



**HAL**  
open science

# Modélisation de la cristallisation des polymères dans les procédés de plasturgie : quantification des effets thermiques et rhéologiques

Matthieu Zinet

► **To cite this version:**

Matthieu Zinet. Modélisation de la cristallisation des polymères dans les procédés de plasturgie : quantification des effets thermiques et rhéologiques. Mécanique [physics.med-ph]. INSA de Lyon, 2010. Français. NNT : . tel-00555771

**HAL Id: tel-00555771**

**<https://theses.hal.science/tel-00555771>**

Submitted on 18 Jan 2011

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre 2010ISAL  
Année 2010

Thèse

# **Modélisation de la cristallisation des polymères dans les procédés de plasturgie : quantification des effets thermiques et rhéologiques**

## **Présentée devant**

L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

## **Pour obtenir**

Le grade de docteur

## **Spécialité**

Mécanique et Thermique

## **École doctorale**

Mécanique, Energétique, Génie Civil et Acoustique (MEGA) de Lyon

## **Par**

Matthieu ZINET

Ingénieur de l'Institut National des Sciences Appliquées (INSA) de Lyon

Soutenue publiquement le 21 Juillet 2010 devant la Commission d'examen

## **Jury MM.**

D. DELAUNAY	Directeur de recherche (CNRS, Nantes)	Rapporteur
J.-M. HAUDIN	Professeur (Ecole des Mines de Paris)	Rapporteur
P. BOURGIN	Professeur (Ecole Centrale de Lyon)	Examineur
P. MÉLÉ	Professeur (Université de Savoie)	Examineur
R. FULCHIRON	Maître de conférences (UCB Lyon 1)	Examineur
L.I. PALADE	Maître de conférences (INSA de Lyon)	Examineur
P. CHANTRENNE	Professeur (INSA de Lyon)	Directeur de Thèse
M. BOUTAOUS	Maître de conférences (INSA de Lyon)	Directeur de Thèse

## **Laboratoire de recherche**

Centre de Thermique de Lyon (CETHIL) – UMR 5008  
INSA de Lyon - Bâtiment Sadi Carnot, 9 rue de la Physique  
69621 Villeurbanne CEDEX, France



INSA Direction de la Recherche - Ecoles Doctorales - Quadriennal 2007-2010

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
<b>CHIMIE</b>	<b>CHIMIE DE LYON</b> <a href="http://sakura.cpe.fr/ED206">http://sakura.cpe.fr/ED206</a>  M. Jean Marc LANCELIN  Insa : R. GOURDON	M. Jean Marc LANCELIN Université Claude Bernard Lyon 1 Bât CPE 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 13 95 Fax : lancelin@hikari.cpe.fr
<b>E.E.A.</b>	<b>ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE</b> <a href="http://www.insa-lyon.fr/eea">http://www.insa-lyon.fr/eea</a> M. Alain NICOLAS Insa : C. PLOSSU ede2a@insa-lyon.fr Secrétariat : M. LABOUNE AM. 64.43 – Fax : 64.54	M. Alain NICOLAS Ecole Centrale de Lyon Bâtiment H9 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60 97 Fax : 04 78 43 37 17 eea@ec-lyon.fr Secrétariat : M.C. HAVGOUDOUKIAN
<b>E2M2</b>	<b>EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION</b> <a href="http://biomserv.univ-lyon1.fr/E2M2">http://biomserv.univ-lyon1.fr/E2M2</a>  M. Jean-Pierre FLANDROIS Insa : H. CHARLES	M. Jean-Pierre FLANDROIS CNRS UMR 5558 Université Claude Bernard Lyon 1 Bât G. Mendel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.26 23 59 50 Fax 04 26 23 59 49 06 07 53 89 13 e2m2@biomserv.univ-lyon1.fr
<b>EDISS</b>	<b>INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTE</b>  Sec : Safia Boudjema M. Didier REVEL Insa : M. LAGARDE	M. Didier REVEL Hôpital Cardiologique de Lyon Bâtiment Central 28 Avenue Doyen Lépine 69500 BRON Tél : 04.72.68 49 09 Fax : 04 72 35 49 16 Didier.revel@creatis.uni-lyon1.fr
<b>INFOMATHS</b>	<b>INFORMATIQUE ET MATHEMATIQUES</b> <a href="http://infomaths.univ-lyon1.fr">http://infomaths.univ-lyon1.fr</a> M. Alain MILLE	M. Alain MILLE Université Claude Bernard Lyon 1 LIRIS - INFOMATHS Bâtiment Nautibus 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 44 82 94 Fax 04 72 43 13 10 infomaths@bat710.univ-lyon1.fr - alain.mille@liris.cnrs.fr
<b>Matériaux</b>	<b>MATERIAUX DE LYON</b>  M. Jean Marc PELLETIER  Secrétariat : C. BERNAVON 83.85	M. Jean Marc PELLETIER INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Blaise Pascal 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.72.43 83 18 Fax 04 72 43 85 28 Jean-marc.Pelletier@insa-lyon.fr
<b>MEGA</b>	<b>MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE</b>  M. Jean Louis GUYADER  Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12	M. Jean Louis GUYADER INSA de Lyon Laboratoire de Vibrations et Acoustique Bâtiment Antoine de Saint Exupéry 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.18.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 mega@lva.insa-lyon.fr
<b>ScSo</b>	<b>ScSo*</b>  M. OBADIA Lionel  Insa : J.Y. TOUSSAINT	M. OBADIA Lionel Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.77.23.88 Fax : 04.37.28.04.48 Lionel.Obadia@univ-lyon2.fr

\*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie



## **Modélisation de la cristallisation des polymères dans les procédés de plasturgie : quantification des effets thermiques et rhéologiques**

**Résumé** – En plasturgie, la maîtrise de la régulation thermique des outillages apparaît aujourd’hui comme une des composantes essentielles de l’amélioration de la productivité des procédés et de la qualité des produits. S’inscrivant dans le contexte du développement d’outils numériques dédiés à l’optimisation de la « fonction refroidissement » des outillages, ce travail répond à deux besoins. Le premier est la nécessité de disposer d’un modèle précis du comportement thermique des polymères semi-cristallins au cours du refroidissement et de l’influence de cette phase sur la microstructure du matériau, conditionnant ses propriétés finales. Un modèle numérique de la cristallisation d’un polymère soumis à un écoulement anisotherme est développé. Le 1<sup>er</sup> invariant du tenseur des extra-contraintes, représentatif du comportement rhéologique viscoélastique du matériau, est considéré comme la force motrice d’une germination additionnelle s’ajoutant à la germination induite par la thermique. La croissance de ces germes est décrite par deux systèmes d’équations de Schneider. Le modèle est ensuite appliqué la cristallisation d’un polypropylène isotactique dans un écoulement de cisaillement (écoulement de Couette). Les effets thermiques et rhéologiques sur la cristallisation sont alors quantifiés en termes d’accélération de la cinétique et de répartition morphologique finale (type, densité et tailles moyennes des cristallites). D’autre part, l’optimisation des performances thermiques des outillages fait appel à des techniques de mesure du transfert de chaleur précises, fiables et adaptées aux contraintes du procédé, dans le but d’alimenter et de valider les simulations numériques. Une technologie innovante d’instrumentation thermique est mise en œuvre sur un moule d’injection, sous forme d’un insert fluxmétrique, afin d’évaluer localement les transferts de chaleur entre le polymère et l’outillage. L’influence des conditions d’injection sur la réponse du capteur est analysée. Les « signatures thermiques » du procédé ainsi obtenues permettent de valider un modèle simplifié des transferts thermiques lors de la phase de refroidissement.

**Mots-clés** : thermique, plasturgie, polymère semi-cristallin, rhéologie, cristallisation induite par l’écoulement, problème inverse

## **Crystallization modeling in polymer processing: quantification of the thermal and rheological effects**

**Abstract** – In polymer processing, control of thermal regulation appears as one of the most relevant ways to increase the productivity of processes and to enhance the quality of products. In the framework of the development of numerical tools dedicated to mold cooling optimization, the purpose of this work is twofold. Firstly, in order to describe the thermal behavior of semicrystalline polymers during the cooling stage and the influence of this stage on the material’s final microstructure and properties, a numerical model of crystallization under nonisothermal flows is developed. The 1<sup>st</sup> invariant of the extra-stress tensor, resulting from the viscoelastic behavior of the polymer, is considered as the driving force of flow induced nucleation added to the thermally induced nucleation. The growth of the nuclei is described by two sets of Schneider equations. The model is then applied to the nonisothermal crystallization of an isotactic polypropylene in a shear flow configuration (Couette flow). Thermal and rheological effects on crystallization are quantified in terms of kinetics enhancement and final morphological distribution (type, density and average size of crystallites). Secondly, the heat transfer measurement techniques used for mold cooling optimization must be accurate, reliable and compliant with the constraints of the process. A new thermal instrumentation technique is implemented and tested as a heat flux sensor integrated to a mold insert. The aim is to evaluate the local heat transfer between the polymer and the mold wall. The influence of the process parameters on the sensor response is analyzed. The “thermal footprints” of the process are used to validate a simplified heat transfer model of the cooling stage.

**Keywords**: heat transfer, polymer processing, semicrystalline polymer, rheology, flow induced crystallization, inverse problem



# Remerciements

Ce travail a été réalisé au **Centre de Thermique de Lyon (CETHIL)** et financé dans le cadre du projet OSOTO (Outils de Simulation pour l'Optimisation de la Thermique Outillage) du **Pôle de Compétitivité Plasturgie de la Région Rhône-Alpes « Plastipolis »**. Ce projet a été coordonné par **David Garcia** et **Ronan Le Goff** du **Pôle Européen de Plasturgie**.

Je souhaite particulièrement remercier :

**M'hamed Boutaous** et **Patrice Chantrenne**, initiateurs et encadrants de cette thèse ; leur disponibilité ainsi que la confiance, le soutien et l'autonomie qu'ils m'ont toujours accordés ont permis son déroulement dans les meilleures conditions ;

**Didier Delaunay** et **Jean-Marc Haudin**, pour l'intérêt qu'ils ont manifesté à l'égard de ce travail en me faisant l'honneur d'en être les rapporteurs ;

**Patrick Bourgin**, **René Fulchiron**, **Patrice Mélé** et **Liviu Iulian Palade**, pour avoir accepté de participer au jury de cette thèse en tant qu'examineurs ;

**Murat Arli**, **Yves Béreaux** et **Jean-Yves Charneau**, pour avoir rendu possibles les essais du capteur fluxmétrique sur les installations du Site de Plasturgie de l'INSA (Oyonnax) ;

**Robert Demange** et **Franck Vuillat**, experts en injection au Pôle Européen de Plasturgie, pour l'aide précieuse apportée lors de ces campagnes d'essais sur presse ;

**Bernard Lacroix**, technicien en instrumentation au CETHIL, pour m'avoir fait bénéficier de ses compétences et de son savoir-faire à l'occasion de la réalisation et de la maintenance du capteur fluxmétrique ;

**Habiba Hochi-Nouar** et **Florence Canale**, pour leur efficacité et leur dévouement dans l'accomplissement des différentes tâches administratives, souvent lourdes et répétitives mais pourtant indispensables (les ordres de mission à la dernière minute, par exemple...) ;

**Rabie El Otmani**, mon « coloc' » de bureau, pour m'avoir supporté. Je garderai un excellent souvenir des nombreuses pauses café émaillées de discussions plus ou moins scientifiques (mais toujours passionnées), des innombrables discussions hors pause café non moins passionnées, des déplacements en conférences et bien sûr, des fameuses séances de footing !

Enfin, merci à **tout le personnel du CETHIL** (permanents et « transitoires » : chercheurs, techniciens, secrétaires, post-doctorants, doctorants, stagiaires...) que j'ai eu plaisir à rencontrer et côtoyer au cours de ces trois (comment ça, un peu plus ?) années de thèse.





