de cette modélisation numérique est de justifier l'origine de ces deux pics obtenus par les mesures.

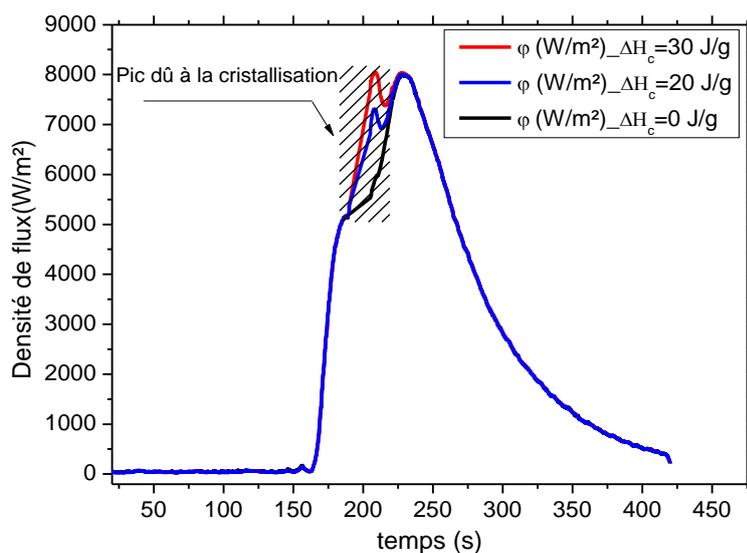


Figure IV- 15 Evolution de la densité de flux de chaleur numérique pour différentes enthalpies de cristallisation

Ces mesures montrent le bon fonctionnement du dispositif expérimental. A partir des capteurs de pression nous avons pu suivre l'écoulement durant la phase de remplissage. La vitesse de l'écoulement nous a permis de quantifier le bon ordre de grandeur du taux de cisaillement maximum entre les fibres et entre les mèches.

Les données enregistrées par le capteur de flux et le thermocouple placé dans la préforme nous ont permis d'analyser les transferts de chaleur durant la consolidation de la pièce. L'exothermie due à la cristallisation de la matrice a été observée.

II.3. Influence du cisaillement sur la cristallisation

Dans ce cadre, l'injection sera effectuée avec deux taux de fibres différents (50 et 30vol%) et pour trois temps de maintien à l'état fondu après remplissage (0, 2 et 4 min). Ce temps de maintien commence à l'instant où la pression P2 (sortie du moule) commence à se stabiliser et a atteint son maximum. Il est destiné à permettre aux macromolécules leur relaxation éventuelle après leur cisaillement durant la phase d'imprégnation. A titre d'exemple, la Figure IV- 16 présente le cycle d'injection pour une pièce imprégnée et refroidie avec un temps de maintien nul. Nous observons une augmentation des pressions dans la phase initiale qui marque l'arrivée de la résine à l'aplomb des capteurs avec un décalage en temps de 40 s entre P1 et P2. Le refroidissement (courbe noire) débute lorsque la pression P2 commence à se stabiliser car l'objectif est, dans ce cas particulier, de solidifier la pièce sans laisser de temps pour une éventuelle relaxation des macromolécules. A l'instant où le refroidissement a été lancé nous observons une brusque augmentation de la pression P2 et un légère augmentation de la pression P1. Ceci peut être expliqué par la présence d'un film de polymère entre les deux parties fixe/mobile du moule. En effet, nous travaillons avec l'évent fermé pour nous assurer de la bonne imprégnation du renfort. Rappelons que nous travaillons sur une presse pneumatique limitée en pression (10 bar). Par conséquent, lorsque le remplissage est complet, l'ensemble de la cavité monte en pression ce qui entraîne une légère fuite de résine dans le plan de joint. Passé cette augmentation brusque de la pression, on observe 3 phases dans la chute de pression. Une première entre 130 et 140 s que l'on impute à la contraction thermique de la matrice constituant le composite. Une seconde phase entre 140 et 150 s imputée elle à la cristallisation de la matrice PA66, cohérente avec les mesures thermiques. Une dernière phase après 150 s qui est la fin de la contraction thermique de la matrice solide. Notons ici que, sur la fin, la pression devient négative en raison de l'adhésion de la matrice sur les capteurs, qui sollicite donc ceux-ci en "traction" sur la fin du refroidissement.

Pour tous les essais, un thermocouple d'un diamètre de 80 μm , placé à cœur (entre trois plis) de chaque pièce, afin de comparer à chaque fois le temps de début de cristallisation. Les résultats expérimentaux obtenus avec différents taux de fibres seront comparés avec les résultats obtenus pour un polymère pur pour lequel le cisaillement à cœur est nul.

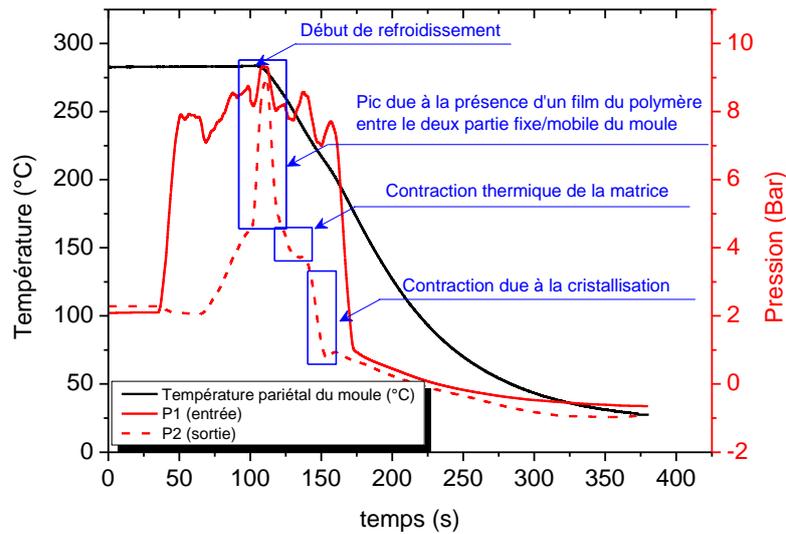


Figure IV- 16 Evolution de la pression et de la température pariétale pendant un cycle d'injection sans maintien (taux de fibres 50%vol).

➤ Cas d'un polymère pur

La Figure IV- 17 présente la vitesse de refroidissement à cœur d'une pièce élaborée en polymère pur pour deux temps de maintien de 2 et 4 min. Nous constatons que la vitesse de refroidissement augmente en valeur absolue jusqu'au moment où la cristallisation démarre. On remarque que la température de cristallisation est observée, pour les deux cas, à environ 242°C. On remarque également que la réponse thermique de la cristallisation n'est pas affectée par le temps de maintien puisqu'elle commence à la même température.

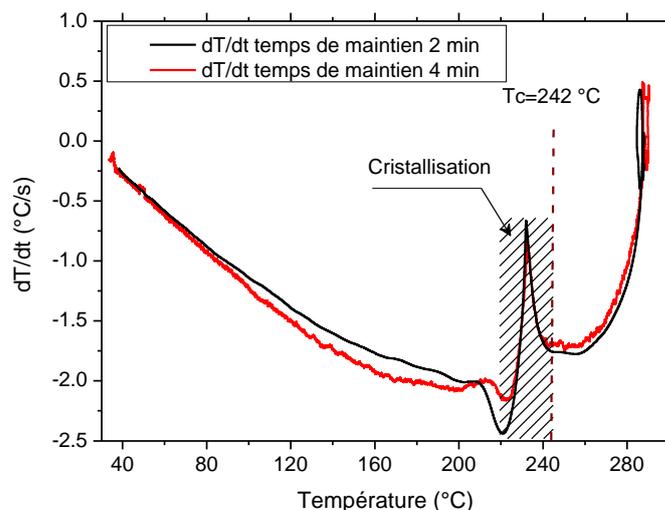


Figure IV- 17 : Evolution de la vitesse de refroidissement à cœur de la pièce élaborée sans renfort après deux temps de maintien

➤ Composite à 30% vol de taux de fibres

Cette fois-ci, la Figure IV- 18 présente l'évolution de la vitesse de refroidissement à cœur de la pièce composite chargée à 30 %vol de fibres de verre pour deux temps de maintien. Nous constatons que la vitesse de refroidissement diminue jusqu'au moment où la cristallisation démarre. Nous constatons que la température de cristallisation est également observée dans ces cas à environ 242 °C et elle n'est pas affectée par le temps de maintien.