*Un sujet d'une étendue immense et qui, loin de se simplifier et de s'éclaircir par la méditation, ne fait que devenir plus complexe et plus trouble à mesure que le regard s'y appuie.*

PAUL VALÉRY, *Variété III*

*Faites vos questions. Si je puis y répondre, j'essaierai de contenter votre curiosité. Pour simplifier les choses, je vais même déblayer le terrain.*

MARCEL AYMÉ, *Travelingue*

*Le tout, c'est pas d'y faire, c'est d'y penser ; mais le difficile, c'est pas d'y penser, c'est d'y faire.*

DICTON LYONNAIS



# Table des Matières

<b>Remerciements</b> .....	<b>vii</b>
<b>Table des Matières</b> .....	<b>xi</b>
<b>Liste des Figures</b> .....	<b>xiii</b>
<b>Liste des Tableaux</b> .....	<b>xix</b>
<b>Introduction</b> .....	<b>1</b>
<b>Chapitre 1 Cristallisation des polymères : état de l'art</b> .....	<b>9</b>
1.1. Polymères thermoplastiques semi-cristallins .....	11
1.1.1. Classification des polymères .....	11
1.1.2. Cristallisation.....	12
1.1.3. Propriétés physiques des semi-cristallins .....	14
1.1.4. Taux de cristallinité.....	14
1.2. Mécanismes de la cristallisation à partir de l'état fondu.....	15
1.2.1. Morphologies de la cristallisation statique : lamelles et sphérolites .....	15
1.2.2. Autres conditions de cristallisation .....	17
1.2.3. Température de fusion thermodynamique et surfusion.....	18
1.2.4. Germination.....	19
1.2.5. Croissance .....	20
1.2.6. Cristallisation secondaire.....	23
1.3. Cinétique globale de cristallisation .....	24
1.3.1. Théorie de Kolmogoroff .....	24
1.3.2. Equations différentielles de Schneider (« rate equations »).....	27
1.4. Cristallisation induite par l'écoulement : observations expérimentales .....	30
1.4.1. Panorama des techniques expérimentales.....	30
1.4.2. Effet de l'écoulement sur la cinétique de cristallisation .....	31
1.4.3. Effet de l'écoulement sur les morphologies cristallines .....	36
1.4.4. Effet de l'écoulement sur la vitesse de croissance cristalline.....	39
1.4.5. Influence de la cristallisation sur les caractéristiques rhéologiques .....	39
1.4.6. Synthèse des observations et conséquences pour la modélisation .....	41
1.5. Cristallisation induite par l'écoulement : modélisation .....	42
1.5.1. Niveau de description de la cinétique de cristallisation .....	42
1.5.2. Echelle de description du comportement rhéologique du polymère.....	43
1.5.3. Choix de la variable de couplage .....	47
1.5.4. Influence de la cristallinité sur les propriétés rhéologiques .....	48
1.5.5. Modélisation de la cristallisation sous écoulement : conclusions.....	51
<b>Chapitre 2 Développement d'un modèle de cristallisation induite par l'écoulement</b> .....	<b>55</b>
2.1. Equations de conservation .....	57
2.1.1. Conservation de la masse.....	58
2.1.2. Conservation de la quantité de mouvement .....	58
2.1.3. Conservation de l'énergie .....	58
2.2. Cinétique de cristallisation.....	59
2.2.1. Equations de Schneider .....	59
2.2.2. Germination induite par la thermique .....	60
2.2.3. Germination induite par l'écoulement .....	61
2.2.4. Vitesse de croissance cristalline .....	64
2.3. Modèle rhéologique .....	64
2.3.1. Modèle Newtonien généralisé.....	65

2.3.2. Modèle viscoélastique .....	66
2.4. Conclusions .....	74
<b>Chapitre 3 Application à la cristallisation d'un polypropylène isotactique .....</b>	<b>77</b>
3.1. Configuration de l'écoulement .....	79
3.1.1. Configuration géométrique .....	79
3.1.2. Equations simplifiées du modèle .....	81
3.1.3. Résolution numérique .....	83
3.2. Caractéristiques du matériau .....	84
3.2.1. Propriétés thermophysiques.....	84
3.2.2. Propriétés rhéologiques .....	87
3.2.3. Cinétique de cristallisation .....	92
3.3. Résultats de simulations .....	94
3.3.1. Cristallisation isotherme .....	94
3.3.2. Cristallisation à vitesse de refroidissement constante.....	106
3.3.3. Cristallisation anisotherme .....	109
3.4. Conclusion : mise en relation avec le procédé industriel.....	120
<b>Chapitre 4 Validation d'une instrumentation thermique pour moule d'injection.....</b>	<b>123</b>
4.1. Développement de l'instrumentation.....	125
4.2. Matériel d'essai .....	126
4.2.1. Presse à injecter .....	126
4.2.2. Pièce injectée et moule d'injection .....	126
4.2.3. Système d'acquisition des données .....	128
4.2.4. Conditions d'injection .....	128
4.3. Méthodologie de traitement des mesures .....	129
4.3.1. Correction d'offset des températures mesurées.....	129
4.3.2. Filtrage des températures mesurées .....	129
4.3.3. Inversion .....	129
4.4. Résultats de mesure .....	132
4.4.1. Influence du type de polymère sur la signature thermique : mise en évidence de la cristallisation ...	134
4.4.2. Influence des paramètres d'injection sur la signature thermique.....	135
4.4.3. Validation d'un modèle thermique du refroidissement .....	139
4.5. Conclusions .....	144
<b>Conclusion et perspectives.....</b>	<b>145</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>151</b>
<b>Annexe : résultats de mesures fluxmétriques sur outillage d'injection.....</b>	<b>165</b>

# Liste des Figures

<b>Figure 0.1</b> Plasturgie en Chine : fabrication d'empreintes par usinage conventionnel ; opératrices sur presse à injecter. ....	2
<b>Figure 0.2</b> Défauts liés à la phase de refroidissement sur des pièces injectées : gauchissement (déformations dues à un retrait hétérogène de la matière) et retassure (manque de matière dans une zone massive dû à un retrait plus important à la surface qu'à cœur).....	3
<b>Figure 0.3</b> Exemples d'outillages avec circuits de refroidissement de géométries complexes, de type <i>conformal cooling</i> , pour des applications de packaging et automobile. ....	4
<b>Figure 0.4</b> Hétérogénéité de microstructure (observation microscopique) et de rigidité (module d'Young orthotrope) dans la demi-épaisseur d'une plaque injectée d'épaisseur 1 mm en polypropylène isotactique. D'après [Mendoza 2005]. ....	5
<b>Figure 1.1</b> Schématisation d'une organisation macromoléculaire cristalline (à gauche) et amorphe (à droite). ....	13
<b>Figure 1.2</b> Stéréoisomères du polypropylène. D'après [Koscher 2001] .....	13
<b>Figure 1.3</b> Evolution de quelques propriétés physiques des thermoplastiques en fonction de la température [Van Krevelen 1990].....	14
<b>Figure 1.4</b> a) Conformation de chaînes à l'état fondu - b) Alignement de conformations.....	16
<b>Figure 1.5</b> Modèles de repliement des chaînes macromoléculaires .....	16
<b>Figure 1.6</b> Schématisation d'un sphérolite, formé de lamelles à chaînes repliées.....	17
<b>Figure 1.7</b> Premiers stades de la formation d'un sphérolite. D'après [Benard et Advani 2003].....	17
<b>Figure 1.8</b> Croissance de sphérolites dans un polyéthylène à différents instants après le début de la cristallisation. Micrographies optiques en lumière polarisée. D'après [Barham et al. 1982].....	18
<b>Figure 1.9</b> Autres exemples de microstructures cristallines.....	18
<b>Figure 1.10</b> Enthalpie libre d'un polymère semi-cristallin et température de fusion thermodynamique .....	19
<b>Figure 1.11</b> Enthalpie libre de formation d'un germe sphérique.....	20
<b>Figure 1.12</b> Germinations secondaire et tertiaire .....	21
<b>Figure 1.13</b> Les 3 régimes de croissance d'une lamelle cristalline.....	22
<b>Figure 1.14</b> Vitesse de croissance cristalline selon la théorie de Lauritzen et Hoffman .....	23
<b>Figure 1.15</b> Expérience de suivi de cristallisation isotherme en microscopie optique par mesure de l'intensité lumineuse transmise (la variation du taux de cristallinité est supposée proportionnelle à la variation d'intensité transmise) et suivi de la croissance des sphérolites. D'après [Koscher et Fulchiron 2002] .....	29
<b>Figure 1.16</b> Diminution du temps d'induction de la cristallisation au-delà d'un taux de cisaillement critique, pour un PE [Lagasse et Maxwell 1976].....	32
<b>Figure 1.17</b> Influence du taux de cisaillement sur le temps de demi-cristallisation d'un iPP, après un cisaillement de durée $t_s = 10$ s à plusieurs températures. Méthodes de mesure : « platine Linkam » : pré-cisaillement puis mesure de l'intensité lumineuse transmise pendant la cristallisation ; « rhéomètre » : pré-cisaillement en mode steady puis mesure de la contrainte en mode dynamique pendant la cristallisation ; « L.U.R.E. » : pré-cisaillement puis mesure de la croissance des pics caractéristiques de diffraction des rayons X pendant la cristallisation. Les lignes horizontales symbolisent les temps de demi-cristallisation à l'état statique. D'après [Koscher et Fulchiron 2002].....	33
<b>Figure 1.18</b> Temps de cristallisation adimensionné en fonction du nombre de Weissenberg pour plusieurs iPB (dans la désignation, le nombre indique la masse moléculaire, en	

	g.mol <sup>-1</sup> ), à 103 °C. Le trait continu est la courbe maîtresse. D'après [Acierno et al. 2003].....	34
<b>Figure 1.19</b>	Observation microscopique en lumière polarisée d'un échantillon d'iPP après solidification. Coupe parallèle à la direction de l'écoulement. D'après [Eder et Janeschitz-Kriegl 1997].....	35
<b>Figure 1.20</b>	(a) Effet du taux de cisaillement sur la fraction orientée et sur le temps de demi-cristallisation d'un iPP à 140 °C, pour une déformation constante de 1428 % ; (b) Masse moléculaire critique d'orientation $M^*$ en fonction du taux de cisaillement, à 140 °C et pour une déformation constante de 1428 %. D'après [Somani et al. 2000].....	37
<b>Figure 1.21</b>	Visualisation par microscopie optique polarisée de morphologies <i>shish-kebab</i> dans un iPP, obtenues après cisaillement de 5 s à 1 s <sup>-1</sup> et cristallisation à 140 °C. D'après [Zhang et al. 2005].....	38
<b>Figure 1.22</b>	Mécanisme supposé de développement des structures <i>shish-kebab</i> lors de la cristallisation induite par le cisaillement d'un iPP, selon Zhang et al. [Zhang et al. 2005] : (a) pelote statistique avant cisaillement (état amorphe), avec segments de chaînes hélicoïdaux ; (b) étirement et alignement du réseau dans la direction de l'écoulement : formation de germes induits : <i>shish</i> ; (c) et (d) croissance épitaxiale des <i>kebabs</i> ; (e) morphologie finale.....	38
<b>Figure 1.23</b>	Evolution expérimentale de la fonction rhéologique normalisée $\Gamma$ avec le taux de transformation $\alpha$ , à plusieurs températures pour plusieurs iPP (sauf [Han et Wang 1997], PET). D'après [Lamberti et al. 2007].....	40
<b>Figure 1.24</b>	Evolution de la fonction rhéologique normalisée $\Gamma$ (ou facteur de durcissement) en fonction du taux de transformation $\alpha$ : (d'après [Lamberti et al. 2007]). (a) Modèles basés sur la théorie des suspensions concentrées (sauf [Einstein 1906] et [Batchelor 1977], suspensions diluées) ; (b) Modèles empiriques.....	50
<b>Figure 2.1</b>	Densité de germes activés en fonction du degré de surfusion pour des expériences de cristallisation d'un iPP réalisées sous conditions statiques. D'après [Koscher et Fulchiron 2002].....	61
<b>Figure 2.2</b>	Déformation d'un milieu continu entre les instants $t'$ et $t$ .....	66
<b>Figure 2.3</b>	Déformation affine d'un réseau de type caoutchoutique. $R_1'$ et $R_1$ sont les vecteurs bout-à-bout du segment respectivement avant et après déformation. Pour un polymère fondu ou en solution concentrée, les points de liaison chimique sont remplacés par des contraintes topologiques dues aux enchevêtrements. D'après [Larson 1988].....	69
<b>Figure 2.4</b>	Comparaison des fonctions d'amortissement proposées par [Wagner 1976] (avec $q = 0.23$ , valeur identifiée pour un polypropylène à 200 °C) et [Iza et Bousmina 2005].....	74
<b>Figure 2.5</b>	Organigramme récapitulatif du modèle développé dans le Chapitre 2.....	76
<b>Figure 3.1</b>	Géométrie et conditions aux limites de l'écoulement de Couette étudié.....	80
<b>Figure 3.2</b>	Modèle de chaleur spécifique de l'iPP : phases amorphe et semi-cristalline.....	86
<b>Figure 3.3</b>	Modèle de conductivité thermique de l'iPP : phases amorphe et semi-cristalline.....	87
<b>Figure 3.4</b>	Modèle de volume spécifique de l'iPP à pression atmosphérique.....	87
<b>Figure 3.5</b>	Courbes maîtresses à 203 °C des modules de conservation $G'$ et de perte $G''$ en fonction de la fréquence, obtenues par des expériences de cisaillement en balayage de fréquence par [Koscher et Fulchiron 2002].....	88
<b>Figure 3.6</b>	Courbes maîtresses à 203 °C de la viscosité complexe en fonction de la fréquence des sollicitations en cisaillement oscillatoire.....	90
<b>Figure 3.7</b>	Viscosité de cisaillement stationnaire de l'iPP étudié ( $T_{ref} = 203$ °C). La courbe maîtresse expérimentale est obtenue à partir des données de la figure 3.6 en appliquant la règle de Cox-Merz. La courbe en trait continu représente le meilleur ajustement obtenu de la courbe expérimentale par la loi de Carreau-Yasuda, dont les paramètres numériques sont donnés au <b>tableau 3.3</b> .....	90

<b>Figure 3.8</b>	Effets de la température et du taux de cisaillement sur la viscosité (modèle de Carreau-Yasuda pour le comportement rhéofluidifiant et loi d'Arrhenius pour la superposition temps-température).....	91
<b>Figure 3.9</b>	Vitesse de croissance cristalline de l'iPP étudié d'après l'équation de Hoffman et Lauritzen ([Hoffman et Miller 1997])......	92
<b>Figure 3.10</b>	Détermination des paramètres du modèle de germination induite par l'écoulement à partir des temps de demi-cristallisation mesurés par [Koscher et Fulchiron 2002] ( $t_s = 10$ s), représentés par les symboles évidés. Les symboles remplis représentent le meilleur ajustement obtenu des 15 points de mesure par notre modèle, avec les valeurs des paramètres $C$ et $p$ figurant dans le <b>tableau 3.4</b> . ....	94
<b>Figure 3.11</b>	Evolution du temps de demi-cristallisation en fonction du taux de cisaillement et de la température de cristallisation. Durée du cisaillement : 10 s. ....	96
<b>Figure 3.12</b>	Evolution de la contrainte normale viscoélastique en cristallisation isotherme, pour plusieurs taux et temps de cisaillement, en supposant un <b>comportement viscoélastique non linéaire</b> . Les symboles matérialisent le temps de fin du cisaillement. ....	98
<b>Figure 3.13</b>	Evolution de la densité réelle de germes activés en cristallisation isotherme, pour plusieurs taux et temps de cisaillement, en supposant un <b>comportement viscoélastique non linéaire</b> . Les symboles matérialisent la fin de la cristallisation. ....	98
<b>Figure 3.14</b>	Evolution de la contrainte normale viscoélastique en cristallisation isotherme, pour plusieurs taux et temps de cisaillement, en supposant un <b>comportement viscoélastique linéaire</b> . Les symboles matérialisent le temps de fin du cisaillement. ....	99
<b>Figure 3.15</b>	Evolution de la densité réelle de germes activés en cristallisation isotherme, pour plusieurs taux et temps de cisaillement, en supposant un <b>comportement viscoélastique linéaire</b> . Les symboles matérialisent la fin de la cristallisation. ....	99
<b>Figure 3.16</b>	Influence des paramètres taux de cisaillement et temps de cisaillement sur le temps de demi-cristallisation isotherme, à $T = 140$ °C. La ligne en pointillés blancs correspond à l'ensemble des combinaisons critiques des deux paramètres.....	101
<b>Figure 3.17</b>	Influence de la durée du cisaillement sur le temps de demi-cristallisation, pour un taux de cisaillement = $1$ s <sup>-1</sup> . Comparaison avec les points expérimentaux de [Koscher et Fulchiron 2002]. ....	102
<b>Figure 3.18</b>	Influence de la durée du cisaillement sur le temps de demi-cristallisation, pour un taux de cisaillement = $5$ s <sup>-1</sup> . Comparaison avec les points expérimentaux de [Koscher et Fulchiron 2002]. ....	103
<b>Figure 3.19</b>	Influence de la durée du cisaillement sur le temps de demi-cristallisation, pour un taux de cisaillement = $50$ s <sup>-1</sup> . Comparaison avec les points expérimentaux de [Koscher et Fulchiron 2002]. Les pointillés délimitent la zone pour laquelle $t_{1/2} > t_s$ . ....	103
<b>Figure 3.20</b>	Influence de la durée du cisaillement sur le temps de demi-cristallisation, pour un taux de cisaillement = $100$ s <sup>-1</sup> . Les pointillés délimitent la zone pour laquelle $t_{1/2} > t_s$ . ....	104
<b>Figure 3.21</b>	Influence du taux de cisaillement sur la cinétique de cristallisation à déformation totale constante pour l'iPP, à $140$ °C .....	105
<b>Figure 3.22</b>	Influence du taux de cisaillement sur la fraction cristalline finale induite par l'écoulement (en cristallinité relative), à déformation totale constante, pour l'iPP à $140$ °C.....	106
<b>Figure 3.23</b>	Evolution de la répartition de la cristallinité (fraction thermiquement induite, fraction induite par l'écoulement, cristallinité globale) pour des cinétiques thermiques lente (a, b, c, d) et rapide (e, f, g, h), à plusieurs taux de cisaillement. ....	108
<b>Figure 3.24</b>	Evolution du profil de viscosité pendant le cisaillement ( $1$ s à $200$ s <sup>-1</sup> ), due à la solidification sous l'effet de la température et de la cristallisation. La couche solidifiée est définie comme la zone pour laquelle la viscosité augmente d'au moins une décade par rapport à la viscosité initiale. ....	111



<b>Figure 3.25</b>	Evolution du profil de vitesse pendant le cisaillement (1 s à 200 s <sup>-1</sup> ), due à la solidification sous l'effet de la température et de la cristallisation.....	111
<b>Figure 3.26</b>	Evolution de la trace du tenseur des extra-contraintes viscoélastiques (égale à la contrainte normale dans cette configuration) pendant les 10 premières secondes de la cristallisation, à plusieurs positions dans l'épaisseur (cisaillement : 1 s à 200 s <sup>-1</sup> ).....	113
<b>Figure 3.27</b>	Evolution de la densité réelle de germination induite par le cisaillement $N^{*f}$ , pendant les 10 premières secondes de la cristallisation, à plusieurs positions dans l'épaisseur (cisaillement : 1 s à 200 s <sup>-1</sup> ).....	113
<b>Figure 3.28</b>	Evolution de la température pour plusieurs positions dans l'épaisseur (cisaillement : 1 s à 200 s <sup>-1</sup> ).....	115
<b>Figure 3.29</b>	Evolution de la cristallinité globale et de la cristallinité induite par le cisaillement pour plusieurs positions dans l'épaisseur (cisaillement : 1 s à 200 s <sup>-1</sup> ).....	115
<b>Figure 3.30</b>	Profil de la fraction cristalline induite par l'écoulement $\alpha$ obtenue à la fin de la cristallisation (cristallinité globale $\alpha = 1$ ) pour plusieurs taux de cisaillement et un temps de cisaillement $t_s = 1$ s.....	116
<b>Figure 3.31</b>	Profil de la densité réelle de germination induite par la thermique $N^{*T}$ obtenue à la fin de la cristallisation pour plusieurs taux de cisaillement et un temps de cisaillement $t_s = 1$ s.....	118
<b>Figure 3.32</b>	Profil du rayon moyen des cristallites induits par la thermique $R^T$ obtenu à la fin de la cristallisation pour plusieurs taux de cisaillement et un temps de cisaillement $t_s = 1$ s.....	118
<b>Figure 3.33</b>	Profil de la densité réelle de germination induite par l'écoulement $N^{*f}$ obtenue à la fin de la cristallisation pour plusieurs taux de cisaillement et un temps de cisaillement $t_s = 1$ s.....	119
<b>Figure 3.34</b>	Profil du rayon moyen des cristallites induits par l'écoulement $R^f$ obtenu à la fin de la cristallisation pour plusieurs taux de cisaillement et un temps de cisaillement $t_s = 1$ s.....	119
<b>Figure 4.1</b>	Presse à injecter Billion Hercules H470 200T du Site de Plasturgie de l'INSA de Lyon.....	126
<b>Figure 4.2</b>	Géométrie de la plaque injectée avec le point d'injection utilisé. Positionnement de l'insert et des capteurs de pression.....	127
<b>Figure 4.3</b>	Géométrie de la plaque injectée, avec le positionnement de l'insert, le canal d'alimentation matière et les canaux de refroidissement. Le deuxième seuil d'injection, inutilisé ici, est visible au premier plan.....	127
<b>Figure 4.4</b>	Validation des paramètres numériques de la méthode inverse : températures capteurs simulées par le modèle direct, température de surface simulée par le modèle direct, température de surface calculée par inversion.....	131
<b>Figure 4.5</b>	Densités de flux simulée par le modèle direct et calculée par inversion : cycle complet..	131
<b>Figure 4.6</b>	Densités de flux simulée par le modèle direct et calculée par inversion : pic de densité de flux.....	132
<b>Figure 4.7</b>	Erreurs réduites sur la température de surface et la densité de flux surfacique obtenues par inversion à partir des températures capteurs simulées par le modèle direct.....	132
<b>Figure 4.8</b>	Mesures de températures brutes obtenues pour l'iPP (essai PP_02), pour un cycle d'injection. TC1, TC2 et TC3 : thermocouples de l'insert, du plus proche au plus éloigné de l'interface polymère-moule. Fréquence d'acquisition : 500 Hz.....	133
<b>Figure 4.9</b>	Température de surface calculée après correction d'offset, filtrage et inversion des températures mesurées par les thermocouples le plus proche (TC1) et le plus éloigné de la surface (TC3), pour un cycle d'injection.....	133
<b>Figure 4.10</b>	Densité de flux surfacique calculée après correction d'offset, filtrage et inversion des températures mesurées par les thermocouples le plus proche (TC1) et le plus éloigné de la surface (TC3), pour un cycle d'injection.....	134

<b>Figure 4.11</b>	Mise en évidence de la chaleur latente de cristallisation sur les courbes de densités de flux surfaciques obtenues pour chacun des 3 polymères étudiés (essais PP_02, PBT_01 et PS_01).....	135
<b>Figure 4.12</b>	Influence du débit d'injection sur l'évolution de la température et du flux surfacique au cours d'un cycle (essais PP_02 et PP_05).....	136
<b>Figure 4.13</b>	Influence de la pression de maintien sur l'évolution de la température et du flux surfacique au cours d'un cycle (essais PBT_01 et PBT_02). ....	137
<b>Figure 4.14</b>	Influence de la température d'injection du polymère sur l'évolution de la température et du flux surfacique au cours d'un cycle (essais PS_01 et PS_05). ....	138
<b>Figure 4.15</b>	Influence de la température de régulation du moule sur l'évolution de la température et du flux surfacique au cours d'un cycle (essais PBT_01 et PBT_04).....	139
<b>Figure 4.16</b>	Modèle 1D de la demi-épaisseur du système polymère-moule.....	140
<b>Figure 4.17</b>	Comparaison entre la densité de flux obtenue par inversion (essai PP_02) et la densité de flux calculée par le modèle thermique du refroidissement. Profil de $T$ initial : $A_1 = 1.12$ , $A_2 = 4.5$ .....	142
<b>Figure 4.18</b>	Comparaison entre la densité de flux obtenue par inversion (essai PP_06) et la densité de flux calculée par le modèle thermique du refroidissement. Profil de $T$ initial : $A_1 = 1.15$ , $A_2 = 4.5$ .....	142
<b>Figure 4.19</b>	Comparaison entre la densité de flux obtenue par inversion (essai PP_07) et la densité de flux calculée par le modèle thermique du refroidissement. Profil de $T$ initial : $A_1 = 1.12$ , $A_2 = 4.5$ .....	143
<b>Figure 4.20</b>	Demi-profil initial de température imposés dans le polymère pour les 3 cas de validation.....	143



# Liste des Tableaux

<b>Tableau 1.1</b>	Valeurs de l'exposant d'Avrami pour différentes géométries de croissance .....	27
<b>Tableau 1.2</b>	Récapitulatif des principaux travaux de modélisation prenant en compte la cristallisation induite par l'écoulement. SIC : Strain Induced Crystallization ; NG : Newtonien Généralisé ; VE : Viscoélastique ; FENE-P : Finite Extensible Nonlinear Elastic – Peterlin ; UCM : Upper Convected Maxwell ; XPP : eXtended Pom-Pom; IAA : Independent Alignment Approximation; PCL : Polymères à Cristaux Liquides; N/A : donnée non applicable ou non disponible.....	45
<b>Tableau 3.1</b>	Paramètres des modèles de propriétés thermophysiques pour l'iPP étudié .....	86
<b>Tableau 3.2</b>	Spectre de relaxation de l'iPP étudié ([Koscher et Fulchiron 2002]).....	89
<b>Tableau 3.3</b>	Paramètres du modèle rhéologique Newtonien généralisé pour l'iPP .....	91
<b>Tableau 3.4</b>	Paramètres du modèle de cinétique de cristallisation pour l'iPP : germination thermiquement induite, germination induite par l'écoulement, vitesse de croissance cristalline.....	92
<b>Tableau 4.1</b>	Matériaux et paramètres d'injection utilisés au cours des essais.....	128
<b>Tableau 4.2</b>	Influence du débit d'injection sur quelques critères représentatifs des évolutions de température et de flux mesurées (essais PP_02 et PP_05).....	136
<b>Tableau 4.3</b>	Influence de la température d'injection sur quelques critères représentatifs des évolutions de température et de flux mesurées (essais PBT_01 et PBT_05) .....	137
<b>Tableau 4.4</b>	Influence de la température de régulation d'outillage sur quelques critères représentatifs des évolutions de température et de flux mesurées (essais PBT_01 et PBT_04) .....	138



# Introduction

*Le Lapin Blanc mit ses lunettes. « Par où dois-je commencer, s'il plaît à Votre Majesté ? » demanda-t-il. « Commencez par le commencement, » dit gravement le Roi, « et continuez jusqu'à ce que vous arriviez à la fin ; là vous vous arrêterez. »*

LEWIS CARROLL,  
*Aventures d'Alice au pays des merveilles.*

Dans un contexte économique marqué par la globalisation, l'arrivée dans le secteur plasturgie de nombreux acteurs – aussi bien moulistes que transformateurs – issus des pays émergents a contribué à une forte intensification de la concurrence et une fragilisation de la filière française.