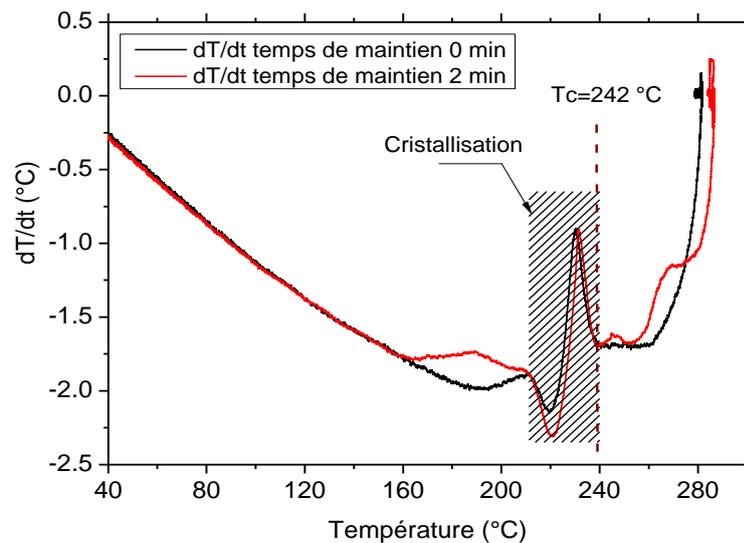


Figure IV- 18 : Evolution de la vitesse de refroidissement à cœur de la pièce composite chargée avec 30%vol de fibre de verre pour deux temps de maintien

➤ Composite à 50% vol de taux de fibres

La Figure IV- 19 présente l'évolution de la vitesse de refroidissement à cœur de la pièce pour les trois temps de maintien suivant: 0, 2 et 4 minutes. On remarque toujours que la température de cristallisation est observée à 242°C.

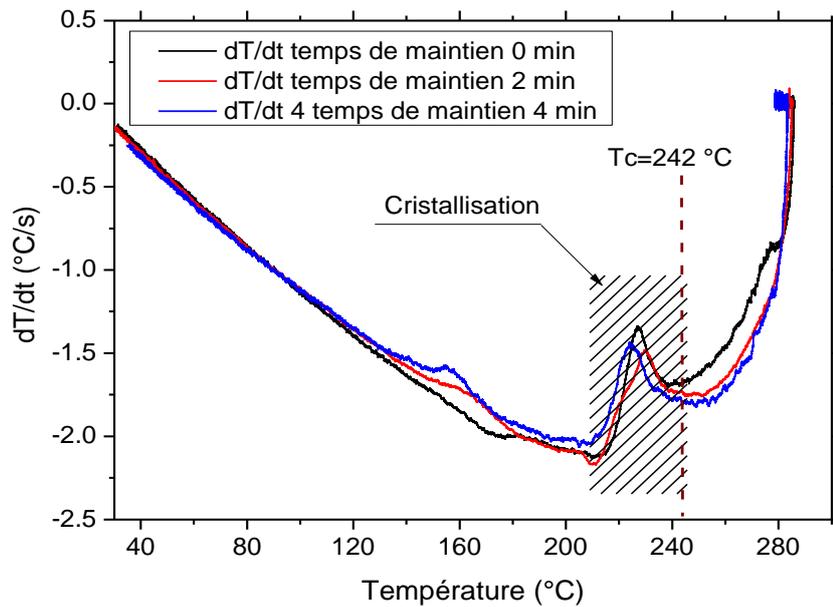


Figure IV- 19 : Evolution de la vitesse de refroidissement à cœur de la pièce composite chargée avec 50%vol de fibres de verre pour trois temps de maintien

La Figure IV- 20 présente l'évolution de la température à cœur pour différents taux de fibres de verre et différents temps de maintien. Nous remarquons que l'inflexion de la courbe due à la cristallisation est plus intense dans le cas d'un polymère pur. Ce dernier diminue progressivement avec l'augmentation du taux de fibres puis il devient difficile à observer pour le cas d'un composite contenant 50 % vol de fibres de verre.

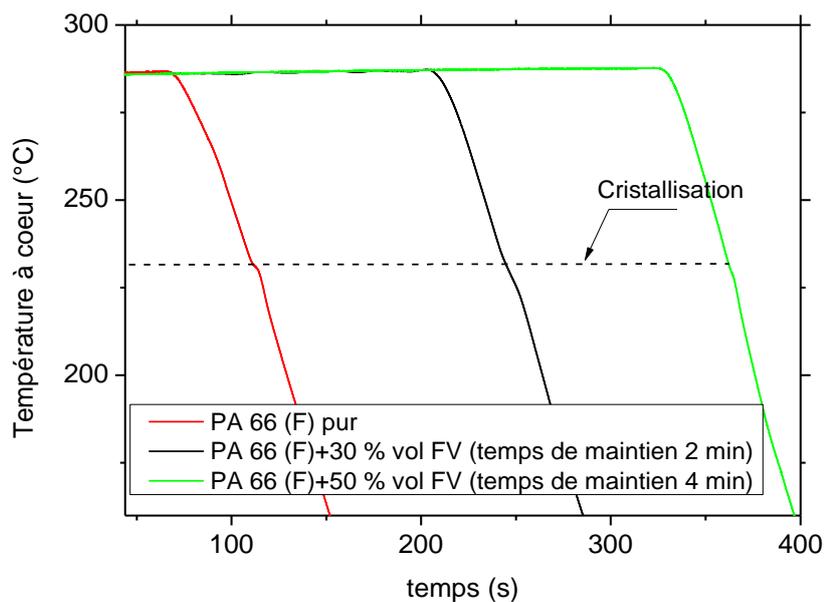


Figure IV- 20 : Evolution de la température à cœur pour différents taux de fibres et différents temps de maintien

Ces mesures pour trois taux de fibres (0%, 30% et 50% volumique) nous permettent d'affirmer que dans les conditions d'imprégnation du renfort considérées, le cisaillement engendré par les fibres sur le polymère en mouvement ne modifie pas la réponse thermique liée à la cristallisation. En effet, quel que soit le taux de fibre et le temps de maintien, la cristallisation démarre toujours aux environs de 242°C dans les conditions de refroidissement utilisées.

Toutefois, il subsiste la question du positionnement de nos sondes de températures dans le composite. En effet, nous avons montré au paragraphe II.1.3 que le cisaillement est beaucoup plus faible entre les mèches par rapport à celui existant dans les mèches entre les fibres. Or, nos thermocouples étant disposés entre les plis, il est très probable qu'ils mesurent la réponse thermique dans l'espace poral inter-mèches. Donc une réponse très proche de celle ayant lieu en masse, ce qui est d'ailleurs confirmé par nos mesures en l'absence de renfort. Dans la suite, nous nous intéressons donc plus finement à cette différence de localisation de sondes de température.

II.4. Etude de la cristallisation dans un milieu confiné par les mèches et les fibres

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'étude de l'influence du confinement matrice/fibres et matrice/mèches sur la réponse en température durant la solidification. Dans la partie précédente, nous avons montré que le cisaillement n'avait pas une influence détectable sur la température de début de cristallisation, en raison du taux de cisaillement entre les plis (où les thermocouples ont été positionnés) pas suffisamment élevé pour influencer la cinétique de cristallisation. Cependant, le cisaillement dans les mèches, entre la matrice et les fibres, peut être suffisant pour augmenter les nombres de germes et donc accélérer la cinétique de cristallisation comme cela a déjà été montré par Koscher [16]. Par conséquent, lors de la cristallisation à l'interface avec les fibres (où le taux de cisaillement atteint son maximum) il y a une certaine probabilité que le phénomène de transcristallinité puisse se produire si l'augmentation des germes est suffisante, dans ce cas la vitesse de cristallisation devrait augmenter. Au contraire, si le taux de cisaillement est faible, la germination ne sera pas amplifiée et donc la cinétique de cristallisation restera plus lente [20,21] en présence de renfort par rapport à une cristallisation de la matrice seule. Notons également que la rugosité de la fibre, son ensimage peuvent aussi conduire à une augmentation de la densité de nucléation.