L'exemple des moulistes chinois est frappant : la plupart d'entre eux annoncent des tarifs inférieurs de 50 % à ceux d'une fabrication locale conventionnelle<sup>1</sup>, avec des délais généralement plus courts. Un fabricant de produits électroniques spécialisé dans l'*outsourcing* asiatique<sup>2</sup> précise ces chiffres : l'économie réalisée peut aller de 35 % pour l'achat de moules dits « d'export » (sociétés européennes ou américaines réalisant la fabrication en Chine selon des standards de qualité élevés) jusqu'à 70 % lorsque le prestataire chinois prend en charge l'ensemble du processus de production, de la conception du produit à la fabrication des séries de pièces.

Ces faibles coûts sont rendus possibles essentiellement grâce à une main d'œuvre abondante et peu onéreuse, autorisant non seulement une productivité horaire élevée, mais aussi une diminution de la complexité et de la précision des outillages. En effet, les opérations manuelles de reprise / finition (dont le coût serait prohibitif dans les pays à haut revenu) peuvent être multipliées sans difficulté, réduisant ainsi le besoin d'automatisation<sup>3</sup>. Malheureusement, les tarifs les plus bas sont obtenus avec des risques accrus de faible qualité, de non-respect des délais, de difficultés de communication (éloignement, barrières linguistique et culturelle) et de support technique défaillant voire inexistant, générant bien souvent des coûts supplémentaires pour le client. En bref, dans le monde de la plasturgie *low cost*, le meilleur côtoie souvent le pire.

---

<sup>1</sup> Voir par exemple les pages FAQ de <http://www.kenmold.com> ou <http://www.salkarinc.com> (sites consultés le 22/04/2010)

<sup>2</sup> <http://www.titoma.com.tw>

<sup>3</sup> D'après K. Kanbara, président de la *Southern California Section of the Society of Plastic Engineers* (<http://www.squidoo.com/PlasticInjectionMoldsFromChina>, site consulté le 22/04/2010)



**Figure 0.1** Plasturgie en Chine<sup>1</sup> : fabrication d’empreintes par usinage conventionnel ; opératrices sur presse à injecter.

Compte tenu de ces inconvénients, la production locale peut toujours représenter un choix pertinent, à condition qu’une démarche globale d’amélioration de la compétitivité à moyen et long terme soit engagée par les différents acteurs de la filière. Ceci est encore plus vrai lorsque le produit est une pièce « technique », coûteuse, difficile à réaliser et nécessitant un travail important de conception et de mise au point du procédé de fabrication.

Les gains de compétitivité pouvant difficilement se faire sur la main d’œuvre, ce sont les performances du procédé qui en constituent la principale marge d’amélioration. Cette notion de performance recouvre deux aspects : la productivité, liée aux temps de cycle de fabrication, et la qualité, génératrice d’économies par la réduction du pourcentage de non-conformes et des temps de réglage.

Dans un outillage d’injection, une des fonctions essentielles en regard de la performance, et pourtant souvent reléguée au second plan des priorités lors de la conception, est le refroidissement. En effet, les fonctions alimentation et éjection du moule étant mises en place, et compte tenu des contraintes technologiques liées aux procédés d’usinage, il ne reste généralement que très peu de liberté au concepteur pour le tracé des circuits de régulation thermique.

Pourtant, la phase de refroidissement d’une pièce injectée représente environ 80 % de la durée totale du cycle : même minime, tout gain de temps sur cette étape améliore sensiblement la productivité. De plus, elle influence grandement les propriétés finales du matériau solidifié : de nombreux problèmes de qualité (gauchissement, retrait différentiel, retassures, bulles d’air) sont dus à une inhomogénéité du refroidissement, traduisant une conception inadéquate du système de régulation thermique (**figure 0.2**).

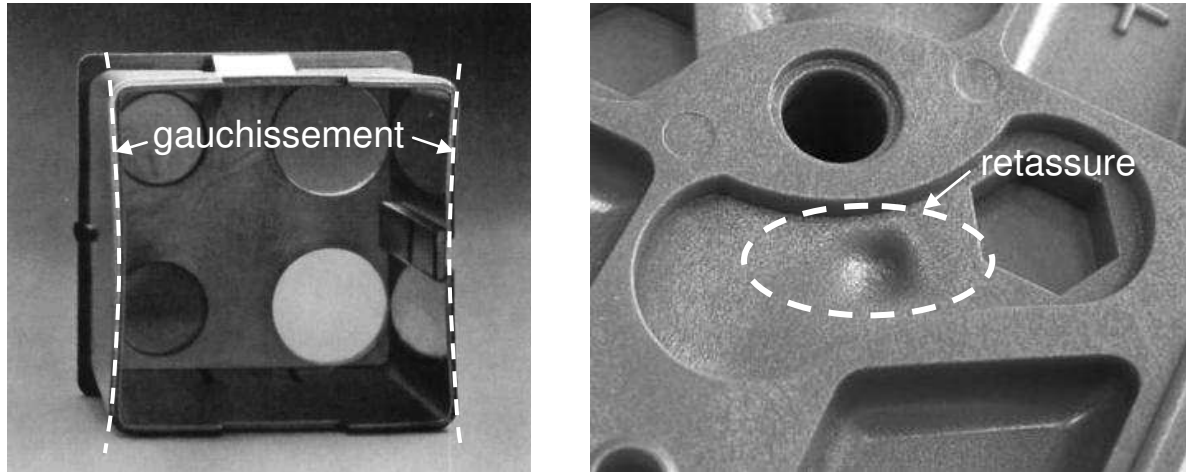
### **Le projet OSOTO**

Prenant appui sur ce constat, le projet OSOTO (Outils de Simulation pour l’Optimisation de la Thermique Outillage) a pour objectif de mettre à disposition des plasturgistes et moulistes des technologies logicielles et matérielles permettant d’optimiser la fonction refroidissement des outillages, leur donnant ainsi un avantage concurrentiel sur les industriels limités aux

---

<sup>1</sup> Société Salkar Inc. ([www.salkarinc.com](http://www.salkarinc.com), consulté le 22/04/2010)

technologies standards. Le projet, labellisé Pôle de Compétitivité Plasturgie Rhône-Alpes « Plastipolis », est piloté par le Pôle Européen de Plasturgie et regroupe un mouliste (Cogémo), des plasturgistes et équipementiers automobiles (Simop S3I, Plastic Omnium Auto Exterior), une SSII (CS Communication & Systèmes) et des laboratoires universitaires (Laboratoire de Thermocinétique de Nantes LTN, Centre de Thermique de Lyon CETHIL).



**Figure 0.2** Défauts liés à la phase de refroidissement sur des pièces injectées : gauchissement<sup>1</sup> (déformations dues à un retrait hétérogène de la matière) et retassure<sup>2</sup> (manque de matière dans une zone massive dû à un retrait plus important à la surface qu'à cœur)

L'optimisation de la fonction refroidissement s'appuie nécessairement sur d'importantes innovations concernant les méthodes de conception et de fabrication de l'échangeur thermique que représente l'outillage.

Les nouvelles technologies de fabrication rapide comme le frittage laser de poudres métalliques<sup>3</sup> permettent la réalisation de circuits de refroidissement aux formes complexes, inenvisageables par les procédés d'usinage conventionnels. Basés sur l'approche « *conformal cooling* », la géométrie et le positionnement des canaux dans lesquels circule le fluide de refroidissement suivent de près les formes de la pièce (**figure 0.3**). Le mouliste n'est ainsi plus limité aux traditionnels canaux rectilignes et de section circulaire constante. Ces technologies sont adaptées aux empreintes de faibles dimensions ou bien aux éléments de moules rapportés (inserts, noyaux) destinés au refroidissement de petites zones de la pièce posant des problèmes d'évacuation de la chaleur (points chauds).

Pour exploiter au mieux ces nouvelles possibilités, les innovations du côté des procédés doivent impérativement s'accompagner d'outils logiciels orientés métier, assistant le concepteur au cours de la phase de design des circuits, afin de répondre à la problématique suivante : définir, pour une application donnée, le système de refroidissement optimal.

Mais qu'est-ce que le système de refroidissement optimal ? Plusieurs objectifs élémentaires (et souvent incompatibles) permettent de le préciser. Il peut s'agir du système de

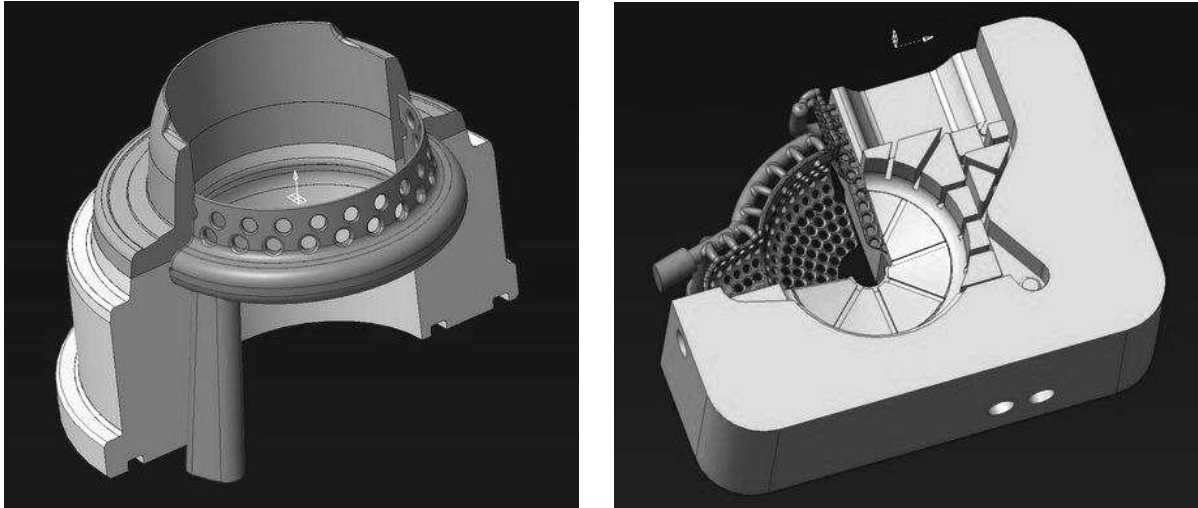
<sup>1</sup> [www.si.ens-cachan.fr](http://www.si.ens-cachan.fr) (site consulté le 22/04/2010)

<sup>2</sup> [www.reblingplastics.com](http://www.reblingplastics.com) (site consulté le 22/04/2010)

<sup>3</sup> Procédé suivant lequel l'outillage est construit couche par couche à partir d'un modèle CAO, par dépôt et fusion sélective de poudres métalliques au moyen d'un faisceau laser. Aussi appelé DMLS (Direct Metal Laser Sintering).



refroidissement qui minimise le temps de cycle. Cet objectif implique des cinétiques thermiques les plus rapides possibles, qui engendreront des gradients de température importants, i.e. un refroidissement hétérogène pouvant entraîner des problèmes de qualité. De plus, dans le cas des polymères semi-cristallins, la cinétique thermique a un impact important sur la microstructure du matériau et sur ses propriétés mécaniques.