Dans ce cadre, nous avons tout d'abord vérifié que le polymère fondu a bien imprégné les mèches. Pour ce faire, nous avons préparé un échantillon de nos pièces composites pour effectuer une observation de sa porosité par microscopie électronique (MEB). Après, une préparation spécifique de l'échantillon, effectuée par G. Cazaux (2016) au laboratoire LOMC du Havre, nous remarquons que la préforme est bien imprégnée par le PA 66 (F) aussi bien entre les mèches qu'à l'échelle des fibres, comme le montre la Figure IV- 21. Cependant, nous observons des microporosités (microfissures) peu nombreuses entre la matrice et les fibres. Cela peut être expliqué par la relaxation de contraintes résiduelles qui se développent durant la phase

de consolidation. Ces contraintes résiduelles sont induites par le retrait thermique et le retrait de cristallisation. Les contraintes d'origine thermique résultent de la différence de coefficient de dilatation thermique entre la fibre et la matrice, celle-ci possédant un coefficient de dilatation thermique largement supérieur à celui de la fibre (environ 10 fois) [22]. Les contraintes associées à la cristallisation sont engendrées par une diminution du volume spécifique de la matrice pendant le changement de phase contrairement aux fibres.

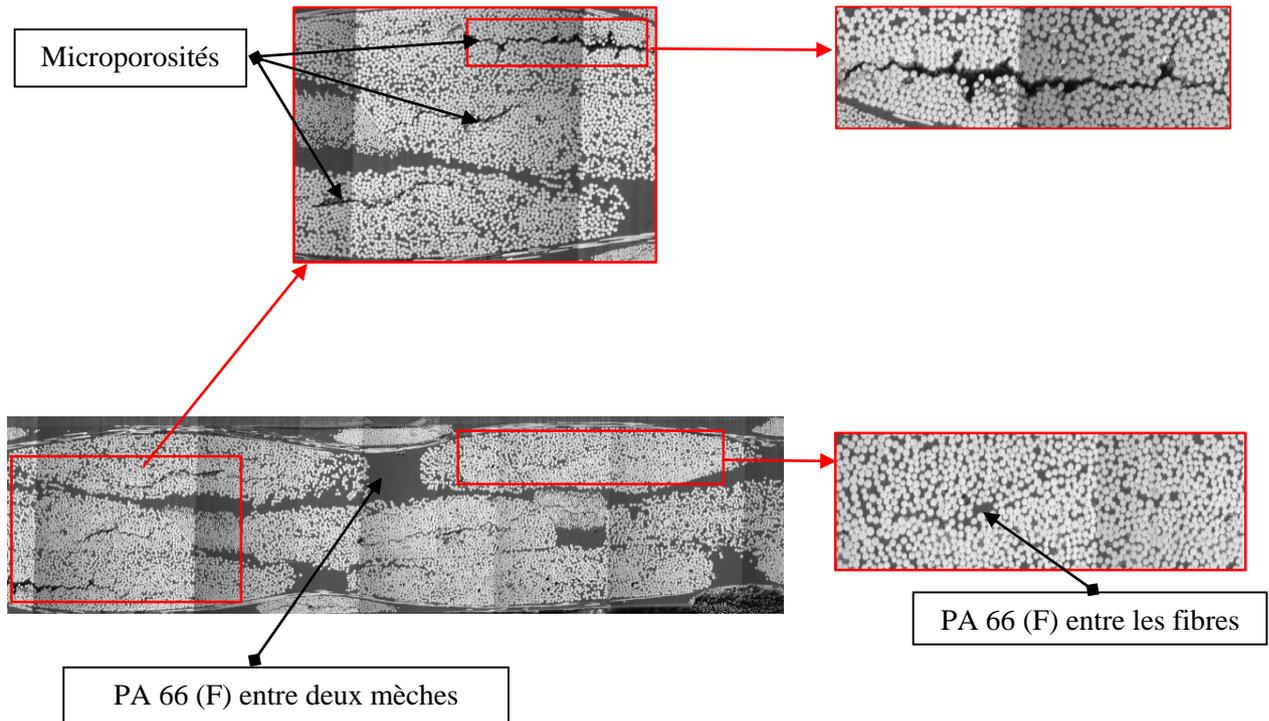


Figure IV- 21 : Micrographie MEB d'une coupe effectuée dans le sens chaîne

Nous pouvons donc maintenant instrumenter un échantillon par deux micro-thermocouples d'un diamètre 25 μm dont le diamètre assez proche de celui des fibres de verre et qui garantit une intrusivité limitée. Le premier est placé entre les fibres (dans une mèche) et l'autre entre deux mèches, comme le montre la Figure IV- 22. Ceci nous permettra, d'étudier thermiquement l'effet du confinement/cisaillement sur la cristallisation à deux échelles (macropores, micropores).

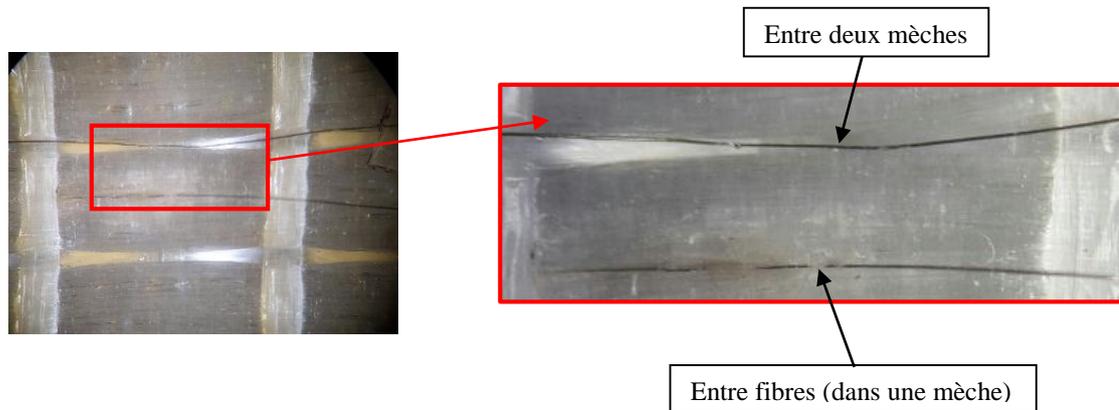


Figure IV- 22 : Thermocouples d'un diamètre de 25 µm placés dans la préforme (entre mèches et entre fibres)

Après la solidification de la pièce, nous avons localisé les micro-thermocouples dans la pièce afin de vérifier que la température mesurée est bien celle que nous souhaitons avoir i.e. entre les fibres et entre les mèches. Nous avons donc coupé la pièce composite, et à l'aide d'un microscope optique, nous retrouvons la position des micro-thermocouples entre les fibres et entre deux mèches comme le montre la Figure IV- 23.