**Figure 0.3** Exemples d'outillages avec circuits de refroidissement de géométries complexes, de type *conformal cooling*<sup>1</sup>, pour des applications de packaging et automobile.

La recherche du système de refroidissement optimal doit donc intégrer des objectifs de qualité qui peuvent se traduire en termes de gradients de température et de cinétique thermique cibles, en un point ou une zone donnée de la pièce, à un instant donné ou sur une partie du cycle. Le critère à optimiser sera alors une combinaison de ces objectifs élémentaires, dans le but de tendre vers le meilleur compromis productivité – qualité.

Afin de rompre avec l'approche directe traditionnelle de type « essai-erreur » qui consiste à simuler une configuration puis à vérifier si chaque objectif est respecté (une démarche itérative longue et fastidieuse), le projet OSOTO vise à développer un outil de simulation numérique basé sur l'approche inverse du refroidissement optimal : à partir du critère formulé, le logiciel calculera les flux de régulation thermique optimaux et proposera à l'ingénieur plasturgiste un ou plusieurs tracés de circuit de refroidissement permettant d'obtenir ces flux. Le processus de conception s'en trouvera simplifié et accéléré, et le *time to market* réduit.

### Les objectifs de la thèse

Dans le cadre du projet OSOTO et celui, plus général, de la prédiction par simulation numérique des propriétés mécaniques en relation avec le procédé de mise en forme, nos travaux ont porté sur deux aspects : modélisation et expérimentation

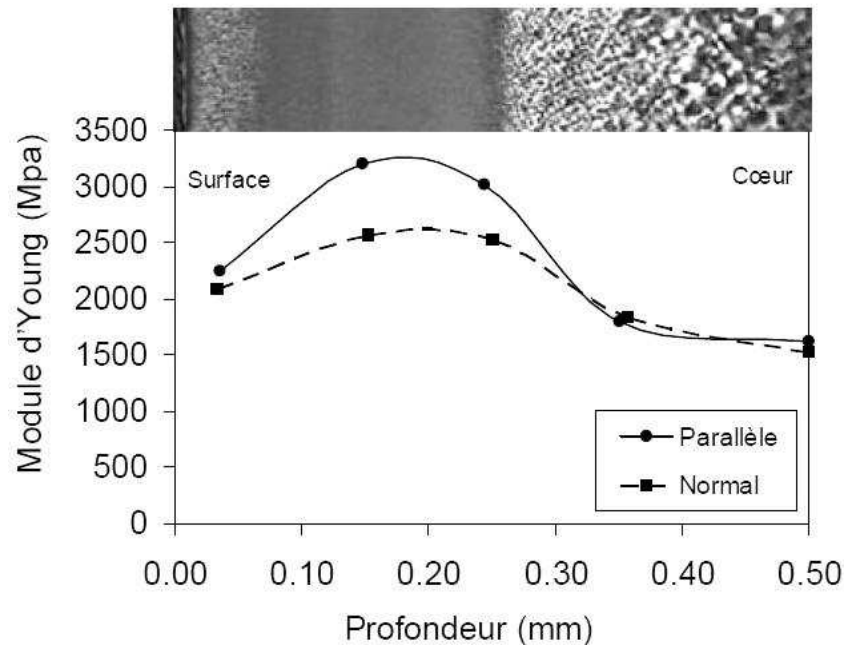
1) *La modélisation de la cristallisation, et plus particulièrement, la quantification de l'influence respective de la thermique et de l'écoulement*

Le développement d'outils de simulation tenant compte des critères de qualité de pièce nécessite un modèle précis du comportement thermique du polymère au cours du

<sup>1</sup> [www.lasercusing.nl](http://www.lasercusing.nl) (consulté le 22/04/2010)

refroidissement et de l'influence de cette phase sur la microstructure du matériau. En particulier, pour les thermoplastiques semi-cristallins, un fort couplage existe entre les sollicitations thermomécaniques appliquées au matériau et la morphologie cristalline obtenue après refroidissement, qui conditionne ses propriétés finales.

Ceci a notamment été illustré par les travaux du groupe de G. Régnier à l'ENSAM Paris [Mendoza 2005] : il existe, dans l'épaisseur d'une pièce injectée semi-cristalline, plusieurs zones de microstructures différentes présentant des propriétés mécaniques différentes. Ici, c'est un gradient de rigidité, plus marqué dans la direction parallèle à l'écoulement, qui est mis en évidence (**figure 0.4**).



**Figure 0.4** Hétérogénéité de microstructure (observation microscopique) et de rigidité (module d'Young orthotrope) dans la demi-épaisseur d'une plaque injectée d'épaisseur 1 mm en polypropylène isotactique. D'après [Mendoza 2005].

Mendoza explique que la morphologie retrouvée à une position donnée dépend des conditions thermomécaniques auxquelles le polymère fondu a été exposé au moment de la solidification. Ainsi, en surface, la couche dite « de peau » solidifie instantanément lors du contact avec la paroi métallique de l'empreinte, sous un cisaillement quasi-inexistant (zone du front de matière, écoulement élongationnel) et une cinétique thermique extrêmement rapide : elle présente une texture à grains très fins. La couche intermédiaire cristallise lors du remplissage et subit un cisaillement important et une cinétique thermique modérée : on y retrouve des fibrilles orientées dans la direction de l'écoulement ainsi que de petits cristallites sphériques. Cette couche présente la rigidité la plus élevée. Enfin, à cœur, le polymère cristallise après la solidification du seuil d'injection, à l'état statique, sous une cinétique thermique très lente : la microstructure se caractérise par des entités sphériques de taille relativement importante.

Ces résultats expérimentaux montrent bien que la cinétique thermique et l'écoulement, *via* le comportement rhéologique, sont les deux moteurs principaux de la cristallisation, qu'ils influencent chacun de façon spécifique. De cette conclusion découle notre premier objectif, auquel est consacrée la majeure partie de la thèse : **proposer un modèle numérique simulant**

**la cristallisation d'un polymère soumis à un écoulement anisotherme et permettant de quantifier l'effet respectif de ces deux facteurs en termes de cinétique et de distribution morphologique finale : origine, densité et tailles moyennes des cristallites.**

2) *Le développement et la validation d'un outil de métrologie thermique des outillages*

Quantifier les transferts de chaleur entre le polymère et le moule nécessite des techniques de mesure précises, fiables, et adaptées aux caractéristiques et contraintes du procédé : temps de réponse compatibles avec les cinétiques thermiques mises en jeu, non-intrusivité de l'instrumentation, possibilité d'implantation dans des zones du moule difficilement accessibles, etc.

Afin de répondre à ce besoin, une technologie innovante d'instrumentation permettant la mesure de la température et de la densité de flux thermique en surface de l'empreinte au cours du cycle d'injection a été développée conjointement par le CETHIL et le Pôle Européen de Plasturgie. Le second objectif de cette thèse concerne **l'implantation et la validation de ce dispositif fluxmétrique sur un moule test de géométrie simple, et l'évaluation de la sensibilité des « signatures thermiques » obtenues aux paramètres du procédé.** Cette étape est indispensable avant la mise en œuvre de la technologie sur des *use-cases* industriels dans le cadre du projet OSOTO.

## **Le contenu de la thèse**

Le **Chapitre 1** propose un bilan des connaissances sur la cristallisation des polymères : après un rappel des mécanismes de base de la cristallisation en conditions statiques (germination et croissance sphérolitique) et des modèles associés, nous ferons une synthèse des observations expérimentales relatives à la cristallisation induite par l'écoulement, aussi bien sous ses aspects cinétiques que morphologiques. Nous passerons ensuite en revue plusieurs approches de modélisation de ces phénomènes couplés dans le but d'en proposer une classification et d'en dégager les avantages et les inconvénients. Cette analyse de l'état de l'art nous conduira alors à définir un cahier des charges auquel le modèle développé dans cette thèse devra répondre.

Le **Chapitre 2** présente la formulation générale du modèle dans le cas d'un écoulement anisotherme incompressible. Dans un premier temps, les équations de conservation (mécanique et thermique) et de cinétique de cristallisation seront formulées. Nous expliciterons alors l'approche adoptée pour modéliser l'interaction entre l'écoulement et la cristallisation induite, ce qui nécessitera la description du comportement rhéologique viscoélastique du polymère. Enfin, nous présenterons la méthodologie de résolution du problème couplé ainsi obtenu.

Dans le **Chapitre 3**, ce modèle sera appliqué à la simulation numérique de la cristallisation d'un polypropylène isotactique soumis à un écoulement de cisaillement entre deux parois (écoulement de Couette). Dans cette configuration, les équations seront notablement simplifiées. Nous présenterons alors les caractéristiques du matériau, tirées de la littérature ou bien identifiées à partir de données expérimentales : propriétés thermophysiques, rhéologiques, et cinétique de cristallisation. Des simulations seront réalisées pour trois types de conditions thermiques : cristallisations isothermes, cristallisations à température homogène et vitesse de refroidissement constante, et enfin cristallisations anisothermes. Les résultats des simulations pour chacun de ces cas d'études seront analysés et discutés :

contrainte viscoélastique, germination induite, répartition des types de cristallites et microstructure obtenue (densité et tailles moyennes de cristallites).

Enfin, le **Chapitre 4** est consacré à l'implantation et la validation de l'outil de métrologie thermique sur un moule-test de plaque rectangulaire. Pour des raisons de confidentialité, on ne trouvera pas de description de la solution technologique utilisée, mais la méthodologie suivie pour les essais ainsi que les résultats obtenus seront présentés et discutés. En particulier, nous montrerons l'influence des paramètres d'injection sur les températures et densités de flux surfaciques mesurées, ainsi que la validation d'un modèle simple des transferts thermiques polymère-outillage pouvant être utilisé, en première approximation tout au moins, par les outils numériques développés dans le cadre d'OSOTO.



# Chapitre 1

## Cristallisation des polymères : état de l'art

---

<b>1.1. Polymères thermoplastiques semi-cristallins</b> .....	<b>11</b>
1.1.1. Classification des polymères .....	11
1.1.2. Cristallisation .....	12
1.1.3. Propriétés physiques des semi-cristallins .....	14
1.1.4. Taux de cristallinité .....	14
<b>1.2. Mécanismes de la cristallisation à partir de l'état fondu</b> .....	<b>15</b>
1.2.1. Morphologies de la cristallisation statique : lamelles et sphérolites .....	15
1.2.2. Autres conditions de cristallisation .....	17
1.2.3. Température de fusion thermodynamique et surfusion .....	18
1.2.4. Germination .....	19
1.2.5. Croissance .....	20
1.2.6. Cristallisation secondaire .....	23
<b>1.3. Cinétique globale de cristallisation</b> .....	<b>24</b>
1.3.1. Théorie de Kolmogoroff .....	24
1.3.1.1. Equation générale de Kolmogoroff .....	24
1.3.1.2. Cas particuliers .....	26
1.3.2. Equations différentielles de Schneider (« rate equations ») .....	27
<b>1.4. Cristallisation induite par l'écoulement : observations expérimentales</b> .....	<b>30</b>
1.4.1. Panorama des techniques expérimentales .....	30
1.4.2. Effet de l'écoulement sur la cinétique de cristallisation .....	31
1.4.2.1. Les travaux fondateurs .....	31
1.4.2.2. Les développements récents .....	31
1.4.3. Effet de l'écoulement sur les morphologies cristallines .....	36
1.4.4. Effet de l'écoulement sur la vitesse de croissance cristalline .....	39
1.4.5. Influence de la cristallisation sur les caractéristiques rhéologiques .....	39
1.4.6. Synthèse des observations et conséquences pour la modélisation .....	41
<b>1.5. Cristallisation induite par l'écoulement : modélisation</b> .....	<b>42</b>
1.5.1. Niveau de description de la cinétique de cristallisation .....	42
1.5.1.1. Germination et croissance explicites .....	42
1.5.1.2. Cinétique globale (Nakamura) .....	43
1.5.2. Echelle de description du comportement rhéologique du polymère .....	43
1.5.2.1. Echelle macroscopique (milieu continu) .....	43
1.5.2.2. Echelle microscopique .....	46
1.5.3. Choix de la variable de couplage .....	47
1.5.3.1. Variable mécanique .....	47
1.5.3.2. Variable moléculaire .....	47
1.5.3.3. Variable énergétique .....	48
1.5.3.4. Cadre de la thermodynamique hors-équilibre .....	48
1.5.4. Influence de la cristallinité sur les propriétés rhéologiques .....	48
1.5.4.1. Approche basée sur la rhéologie des suspensions .....	49
1.5.4.2. Approche empirique .....	51
1.5.4.3. Approche basée sur la théorie des polymères à cristaux liquides .....	51
1.5.5. Modélisation de la cristallisation sous écoulement : conclusions .....	51

---



# Chapitre 1

## Cristallisation des polymères : état de l'art

*On ne pourra bien dessiner le simple qu'après une étude approfondie du complexe.*

GASTON BACHELARD, *Le nouvel esprit scientifique*

Ce premier chapitre propose une synthèse des connaissances sur la cristallisation des thermoplastiques semi-cristallins. Après avoir situé ceux-ci dans la classification générale des polymères, les mécanismes de base de la cristallisation en conditions statiques (germination et croissance) et leur modélisation seront décrits. Nous focaliserons ensuite notre étude sur la cristallisation induite par l'écoulement. Dans une revue de la littérature, nous évoquerons les principales observations expérimentales concernant aussi bien sur les aspects cinétiques que morphologiques, puis nous présenterons une classification des différentes approches de modélisation existantes. Cette analyse de l'état de l'art nous permettra d'établir un "cahier des charges" et de définir les orientations pour le développement de notre modèle.