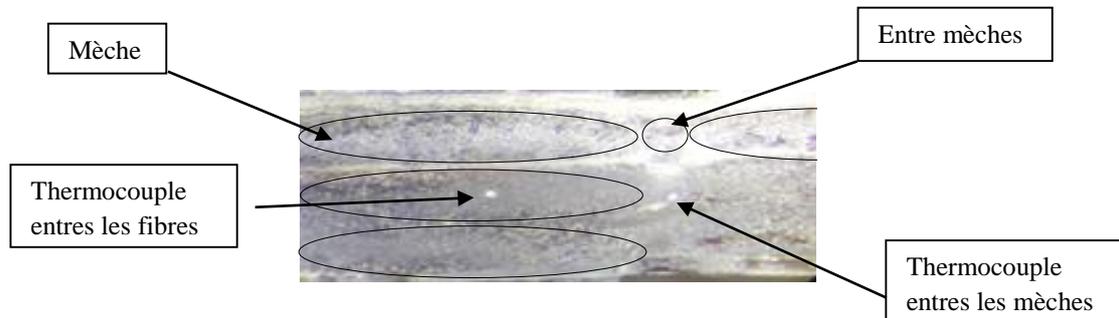


Figure IV- 23 : Positions des microthermocouples (25 µm) dans la préforme après la solidification

Durant le refroidissement nous traçons, sur la Figure IV- 24, l'évolution de la vitesse de refroidissement mesurée à cœur de la pièce par les deux micro-thermocouples. Nous constatons que la température de début de cristallisation est observée à 240 °C pour le thermocouple placé entre les fibres. Par ailleurs, la température de début de cristallisation mesurée par le thermocouple placé entre mèches est observée à 237.5 °C. Cet écart de température peut s'expliquer par l'influence de confinement de la matrice par les fibres si on considère cet écart comme significatif. Néanmoins, la température de début de cristallisation doit se déplacer vers les basses températures avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement, et ce n'est pas le cas ici. On observe que la vitesse de refroidissement entre mèche est, avant le début de la cristallisation, légèrement plus faible par rapport à celle entre fibre. Cela s'explique par une différence de conductivité thermique qui est localement plus élevée dans une mèche puisqu'elle

contient beaucoup de fibres de verre. Dans l'hypothèse où cet écart de température est significatif et reproductible (nous n'avons pu faire qu'une seule mesure), nous pouvons interpréter cette différence par l'effet des fibres sur la cristallisation : rôle d'agent nucléant dû à l'ensimage et/ou la rugosité, cisaillement entre fibres, qui vont augmenter la densité de germination et donc permettre d'initier la cristallisation à plus haute température en comparaison de l'effet purement thermique.

Cependant, nous ne sommes pas actuellement en mesure de discriminer, par ce type d'expérience, l'origine exacte du phénomène observé. Dans un premier temps, on peut envisager d'observer la cristallisation du PA 66 (F) autour d'une fibre unique avec une platine chauffante/refroidissante placée sous un microscope optique. Cela permettra de voir si la nature même de la fibre peut favoriser la germination autour de celle-ci, ou pas.

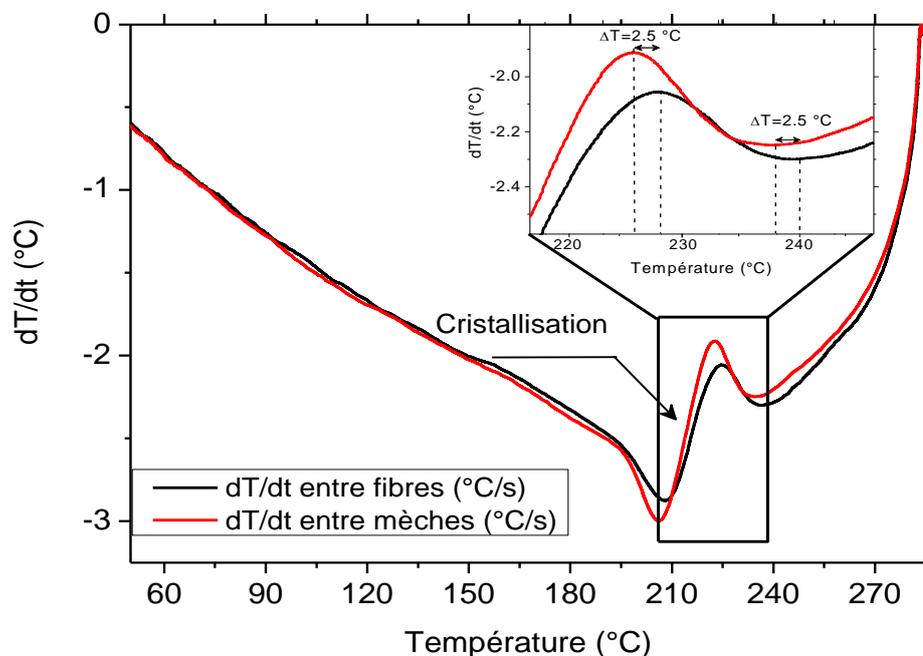


Figure IV- 24 : Evolution de la vitesse de refroidissement entre fibres et entre mèches

III. Estimation expérimentale de la résistance thermique de contact « RTC »

A l'échelle microscopique, le contact à l'interface entre le polymère et le moule ne s'effectue jamais sur toute la surface apparente du fait des rugosités de leurs surfaces (cf. Figure IV- 25). Entre les zones de contact subsiste un espace interstitiel, mauvais conducteur de la chaleur puisqu'il renferme de l'air. Il constitue un frein au transfert de chaleur, qui de ce fait passe de manière préférentielle au niveau des contacts directs. Le champ de température s'en trouve donc considérablement perturbé dans la région localisée de part et d'autre de l'interface. Il en résulte une constriction des lignes de flux, soit un allongement du parcours de la chaleur, qui est

responsable d'une partie de la résistance thermique de contact, l'autre étant liée à la résistance thermique interstitiel.

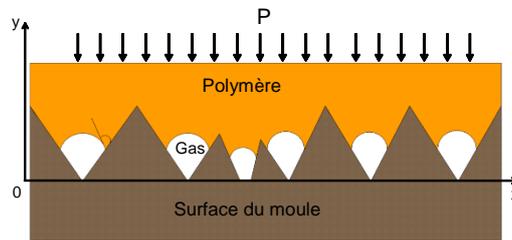


Figure IV- 25 : schématisation microscopique du contact entre un polymère fondu et le moule [23]

La résistance thermique de contact, en régime permanent, est définie par :

$$RTC = \frac{T_m(t) - T_p(t)}{\varphi} \quad \text{Eq.IV- 11}$$

Les mesures de la résistance thermique de contact entre un polymère et un moule sont rares dans la littérature. Nous allons présenter ci-dessous les quelques valeurs trouvées pour la RTC mesurée à l'interface polymère/moule. Le Goff [24] a modélisé la résistance thermique de contact lors de la solidification d'un polypropylène fondu dans un moule. La valeur de la RTC a été estimée avant la cristallisation à environ $5 \cdot 10^{-4}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$). Cette valeur est plus faible comparée à celles trouvées par Massé [25] soit $2.5 \cdot 10^{-3}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$) en raison de la différence de pression d'injection. Bendada [26] et Yu [27] trouvent également une résistance de contact de $5 \sim 6 \cdot 10^{-4}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$) mais pour des pressions plus élevées.

A partir des flux de chaleur mesurés et des températures pariétales du métal et de la pièce composite, il est possible de calculer la résistance thermique de contact ($\text{m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$) à l'interface à partir de l'équation (Eq.IV-11). Pour ce faire, à l'aide de notre modèle numérique décrit dans le chapitre III, nous avons estimé la température de surface de la pièce composite en imposant d'un côté la densité de flux $\varphi(t)$ mesurée par le capteur de flux et la température mesurée par la sonde de température $T(t)$ d'un autre côté de la pièce comme le montre la Figure IV- 26. A noter que la modélisation est réalisée à partir du moment où la préforme est considérée comme imprégnée par le PA 66 (F), i.e. lorsque la pression moyenne dans le moule est constante (6 bar).

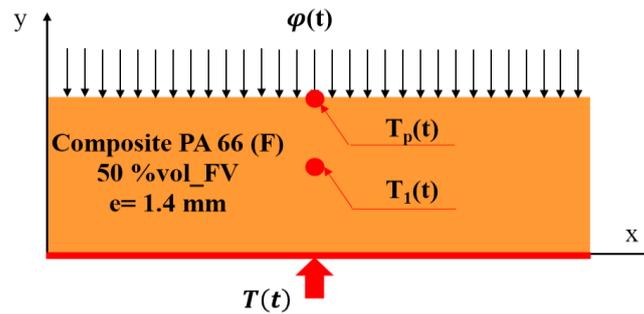


Figure IV- 26 : Schéma de l'échantillon modélisé en 1D afin d'estimer la RTC

La Figure IV- 27 présente la comparaison entre le profil de température à cœur de la pièce $T_1(t)$ obtenue par la modélisation numérique et celui mesuré, ainsi que l'écart entre eux. On remarque que les deux profils de température sont très cohérents entre 0 et 237 secondes avec un écart de 0.5°C . Ensuite, cet écart augmente à 2.5°C lorsque le refroidissement a été lancé, cela pourrait être expliqué par les chocs thermiques et mécaniques générés expérimentalement lors du passage de l'eau dans les circuits de refroidissement. On observe ensuite une diminution de l'écart de température jusqu'au moment de l'apparition du pic exothermique dû à la cristallisation du PA 66 (F). Une nouvelle augmentation de l'écart de température à cœur (5°C) est observée vers la fin de solidification entre 350 et 400 secondes. A partir de ces résultats nous montrons que l'écart de température entre les deux profils obtenus par la modélisation et la mesure reste faible. Ceci nous permet alors d'estimer avec confiance la température $T_p(t)$ de paroi du composite afin d'estimer la RTC (Figure IV- 26).