### 1.1. Polymères thermoplastiques semi-cristallins

Un polymère est une macromolécule composée de longues séquences de molécules appelées monomères, liées chacune aux autres par des liaisons primaires, le plus souvent covalentes. D'un point de vue structurel, les polymères organiques sont constitués de longues chaînes carbonées sur lesquelles sont fixées des atomes ou groupes d'atomes comme l'hydrogène ou des groupes alkyles.

#### 1.1.1. Classification des polymères

Très souvent, la classification des polymères se fait suivant trois grands groupes :

- les thermodurcissables ;
- les élastomères.
- les thermoplastiques ;

Les thermodurcissables sont formés de monomères ou de groupes de monomères liés entre eux par un réseau tridimensionnel de liaisons chimiques formées en présence de chaleur ou en présence d'un catalyseur. Cette opération, la réticulation, est irréversible. Les thermodurcissables sont rigides à la température d'utilisation, et n'ont pas de point de fusion. Les phénoplastes, les aminoplastes, les polyépoxydes, les polyuréthanes sont des thermodurcissables.



Les élastomères, couramment appelés caoutchoucs, peuvent être considérés comme des thermodurcissables faiblement pontés, c'est-à-dire comportant 10 à 100 fois moins de liaisons. Leur principale propriété est leur faible rigidité, ce qui leur permet de supporter de très importantes déformations avant rupture.

Enfin, les thermoplastiques représentent 80 % de la production mondiale de matières plastiques. Ils sont constitués de longues chaînes qui perdent leur rigidité lorsqu'ils sont soumis à la chaleur. Ce processus est réversible et permet d'envisager plusieurs cycles successifs sans dégradation majeure. Le PVC, le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, le polyamide, le polycarbonate sont des thermoplastiques. Ils sont répartis en deux catégories : les amorphes et les semi-cristallins (**figure 1.1**).

### 1.1.2. Cristallisation

L'état amorphe se caractérise par la configuration de ses chaînes, enchevêtrées sous forme de pelotes statistiques dans lesquelles on ne peut distinguer d'ordre à grande échelle. Cette structure confère au polymère un aspect de liquide figé. Les caractéristiques des amorphes sont les suivantes :

- pas de point de fusion;
- existence d'une température de transition vitreuse  $T_g$ , en dessous de laquelle le polymère est solide et rigide (état vitreux), et au dessus de laquelle son module de rigidité chute : il est à l'état caoutchoutique ; la transition vitreuse est une transition thermique du second ordre : elle implique un changement de chaleur spécifique, pas d'absorption ou de dégagement de chaleur latente.

L'état cristallin est caractérisé par l'existence d'un ordre à grande échelle. Les chaînes s'agencent en ordre régulier, définissant une maille cristalline qui se répète périodiquement dans l'espace. Des microstructures organisées apparaissent. L'état cristallin possède les propriétés suivantes :

- existence d'une température de fusion  $T_m$  ;
- volume spécifique cristallin inférieur au volume spécifique amorphe (arrangement moléculaire plus compact) ;
- rigidité supérieure à celle de la phase amorphe.

Cependant, en raison de la présence d'irrégularités et défauts dans la structure moléculaire, les polymères ne cristallisent jamais totalement : coexistent alors dans des proportions variables une phase amorphe et une phase cristalline ; on parle de semi-cristallin.

Les thermoplastiques semi-cristallins présentent deux transitions : une transition vitreuse (température  $T_g$ ) et une fusion (température  $T_m$ ), dans le sens de la chauffe. Au cours du refroidissement, la cristallisation est susceptible de se produire sur une plage de température située entre ces transitions. Fusion et cristallisation sont des transitions thermiques du premier ordre : elles impliquent un changement de chaleur spécifique ainsi qu'une absorption ou un dégagement de chaleur latente.

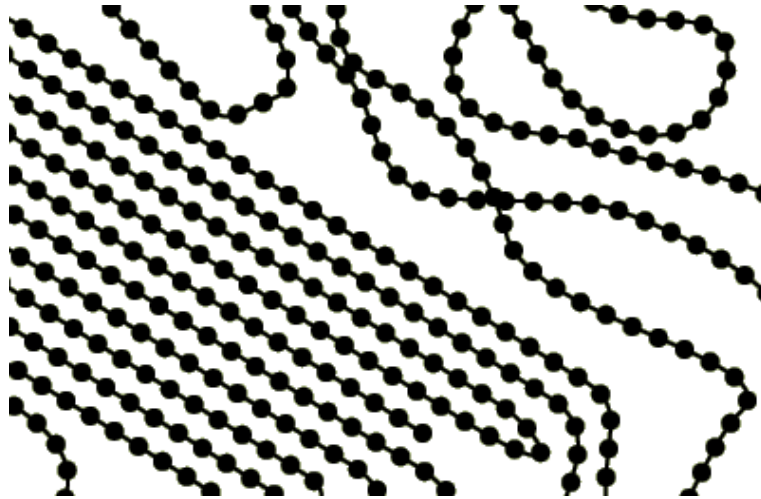


Figure 1.1 Schématisation d'une organisation macromoléculaire cristalline (à gauche) et amorphe (à droite).

La capacité d'un polymère à cristalliser dépend fortement de sa tacticité. Cette propriété est évaluée selon la position des groupements portés par les carbones asymétriques par rapport au plan du squelette carboné (**figure 1.2**). La forme obtenue, ou stéréoisomère, dépend du catalyseur de polymérisation utilisé. Le polymère est alors dit :

- isotactique lorsque tous les groupements sont situés du même côté du plan ;
- syndiotactique lorsque les groupements sont situés alternativement d'un côté puis de l'autre du plan ;
- atactique lorsque les groupements sont répartis aléatoirement.

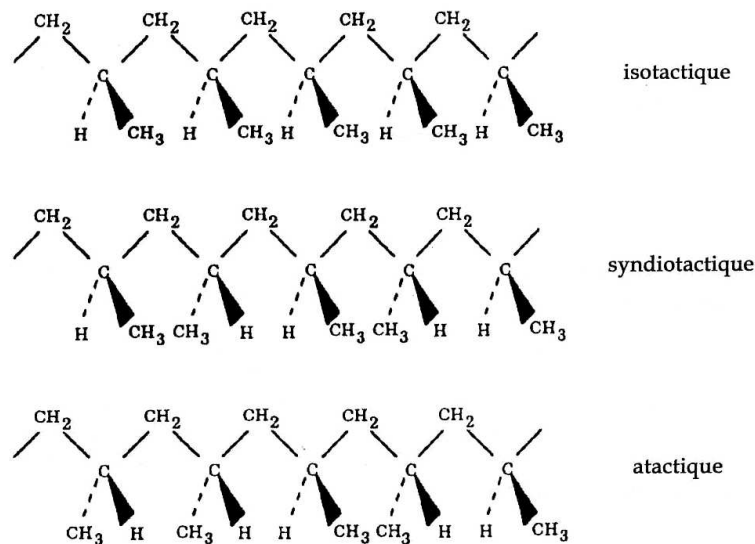
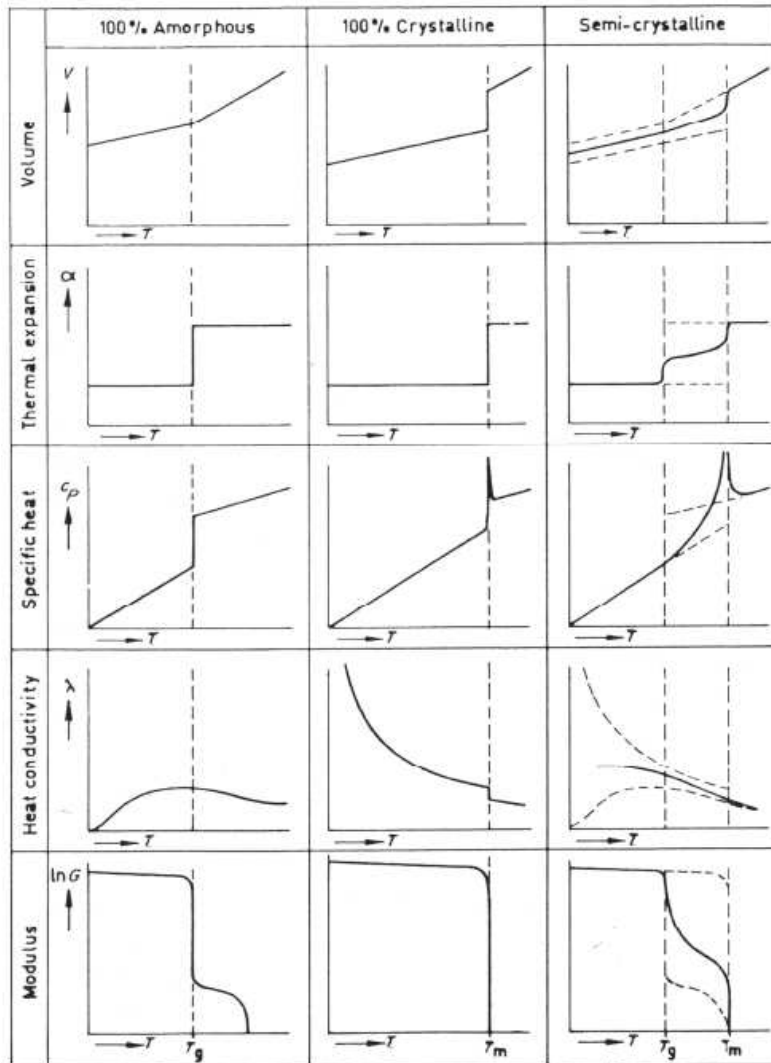


Figure 1.2 Stéréoisomères du polypropylène. D'après [Koscher 2001]

En général, seules les formes régulières isotactiques et syndiotactiques peuvent former des cristaux. La forme isotactique conduira à des taux de cristallinité plus élevés que la forme syndiotactique. Inversement, les polymères dont la configuration des chaînes est encombrante ou irrégulière (par exemple les formes atactiques) ont généralement tendance à rester à l'état amorphe, formant une structure vitreuse en refroidissant.

### 1.1.3. Propriétés physiques des semi-cristallins

Les propriétés physiques d'un thermoplastique semi-cristallin sont intermédiaires à celles d'un pur amorphe et d'un pur cristallin idéalisé (**figure 1.3**). Plus précisément, c'est le taux de cristallinité qui joue en quelque sorte le rôle de coefficient de pondération entre les propriétés des deux états. Les propriétés finales d'une pièce en thermoplastique semi-cristallin dépendent donc du taux de cristallinité atteint, mais aussi de la morphologie des cristaux formés.



**Figure 1.3** Evolution de quelques propriétés physiques des thermoplastiques en fonction de la température [Van Krevelen 1990].

### 1.1.4. Taux de cristallinité

Le taux de cristallinité (encore appelé cristallinité relative), noté  $\alpha$ , est défini comme le rapport de la fraction volumique cristallisée (ou simplement cristallinité absolue)  $X_c$  sur la fraction volumique cristallisable  $X_\infty$ :

$$\alpha = \frac{X_c}{X_\infty} \quad (1.1)$$

$\alpha$  varie donc entre les valeurs 0 (à l'état amorphe) et 1 (en fin de cristallisation), alors que  $X_\infty$  est toujours inférieur à 1 (de l'ordre de 0.6 à 0.7 pour le polypropylène), et dépend des conditions de cristallisation<sup>1</sup>.

La détermination expérimentale du taux de cristallinité peut se faire par différentes méthodes. Les plus faciles à mettre en œuvre sont la calorimétrie différentielle à balayage (DSC<sup>2</sup>) [Chiu et al. 1993, Schmidtke et al. 1997, Lamberti 2004] et la dilatométrie [Sherwood et al. 1977, Luye et al. 2001, Zuidema et al. 2001]. La diffusion des rayons X est aussi couramment utilisée [Katayama et al. 1968, Schmidtke et al. 1997]. Les entités cristallines telles que les sphérolites peuvent être observées en microscopie optique [Boutahar et al. 1996, Lee et Kamal 1999, Wassner et Maier 2000], mais l'observation des constituants élémentaires de ces entités (à l'ordre de grandeur inférieur) nécessitent des moyens d'investigation plus lourds tels que la microscopie électronique à balayage ou la diffusion des rayons X [Ulrich et Price 1976b, 1976a, Kim et al. 1997].

## 1.2. Mécanismes de la cristallisation à partir de l'état fondu

### 1.2.1. Morphologies de la cristallisation statique : lamelles et sphérolites

La lamelle cristalline, d'une épaisseur de l'ordre de 10 nm, est l'entité de base formée lors de la cristallisation d'un polymère fondu sous conditions statiques [Carrega 2000]. Elle est constituée d'alignements (ou conformations) de segments de chaînes macromoléculaires présentes au sein du fondu (**figure 1.4**). Différents modèles existent quant aux mécanismes de formation, et donc à la structure de ces alignements (**figure 1.5**). Un descriptif synthétique de ces modèles peut être trouvé dans [Ratta 1999] :

- le repliement aléatoire des chaînes (« *random reentry model* », Flory) ;
- le repliement adjacent des chaînes (« *adjacent reentry model* », Hoffman) ; d'après ces deux modèles, les chaînes diffusent dans le fondu et se replient afin de créer des conformations et ainsi permettre la croissance de la lamelle cristalline ;
- le modèle de solidification (« *erstarrungsmodell* », Fischer) : selon ce modèle, il n'y a pas de diffusion importante des segments de chaînes, le cristal se formant à partir des conformations favorables existant à l'état fondu.

Le sphérolite<sup>3</sup> (**figure 1.6**) est la plus grosse entité de microstructure formée lors de la solidification d'un polymère semi-cristallin à partir de l'état fondu. Son ordre de grandeur est le micron. C'est un agglomérat approximativement sphérique constitué de lamelles monocristallines radiales, séparées par des zones amorphes.

Le mécanisme de formation supposé est représenté sur la **figure 1.7** : après germination (homogène ou hétérogène), les lamelles cristallines s'empilent tout en continuant à croître

<sup>1</sup> Notamment de la cinétique de refroidissement imposée au polymère fondu lors de la cristallisation. Pour un iPP, Fulchiron et al. [Fulchiron et al. 2001] ont obtenu pour un refroidissement à 1 °C/min une cristallinité absolue de 68 %, alors qu'à 40 °C/min, elle n'était plus que de 57 %.

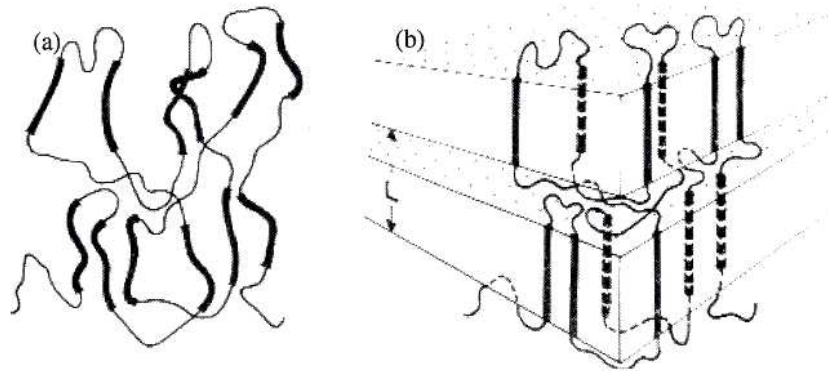
<sup>2</sup> *Differential Scanning Calorimetry*

<sup>3</sup> Dans la littérature francophone traitant de la cristallisation des polymères, ce terme est toujours employé au masculin.

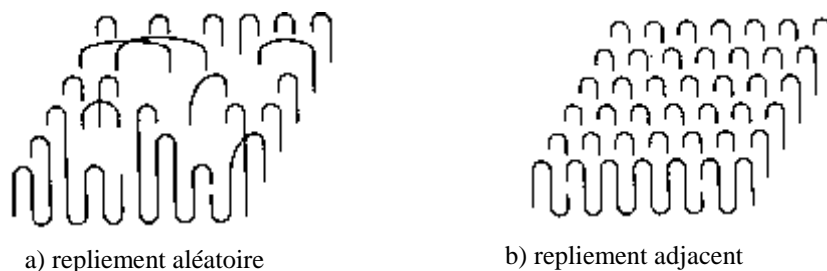
linéairement ; la microstructure évolue alors vers une forme sphérique par courbure et disposition en éventail des cristallites [Benard et Advani 2003].

La croissance des lamelles se fait essentiellement par repliement et dépôt des chaînes macromoléculaires au sein de la même lamelle cristalline, mais une même chaîne peut aussi appartenir à plusieurs lamelles cristallines adjacentes. Dans ce cas, elle comporte des portions dans la phase amorphe. Ceci explique que, contrairement aux systèmes constitués d'atomes ou de petites molécules, les matériaux polymères ne peuvent en général pas atteindre la cristallinité totale (sauf dans le cas des monocristaux formés en solution), car cela nécessiterait un réarrangement trop important des chaînes. En raison de la présence de ces zones amorphes interlamellaires, les sphérolites sont par nature des entités semi-cristallines.

Après formation, chaque sphérolite continue à grandir selon une géométrie sphérique jusqu'à entrer en contact avec un sphérolite voisin. (*impingement*). Il se crée alors une interface rectiligne et la croissance se poursuit en utilisant le volume amorphe disponible (**figure 1.8**).



**Figure 1.4** a) Conformation de chaînes à l'état fondu - b) Alignement de conformations



**Figure 1.5** Modèles de repliement des chaînes macromoléculaires

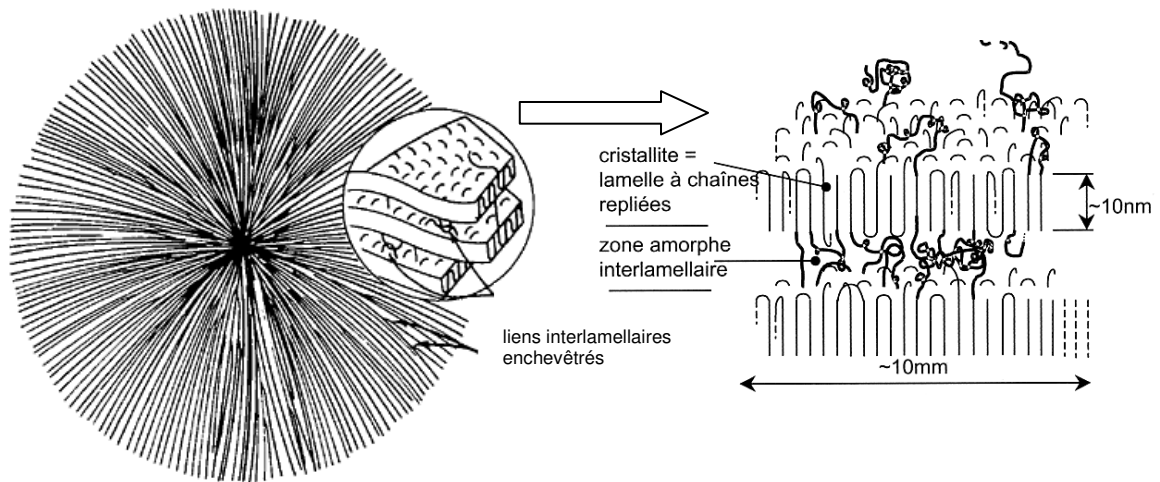


Figure 1.6 Schématisation d'un sphérolite, formé de lamelles à chaînes repliées

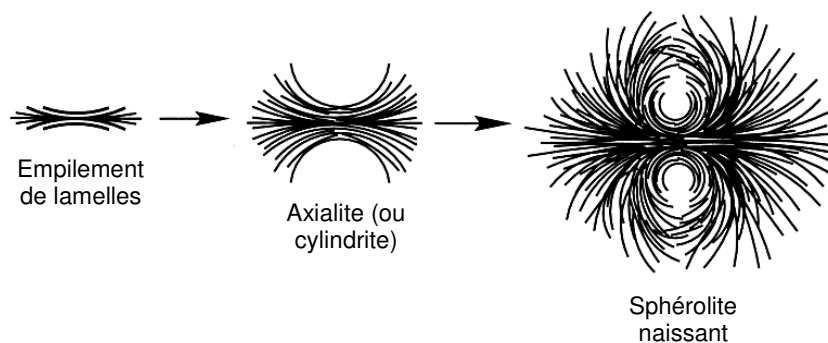
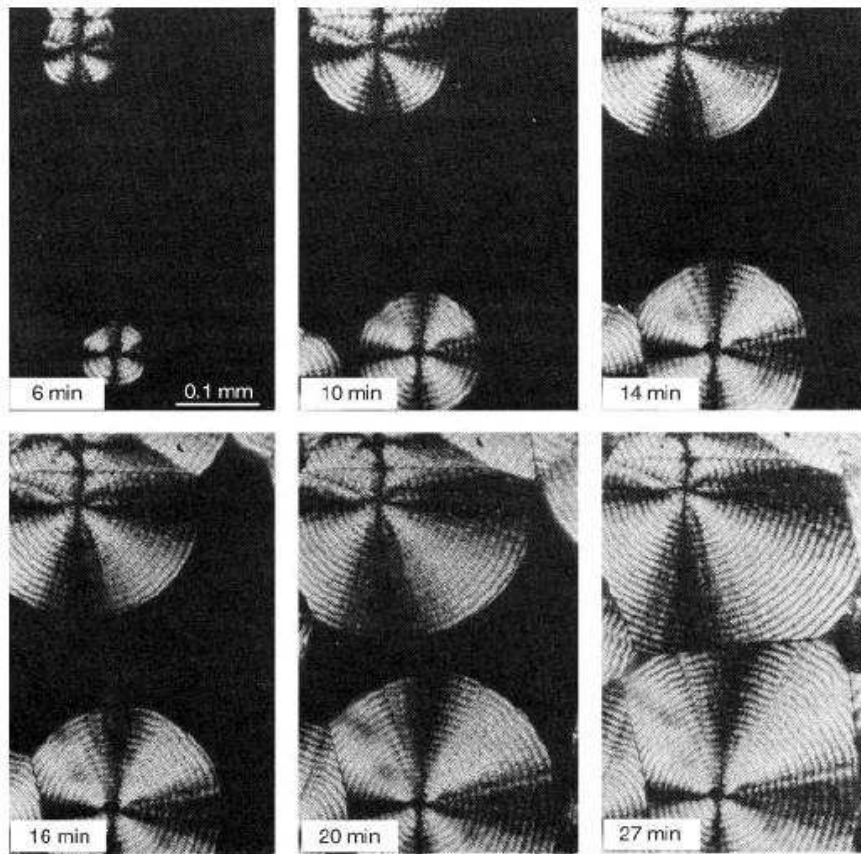


Figure 1.7 Premiers stades de la formation d'un sphérolite.  
D'après [Benard et Advani 2003].

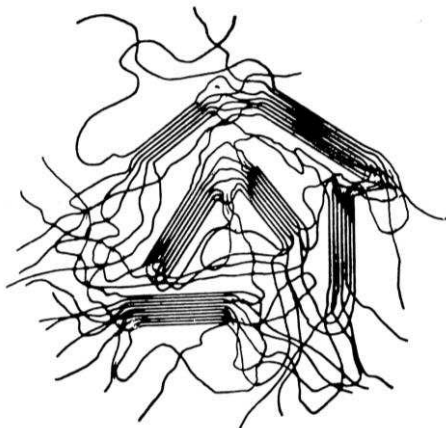
## 1.2.2. Autres conditions de cristallisation

Dans des conditions de cristallisation non-statiques, d'autres microstructures sont susceptibles d'apparaître (figure 1.9). On peut citer les monocristaux de taille macroscopique (cristallisation à partir d'une solution diluée), les cristallites à micelles frangées (cristallisation sous très haute pression), les cristallites à chaînes étirées ou la structure dite « *shish-kebab* » (cristallisation sous déformation). Ce dernier cas sera abordé en détail dans le paragraphe 1.4.3, consacré à l'influence de l'écoulement sur la morphologie cristalline.