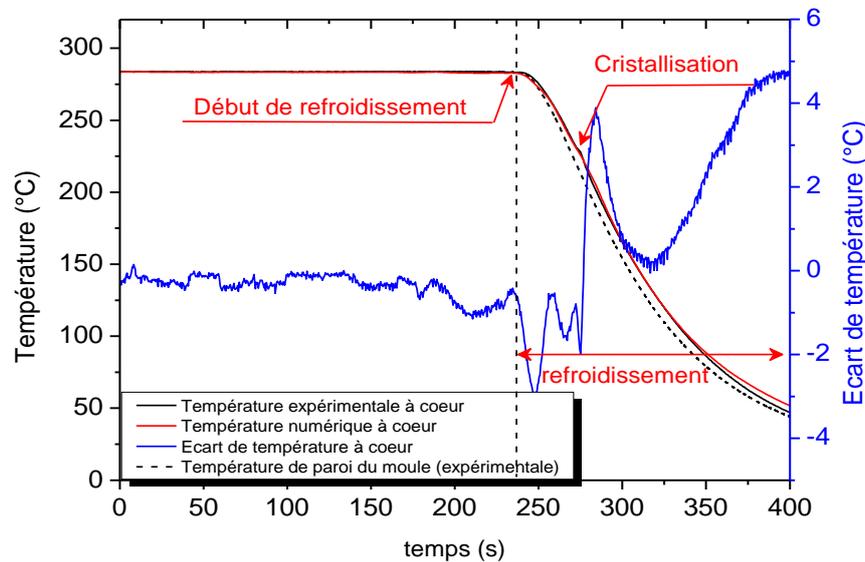


Figure IV- 27 : Evolution des températures expérimentale et numérique à cœur de la pièce et écart entre elles en fonction du temps

La Figure IV- 28 présente l'évolution de la résistance thermique de contact entre le moule et la pièce composite. Nous constatons que la RTC est presque constante à l'état fondu ayant une valeur estimée de $2.5 \cdot 10^{-3} \text{ (m}^2\cdot\text{K/W)}$. Une fois que le refroidissement débute, la RTC obtenue est très perturbée aux premiers instants (choc thermique explicité précédemment). A l'état

solide, la RTC augmente jusqu'à $7 \cdot 10^{-3}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$). Ceci est la conséquence des retraits thermiques due à la diminution de volume spécifique de la matrice PA 66 (F), ce qui rend la surface de contact entre le moule et la pièce plus faible [24] et dans le même temps, diminue la pression en cavité moulante (Figure IV- 29).

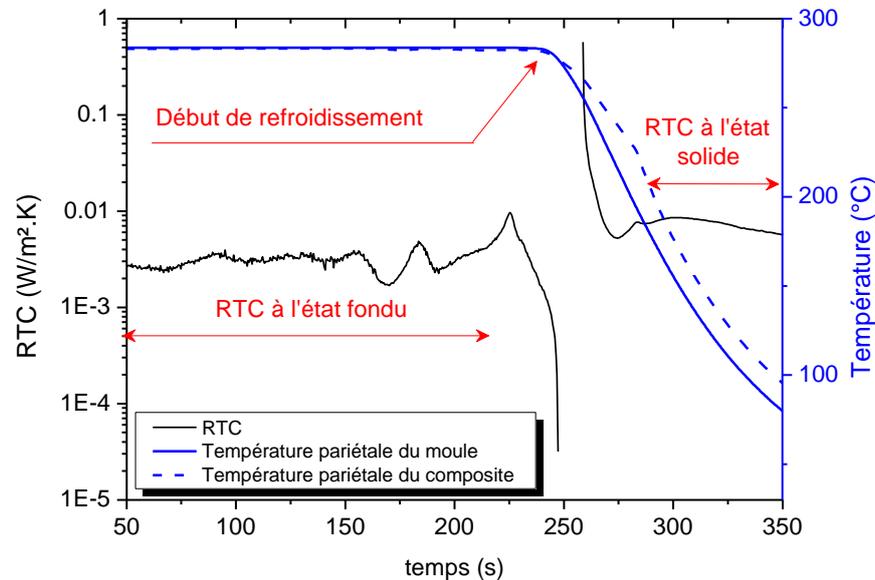


Figure IV- 28 : Evolution de la résistance thermique de contact durant la solidification

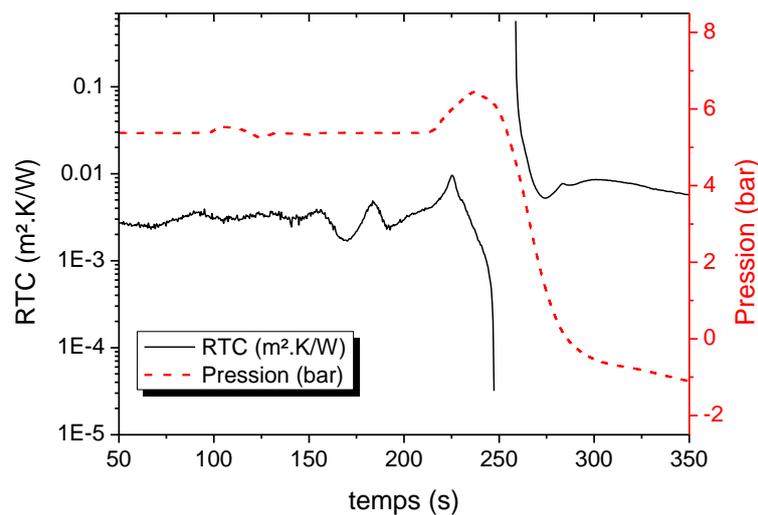


Figure IV- 29 : Evolution de la résistance thermique de contact et la pression moyenne dans la cavité moulante

Afin de pouvoir comparer ces résultats avec les valeurs obtenues dans la littérature, il est intéressant d'analyser l'état de surface du capteur de flux. Pour cela, à l'aide d'un profilomètre (Alicona Infinite Focus) la rugosité moyenne de la surface du capteur de flux « Ra » a été

mesurée et estimée à 3 μm . Récemment Somé *et al.* [23] ont proposé un modèle permettant de prédire la RTC entre la paroi d'un moule et un polymère fondu en fonction des plusieurs paramètres tels que la tension de surface du polymère (solide/liquide), la rugosité du moule et la tension de surface polymère-moule (cf. Figure IV- 30). Les valeurs de la RTC obtenues par ce modèle sont très proches de celle obtenues à partir de nos mesures avec une rugosité du moule de 3 μm et une pression de 0.6 MPa comme le montre la Figure IV- 30 [23] (la conductance est l'inverse de la résistance).

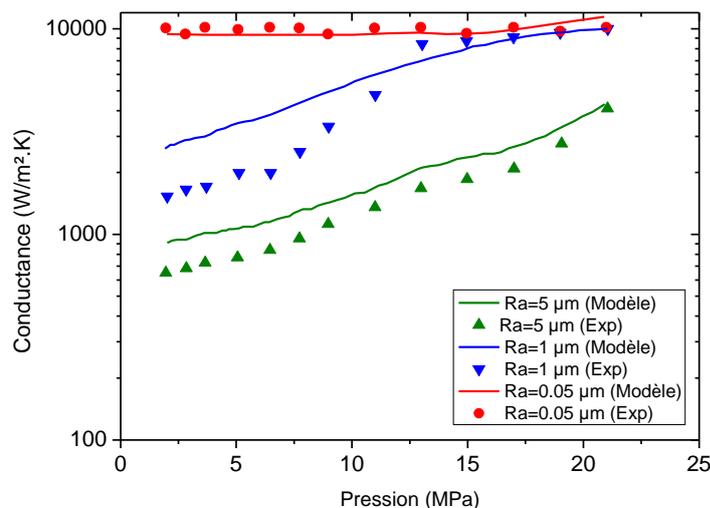


Figure IV- 30 : Evolution de la conductance (1/RTC) à l'état fondu d'un polypropylène injecté à différentes pressions pour différentes valeurs de rugosité du moule [23]

IV. Conclusion partielle

Dans ce chapitre, nous avons montré la faisabilité d'élaboration des composites thermoplastiques à basse pression via un procédé RTM. A partir de notre moule instrumenté par les deux capteurs de pression, nous avons pu analyser l'écoulement du polymère fondu durant la phase de remplissage. La vitesse de l'écoulement a été estimée à 2 mm/s. Le taux de cisaillement maximum a été estimé, à partir de la vitesse de l'écoulement entre les fibres et entre les mèches (considérée comme identique), à 700 s^{-1} entre les fibres et à 82 s^{-1} entre les mèches. A partir de l'évolution de la viscosité de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement étudiée par l'entreprise Solvay, nous remarquons que l'écoulement de la matrice PA 66 (F) durant l'injection se situe sur le plateau newtonien.

Dans un second temps, à partir des mesures de l'évolution de la vitesse de refroidissement à cœur (entre mèches) de pièces composites après plusieurs temps de maintien, et pour trois taux de fibres, nous avons constaté que la température de début de cristallisation est observée dans tous les cas à 242°C. Puis, à partir de deux micro-thermocouples d'un diamètre de 25 μm , installés entre les fibres et entre deux mèches, la température de début cristallisation a été observée à 240°C entre les mèches et à 237 °C entre les fibres. Ce petit décalage peut être la

conséquence de confinement de la matrice entre les fibres. Ces résultats expérimentaux ont été comparés dans le chapitre III (Figure III-55) avec des mesures obtenues par une simulation numérique où la température de cristallisation est également observée à 242 °C, sachant que, le code numérique ne prend pas en compte ni l'effet de confinement ni celui du cisaillement. Cela nous permet de conclure que la cinétique de cristallisation, dans le cas de notre polymère, n'est que peu influencée par le cisaillement et/ou la nature (rugosité, ensimage) des fibres.

Finalement, la RTC a été estimée expérimentalement à partir de la densité de flux mesurée par le capteur de flux et des températures pariétales du moule et de la pièce. Lorsque la matrice PA66 (F) est encore à l'état fondu, la RTC a une valeur proche de $2.5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$, ce qui est proche des valeurs obtenues dans la littérature. Durant le refroidissement sa valeur moyenne augmente jusqu'à $7 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$ à cause de la diminution de la pression dans le moule et de la surface de contact, due à la diminution du volume spécifique de la matrice.

Liste des références

- [1] G. Cazaux, L. Bizet, J. Bréard, M. Gomina, E. Syreko, S. Comma-Cardona, C. Binetruy, and G. Orange, "Permeability enhancement with different glass fiber quasi-ud structure arrangement for RTM-TP process," in *20 th International Conference on Composite Materials, "Copenhagen"*, 2015.
- [2] H. Darcy, *Les fontaines publiques de la Ville de Dijon. Libraire des Corps Imperiaux des Ponts et Chaussées et des Mines*. Paris, 1856.
- [3] E. Ruiz, V. Achim, S. Soukane, F. Trochu, and J. Breard, "Optimization of injection flow rate to minimize micro/macro-voids formation in resin transfer molded composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 66, pp. 475–486, 2006.
- [4] N. Patel, V. Rohatgi, and L. J. Lee, "Micro scale flow behavior and void formation mechanism during impregnation through a unidirectional stitched fiberglass mat," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 35, no. 10, pp. 837–851, 1995.
- [5] J. Bréard, Y. Henzel, F. Trochu, and R. Gauvin, "Analysis of dynamic flows through porous media. Part I: Comparison between saturated and unsaturated flows in fibrous reinforcements," *Polym. Compos.*, vol. 24, no. 3, pp. 391–408, 2003.
- [6] M. Villière, "Analyse des transferts de chaleur couplés à la saturation pendant l'imprégnation d'un renfort fibreux," Thèse de doctorat université de Nantes, Ecole polytechnique de l'université de Nantes, 2013.
- [7] N. Patel and L. J. Lee, "Modeling of void formation and removal in liquid composite molding. Part II: Model development and implementation," *Polym. Compos.*, vol. 17, no. 1, pp. 104–114, 1996.
- [8] C. H. Park, A. Lebel, A. Saouab, J. Bréard, and W. Il Lee, "Modeling and simulation of voids and saturation in liquid composite molding processes," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 42, no. 6, pp. 658–668, 2011.
- [9] N. Q. Thanh, "Analyse expérimentale et numérique de la compaction des renforts fibreux . Application pour la perméabilité .," Institut National Des Sciences Appliquées De Lyon, 2011.
- [10] A. Jean-François, A. Pierre, S. Jean-Philippe, V. Bruno, and V. Michel, *la mise en forme des polymères plastiques, 3ième édition revue et augmenté*. 1995.
- [11] P. Coussot and J. Grossiard, *Comprendre la rhéologie, de la circulation du sang à la prise du béton, EDP science*. 2002.
- [12] A. de Wael, "Viscometry and plastometry," *J. Oil Colour*, vol. 6, pp. 33–39, 1923.
- [13] H. A. Barnes, "The yield stress a review or everything flows?," *J. Nonnewton. Fluid Mech.*, vol. 81, no. May 1998, pp. 133–178, 1999.
- [14] M. M. Cross, "Rheology of non-Newtonian fluids: A new flow equation for pseudoplastic systems," *J. Colloid Sci.*, vol. 20, pp. 417–437, 1965.
- [15] C. Cocquet, "Contrôle de la morphologie de matériaux polyamide cellulaire par la cinétique chimique et rhéologie, thèse de doctorat, université de Claude Bernard Lyon 1," 2015.
- [16] E. Koscher, "Effets du cisaillement sur la cristallisation du polypropylène: aspects cinétiques et morphologiques, Thèse de l'université Claude Bernard Lyon 1.," 2002.

- [17] K. Lamnawar, “Partie B : Présentation des matériaux et Caractérisations physico-chimiques et rhéologiques, université Insa Lyon,.”
- [18] D. Tupinier and G. Orange, “caractérisation des propriétés rhéologiques du PA 66 haute fluidité,” *Cent. Rech. Innov. Lyon*.
- [19] C. Nicodeau, “Modélisation du soudage en continu de composites à matrice thermoplastique,” Ecole nationale supérieure d’arts et métiers, 2005.
- [20] N. Billon, J. M. Ecleine, and J. M. Haudin, “Isothermal crystallization kinetics in a limited volume. A geometrical approach based on Evans’ theory,” *Colloid Polym. Sci.*, vol. 267, pp. 668–680, 1989.
- [21] N. Billon, C. Magnet, J. M. Haudin, and D. Lefebvre, “Transcrystallinity effects in thin polymer films Experimental and theoretical approach,” *Colloid Polym. Sci.*, vol. 272, pp. 633–654, 1994.
- [22] F. Lemarchand, “Etude de l’apparition des contraintes résiduelles dans le procédé d’empilement par soudage et consolidation en continu de composites thermoplastiques. Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure d’Arts et Métiers,” 2008.
- [23] S. C. Somé, D. Delaunay, J. Faraj, J.-L. Bailleul, N. Boyard, and S. Quilliet, “Modeling of the thermal contact resistance time evolution at polymer–mold interface during injection molding: Effect of polymers’ solidification,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 84, pp. 150–157, 2015.
- [24] R. Le Goff, “Etude et modélisation des transferts thermiques lors de la solidification de pièces injectées en polymère semi-cristallin chargé de fibres, thèse de doctorat, université de Nantes,” 2006.
- [25] H. Massé, É. 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,” *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 47, no. 2004, pp. 2015–2027, 2004.
- [26] A. Bendada, A. Derdouri, M. Lamontagne, and Y. Simard, “Analysis of thermal contact resistance between polymer and mold in injection molding,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 24, pp. 2029–2040, 2004.
- [27] C. J. Yu, J. E. Sunderland, and C. Poli, “Thermal contact resistance in injection molding,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 30, no. 24, pp. 1599–1606, 1990.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif industriel de ces travaux de thèse était l'élaboration de pièces composite à matrice thermoplastique à l'aide des procédés d'injection LCM. Une nouvelle formulation de polyamide 66 haute fluidité a été développée par la société Solvay pour permettre l'imprégnation du renfort à basse pression. Ce travail de thèse s'inscrit dans ce contexte avec pour objectif scientifique de mieux comprendre les problèmes des transferts thermiques couplés à la cristallisation en conditions réelles, l'influence du confinement de la matrice par le renfort fibreux sur la cristallisation et pour déterminer les retraits thermique et de cristallisation durant la phase de refroidissement.

Après une brève introduction, nous avons dressé un état de l'art des technologies LCM. Dans ce domaine, la transposition du procédé RTM aux composites thermoplastiques ouvre de nouvelles perspectives en terme de propriétés des pièces finales, ainsi qu'un véritable challenge pour la maîtrise de leur mise en forme avec un procédé qui ne leur était jusque-là pas associé. L'étude des transferts de chaleur pendant la phase de refroidissement est délicate, en raison du couplage qui existent entre les transferts de chaleur et la cristallisation qui est-elle fonction des conditions de mise en œuvre. Les propriétés thermophysiques de la matrice thermoplastique dépendent également de la température et se modifient lors du changement d'état, elles ont donc été finement caractérisées. Durant la solidification, la diminution du volume spécifique de la matrice génère des contraintes résiduelles dues aux retraits thermique et de cristallisation ce qui déforme la pièce finale et/ou génère des microfissurations entre les fibres et la matrice. La maîtrise du champ thermique est essentielle, puisque la qualité des pièces produites et la cadence de production sont directement impactées par la maîtrise de ces phénomènes physico-mécaniques.

Le deuxième chapitre de cette étude est dédié à la caractérisation de la cinétique de cristallisation isotherme de la nouvelle génération de polyamide 66 développée spécialement pour l'élaboration de pièces composites via un procédé RTM. Cette cinétique est étudiée sur une large gamme de température. Cette nouvelle génération de PA 66 contient du phénol formaldéhyde pour modifier sa structure chimique, ce qui améliore ses performances mécaniques et conduit à de nouvelles propriétés souhaitables telles que l'amélioration de la température de transition vitreuse, la limitation de la reprise en eau et la diminution de la viscosité. Pour pouvoir caractériser les paramètres de la cinétique au sens d'Avrami dans la gamme de température [100-220 °C] une DSC Flash a été employée. La vitesse de refroidissement et la vitesse de chauffe peuvent atteindre 10 000 K/s ce qui nous a permis de caractériser la cinétique de cristallisation isotherme entre 100 et 220 °C. Dans la gamme de température [230-235 °C] une DSC classique a été employée pour caractériser la cinétique de cristallisation. La comparaison de l'évolution du temps de demi-cristallisation et du coefficient d'Avrami obtenus par ces deux instruments a permis de mettre en évidence la cohérence des résultats obtenus ainsi que leurs complémentarités. La forme de cloche inversée du temps de demi-cristallisation est cohérente avec la théorie, avec un minimum situé à environ 170 °C.

Nous avons montré que la valeur de l'exposant d'Avrami passe de 2 à 3 avec l'augmentation de la masse de l'échantillon en DSC Flash, démontrant ainsi qu'une masse minimale est

nécessaire pour être représentative de la cristallisation d'un polymère plus massif. L'écart de température maximum à travers l'épaisseur de l'échantillon de DSC Flash a été estimé, via une modélisation numérique de la cellule de mesure à 3.5 °C, dans le cas de la cristallisation isotherme pour une masse de 700 ng représentative de nos conditions expérimentales. Ceci montre que la température est relativement homogène dans l'échantillon. Les vitesses de refroidissement et de chauffage en DSC Flash ont été optimisées pour pouvoir étudier la cristallisation isotherme de PA 66 dans la large gamme de température souhaitée. Une vitesse de refroidissement de 6000 K/s est nécessaire pour maintenir le polymère totalement amorphe. Durant la phase de chauffage, le processus de réorganisation/recristallisation et de fusion des cristallites initialement formés lors de la cristallisation isotherme ont été discutés. Les effets de la masse molaire et d'un additif sur la cinétique de cristallisation ont également été étudiés à haute vitesse de refroidissement par DSC flash. Nous avons observé le ralentissement de la cinétique de cristallisation avec l'augmentation de la masse molaire. Nous avons également observé que l'additif phénol formaldéhyde ne joue pas le rôle d'un agent nucléant, au contraire, puisque la vitesse de cristallisation a diminué avec l'augmentation du pourcentage d'additif. Par contre, nous avons remarqué que l'additif peut changer le mécanisme de nucléation et/ou inhiber la mésophase.

Dans le troisième chapitre, nous avons montré la faisabilité de prédire avec précision l'évolution du champ de température et du champ de cristallisation au cours de l'élaboration de composites à matrice thermoplastique. Les propriétés thermo-physiques du composite et de ces constituants ont été déterminées en fonction de la température et de l'état physique de la matrice. Le coefficient de Nakamura K_{Nak} a été classiquement déduit à partir du coefficient K_{Av} afin de pouvoir modéliser la cristallisation à une vitesse de refroidissement quelconque. L'estimation de ces grandeurs a permis de modéliser les problèmes des transferts de chaleur couplés à la cristallisation. Les résultats obtenus avec le modèle numérique ont été validés par des mesures expérimentales effectuées sur trois dispositifs d'élaboration des pièces composites à base du PA 66 par RTM et thermocompression en refroidissement rapide. La comparaison entre les résultats numériques et expérimentaux nous montre leur très bon accord. Cela nous permet d'affirmer la robustesse du modèle ainsi que la qualité de notre métrologie et des protocoles d'estimation de paramètres employés.

Le quatrième chapitre a été plus dédié au procédé. Nous présentons les tissus optimisés dans le cadre du projet TAPAS pour le RTM-TP. Nous définissons le protocole expérimental que nous appliquons pour le procédé d'injection RTM. Une vitesse ou pression d'injection faible est nécessaire pour éviter de déformer la préforme dans la cavité moulante. A partir de capteurs de pression disposés dans la cavité moulante nous avons pu analyser la vitesse de l'écoulement et ainsi estimer le taux de cisaillement entre les fibres et les mèches. Le taux de cisaillement entre les fibres est estimé à environ 700 s⁻¹ et 82 s⁻¹ entre les mèches. A partir de l'évolution de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement étudiée par l'entreprise Solvay, nous remarquons que les conditions rhéologiques de l'écoulement de la matrice PA 66 (F) durant l'injection se situe sur le plateau Newtonien de celle-ci, ce qui montre que les macromolécules sont toujours à l'équilibre.

Des mesures de l'évolution de la température à cœur de composites, durant le refroidissement, ont été effectuées après plusieurs temps de "relaxation", et pour trois taux de fibres. Nous avons constaté que la température de début de cristallisation est observée dans tous les cas à 242 °C. Ensuite, deux microthermocouples, d'un diamètre de 25 µm installés l'un entre les fibres et

l'autre entre deux mèches, situent la température de cristallisation également à 240 °C. Ces résultats expérimentaux ont été comparés avec des mesures obtenues par le modèle numérique validé au chapitre III. La température de cristallisation est également observée à 242 °C. Sachant que le code numérique ne prend pas en compte ni l'effet du confinement ni celui du cisaillement, cela nous permet de conclure que la cinétique de cristallisation, dans le cas de notre polymère et pour nos conditions de mises en œuvre, n'est pas influencée par le confinement et le cisaillement.

La résistance thermique de contact (RTC) pièce-moule a été estimée à partir de la densité de flux mesurée par le capteur de flux à $2.5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$ en phase fondue, puis elle augmente à $7 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$ durant le refroidissement en raison de la solidification. Ces valeurs sont proches à celles trouvées dans la littérature dans le cas d'une rugosité de moule de 3 μm et d'une faible pression d'injection (0.6 MPa).

Des perspectives plus générales à ce travail sont à envisager, comme l'étude de la microstructure de nos pièces composites afin de visualiser la structure cristalline au plus près des fibres. L'étude plus approfondie des comportements rhéologiques du PA 66 haute fluidité est également un travail qu'il conviendrait de conduire afin de mieux maîtriser le procédé. La cinétique de cristallisation statique peut également être investiguée dans un rhéomètre dans des conditions permettant d'être représentatif de l'injection thermoplastique. D'une part, cela donnerait des informations plus précises sur le comportement rhéologique ainsi que sur l'influence du cisaillement sur la cinétique de cristallisation. D'autre part, cela permettrait de corréler le temps de début de cristallisation, le temps de relaxation du polymère et le taux de cisaillement. Zhang et Martins [1] ont travaillé sur un polyéthylène cisailé dans un système nommé "shear DTA", constitué d'un rhéomètre capillaire et d'un analyseur thermique différentiel. Ce dispositif permet l'enregistrement de la contrainte de cisaillement en fonction du temps et de la température. Ces types de mesures permettent d'avoir une bonne corrélation entre les cinétiques mesurées par calorimétrie et celles issues d'une analyse rhéologique [1,2].

Il sera en outre intéressant de tester en injection une autre formulation de PA 66 qui génère de la transcristallinité en milieu confiné comme celle étudiée au laboratoire CEMEF [3]. D'une part, cela permettra d'étudier l'influence du confinement sur la température de début de cristallisation durant le refroidissement. D'autre part, nous pourrions adapter un nouveau modèle numérique permettant la prise en considération de cette influence lors de la modélisation des transferts de chaleurs dans le cas de résines thermoplastiques confinées par des fibres.

Il est également complémentaire d'effectuer une étude plus poussée sur la cristallisation dans un milieu confiné. Cela peut être investie par une élaboration d'un banc expérimental permettant l'injection du polymère thermoplastique dans des volumes de contrôle ou des micro-canaux. Le volume doit être proche de ceux qui existent entre la matrice thermoplastique et les fibres. On peut s'inspirer des travaux réalisés au Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille (CiNaM). Un système microfluidique polyvalent a été développé pour qu'il soit compatible avec l'étude de la cristallisation [4]. Egalement, l'utilisation d'un Microscope à Force Atomique (AFM) permet la visualisation, avec une résolution nanométrique, de la morphologie tridimensionnelle de la surface du matériau et la cartographie des propriétés

mécaniques. Enfin, l'influence du cisaillement et du confinement sur la cinétique de cristallisation devront être prises en compte lors de la modélisation des transferts de chaleur lors de l'élaboration des composites thermoplastiques si elles sont avérées dans certaines conditions.

Liste des références

- [1] J. a. Martins, W. Zhang, a. M. Brito, U. Infante, M. Romero, and F. O. Soares, “Isothermal and nonisothermal crystallization of polymers: Analysis with a shear differential thermal analyzer,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 76, pp. 1–6, 2005.
- [2] C. Peiti, B. Vergnes, J. Haudin, C. Peiti, B. Vergnes, and J. Haudin, “Cristallisation du polyéthylène basse densité : mesures rhéologiques et calorimétriques, 43ième colloque du groupe français de rhéologie,” 2008.
- [3] N. Billon, C. Magnet, J. M. Haudin, and D. Lefebvre, “Transcrystallinity effects in thin polymer films Experimental and theoretical approach,” *Colloid Polym. Sci.*, vol. 272, pp. 633–654, 1994.
- [4] S. Zhang, “Approche microfluidique polyvalente de la cristallisation, thèse de doctorat à l’université d’Aix Marseille,” 2015.

Thèse de Doctorat

Jalal FARAJ

Analyse thermocinétique de la cristallisation en milieu confiné d'un composite à base d'une résine thermoplastique (Polyamide 66)

Résumé

La simulation de la mise en forme des composites thermoplastiques est indispensable pour prédire les retraits et déformations dans une pièce thermoplastique, afin de maîtriser les propriétés de celle-ci, tout en cherchant à optimiser les temps de cycle. Il est ainsi nécessaire de connaître précisément l'évolution des propriétés thermophysiques ainsi que la cinétique de cristallisation dans des conditions représentatives de celles rencontrées dans les procédés industriels. Ce travail de thèse se concentre dans un premier temps sur la compréhension et la quantification de la cristallisation d'une famille de PA 66. L'étude de la cinétique de cristallisation des PA 66 est réalisée sur une large gamme de température à l'aide d'un DSC Classique et d'un DSC Flash. Ce dernier appareil permet de refroidir un échantillon de quelques centaines de nanogrammes jusqu'à 10 000 K/s. Les effets de la masse molaire et d'un additif sur la cinétique de cristallisation ont également été discutés. Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à l'analyse et à la quantification des retraits thermiques, et de cristallisation, lors de la phase de refroidissement. L'étude (caractérisation, modélisation et validation) du couplage fort entre les transferts de chaleurs et la cristallisation de la matrice thermoplastique au sein du composite a alors été menée.

Dans un troisième temps, la modélisation des problèmes de transferts de chaleur couplés à la cristallisation a été réalisé par un code d'élément fini. Les résultats obtenus avec le modèle numérique ont été validés par des mesures expérimentales effectuées sur trois dispositifs d'élaboration des pièces composites à base du PA 66 par RTM et thermocompression en refroidissement rapide. Ces dispositif allant d'un banc de laboratoire à un moule industriel prototype. Enfin, une analyse fine des phénomènes intervenants de manière couplés dans le cas d'une pièce réaliste a été menée. Ainsi l'influence du confinement et du cisaillement sur la cinétique de cristallisation a été discutée. Nos mesures, comparées avec notre modèle numériques nous ont montré que le type de PA 66 étudié ne génère pas de transcristallinité et n'est pas influencé par le cisaillement de l'écoulement lors de remplissage. Nous avons également mis en évidence l'évolution de la résistance thermique de contact pièce/moule au cours du cycle de mise en œuvre et comparée celle-ci avec des résultats issus de la littérature.

Mots clés :

Transferts thermiques, Cinétique de cristallisation, Caractérisation des polymères semi-cristallins, RTM thermoplastique

Abstract

The simulation of thermoplastic composite during manufacturing processes is essential for predicting shrinkage and deformation in a composite part while seeking to optimize cycle times. For this it is necessary to know precisely the thermo-physical properties and crystallization kinetics under conditions representative of those encountered in the industrial processes.

This thesis focuses initially on understanding and quantification of the crystallization of a PA family of 66. The study of crystallization kinetics of PA 66 is made on large temperature range using a Classic DSC and DSC Flash. The cooling rate could reach 10 000 K /s for a sample that weighs a few nanograms. The effects of molecular weight and an additive on the crystallization kinetics were also discussed. Secondly, we were interested in analyzing and quantifying the thermal withdrawals, and crystallization during the cooling phase. The study (characterization, modeling and validation) of the strong coupling between the heat transfer and crystallization of the thermoplastic matrix in the composite was then investigated.

Thirdly, the modeling of heat transfer problems linked to the crystallization was carried out by a finite element code. The results obtained with the numerical model were validated by experimental measurements performed on three devices intended to manufacture composite part based on PA 66 using RTM and thermocompression process. Finally, a detailed analysis of the phenomena could produce during the manufacturing of thermoplastic-composite was discussed. In addition the confined and shearing effects between the resin and fibers was investigated. The comparison between the experimental and numerical showed that the PA 66 used in this project do not produce a transcristallinity and is not influenced by the shearing during filling phase. We also highlighted the evolution of the thermal contact resistance (composite parts/mold) during the manufacturing cycle and the results were compared with results published on the literature.

Keywords :

heat transfer, crystallization kinetics, characterization of semi-crystalline polymers, RTM Thermoplastic