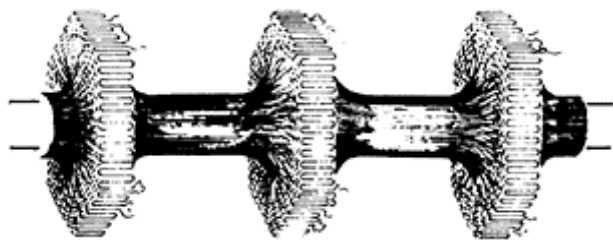
Le processus de cristallisation conduisant aux microstructures présentées comporte plusieurs étapes : germination, croissance, et enfin transformations secondaires (perfectionnement, vieillissement). Elles sont toutes activées par le franchissement de « barrières d'énergie libre ». Or, sous conditions statiques, ces barrières d'énergie libre dépendent à la fois de la température de fusion thermodynamique et du degré de surfusion.



**Figure 1.8** Croissance de sphérolites dans un polyéthylène à différents instants après le début de la cristallisation. Micrographies optiques en lumière polarisée. D'après [Barham et al. 1982].



a) Schématisation de cristallites à micelles frangées



b) Schématisation de la structure « shish-kebab »

**Figure 1.9** Autres exemples de microstructures cristallines

### 1.2.3. Température de fusion thermodynamique et surfusion

Pour un système thermodynamique, la température de fusion thermodynamique (ou « à l'équilibre »)  $T_m^0$  est définie au point d'intersection des courbes d'enthalpie libre du solide et du liquide. Dans le cas d'un polymère semi-cristallin, ce point se situe à l'intersection des

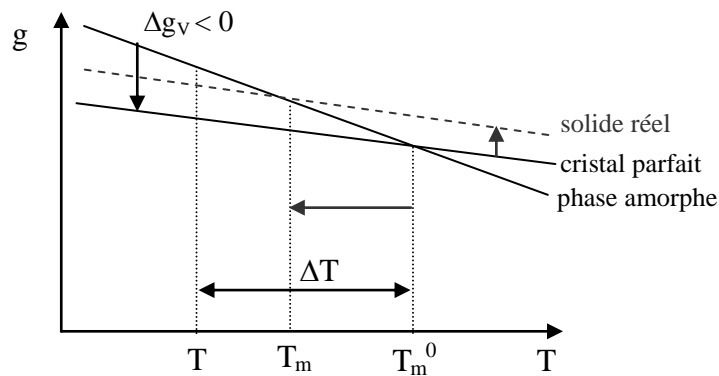
courbes d'enthalpie libre du cristal parfait de dimensions infinies et du matériau amorphe (**figure 1.10**).

Or, le solide réel est semi-cristallin, et en dessous de  $T_m^0$  la phase amorphe est présente en proportion importante et se trouve hors équilibre. De plus, les polymères cristallisant en lamelles de faible épaisseur, les effets de surface ne sont plus négligeables devant les effets de volume et doivent être pris en compte [Hoffman et Weeks 1962].

Pour ces raisons, l'enthalpie libre du polymère solide réel est supérieure à celle du cristal parfait. Il en résulte que la température de fusion  $T_m$  du polymère réel est inférieure à la température de fusion thermodynamique du cristal. D'après certains auteurs [Wunderlich 1976], ceci explique partiellement la présence de reliquats cristallins dans le fondu lorsque la fusion du polymère a eu lieu en dessous de  $T_m^0$ , jouant le rôle de germes lors d'une cristallisation ultérieure (germination hétérogène).

Le degré de surfusion (ou plus simplement « surfusion ») est alors défini en un point donné comme l'écart entre la température de fusion thermodynamique et la température courante du système en ce point :

$$\Delta T = T_m^0 - T \quad (1.2)$$



**Figure 1.10** Enthalpie libre d'un polymère semi-cristallin et température de fusion thermodynamique

### 1.2.4. Germination

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). 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 : en conséquence du second principe, 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  $T_m^0$ , la phase cristalline (solide) est plus stable que la phase fondue (liquide), et inversement au dessus de  $T_m^0$  (**figure 1.10**).

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



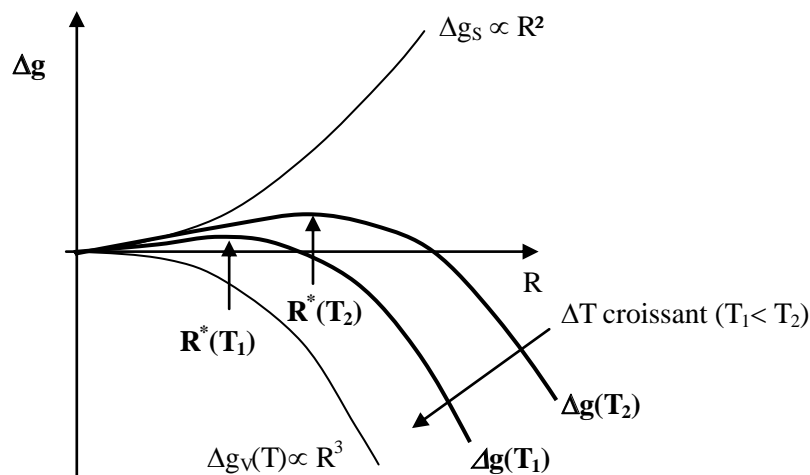
- une variation d'enthalpie libre  $\Delta g_v$  associée à la transformation d'un volume de fondu en cristal. Ce terme est proportionnel au volume du germe, et il est d'autant plus négatif que la surfusion  $\Delta T$  est plus grande ;
- une variation d'enthalpie libre  $\Delta g_s$  associée à la 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 :

$$\Delta g = \Delta g_v + \Delta g_s \quad (1.3)$$

passé donc par un maximum.

Afin de fixer les idées, intéressons-nous au cas simple de la formation d'un germe sphérique (un seul paramètre dimensionnel : le rayon  $R$ ). La variation d'enthalpie libre est représentée sur la **figure 1.11**. 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  $\Delta g$ , c'est-à-dire pour  $R > R^*$  (rayon critique). Dans le cas contraire, le germe est instable et il tend à disparaître. La **figure 1.11** montre également que plus la surfusion  $\Delta T$  est importante, plus le rayon critique est faible, *i.e.* plus la germination est statistiquement favorisée.



**Figure 1.11** Enthalpie libre de formation d'un germe sphérique

Dans le cas d'un germe non-sphérique, le raisonnement qualitatif reste identique, mais avec plusieurs paramètres dimensionnels. On peut ainsi comprendre que la variable qui gouverne la vitesse de germination est la surfusion.

### 1.2.5. Croissance

La formation de germes et le dépôt de nouveaux segments de chaînes sur les substrats ainsi créés constituent le mécanisme de germination et croissance. Ce mécanisme comprend trois phases, décrites ci-après.

- Germination primaire :

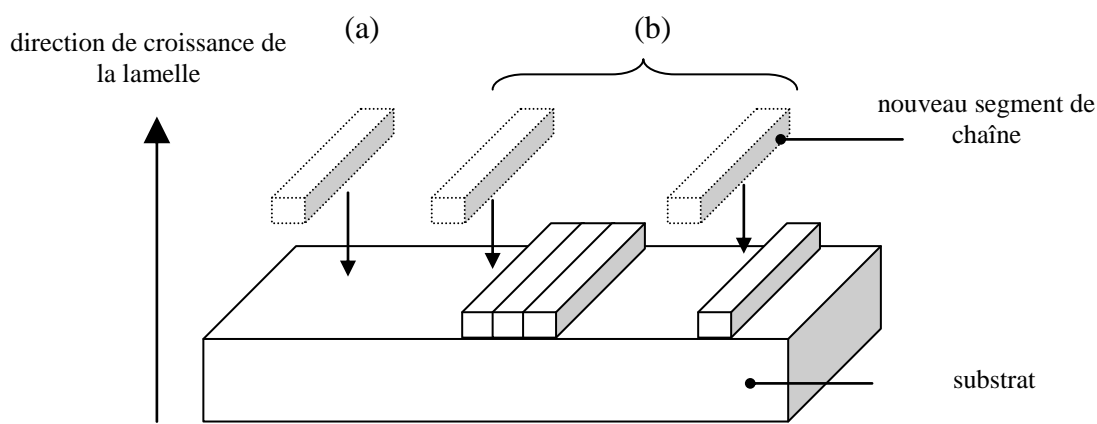
Il s'agit de la formation d'un germe stable à partir du fondu, de façon hétérogène (dépôt d'un segment sur un substrat préexistant : résidu de catalyseur, impureté, reliquat d'organisation cristalline préexistante) ou homogène.

- Germination secondaire (**figure 1.12 (a)**) :

Elle correspond au dépôt d'un segment sur la surface du substrat afin de débiter une nouvelle couche. Elle est par nature hétérogène.

- Germination tertiaire (**figure 1.12 (b)**) :

C'est le dépôt d'un segment au creux d'une « marche » formée par un substrat et un germe secondaire ou tertiaire (complétion d'une couche). Elle est également hétérogène.



**Figure 1.12** Germinations secondaire et tertiaire

Il est donc aisé de comprendre que les enthalpies libres de formation de ces différents types de germes ne sont pas égales. Pour une même énergie de volume, plus l'aire de l'interface cristal-liquide à former sera importante, plus la germination sera difficile. Ainsi, un germe primaire sera moins probable qu'un germe secondaire et, à plus forte raison, qu'un germe tertiaire.

La théorie de Lauritzen et Hoffman (réactualisée récemment par Hoffman et Miller [Hoffman et Miller 1997]) a mis en évidence différents régimes de croissance selon l'importance relative de la vitesse de dépôt des germes secondaires  $v_i$  et de la vitesse de complétion des couches cristallines  $v_j$  :

- régime I (**figure 1.13 (a)**) :  $v_i \ll v_j$ , chaque couche cristalline est complétée avant le dépôt d'un nouveau germe secondaire ;
- régime II (**figure 1.13 (b)**) :  $v_i \approx v_j$ , la croissance des lamelles se fait simultanément dans le sens de la largeur et dans le sens de la longueur ;
- régime III (**figure 1.13 (c)**) :  $v_i \gg v_j$ , la croissance se fait essentiellement par dépôt de nouveaux germes secondaires.

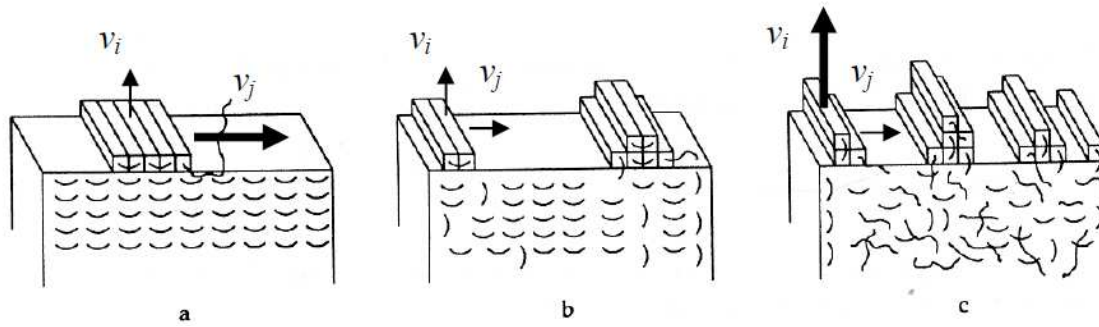


Figure 1.13 Les 3 régimes de croissance d'une lamelle cristalline

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 :

$$G = G_0 \cdot \underbrace{\exp\left[-\frac{\Delta g_t}{R \cdot T}\right]}_{\text{terme de diffusion}} \cdot \underbrace{\exp\left[-\frac{\Delta g^*}{k_B \cdot T}\right]}_{\text{terme de croissance}} \quad (1.4)$$

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 ;  $\Delta g_t$  est l'énergie d'activation gouvernant le déplacement, pouvant être exprimée par une loi semi-empirique :

$$\Delta g_t = \frac{U^* \cdot T}{T - T_\infty} \quad (1.5)$$

où  $U^*$  est l'énergie d'activation apparente du mouvement des macromolécules, et  $T_\infty$  est la température à laquelle tout mouvement est rendu impossible. Généralement :

$$T_\infty = T_g - 30 \quad (1.6)$$

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  $\Delta g^*$  est la variation d'enthalpie libre critique associée au dépôt d'un germe (secondaire ou tertiaire) sur le substrat.  $\Delta g^*$  s'écrit en fonction de l'énergie libre d'interface cristal/fondu  $\sigma$ , de l'énergie libre des surfaces de repliement du cristal  $\sigma_e$ , de l'épaisseur moléculaire  $b_0$ , et de l'énergie libre de transition  $\Delta g_t$  :

$$\Delta g^* = \frac{j \cdot b_0 \cdot \sigma \cdot \sigma_e}{\Delta g_t} \quad (1.7)$$

$j$  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  $K_g$  :

$$K_g = \frac{j \cdot b_0 \cdot \sigma \cdot \sigma_e \cdot T_f^0}{k_B \cdot \Delta h_f} \quad (1.8)$$

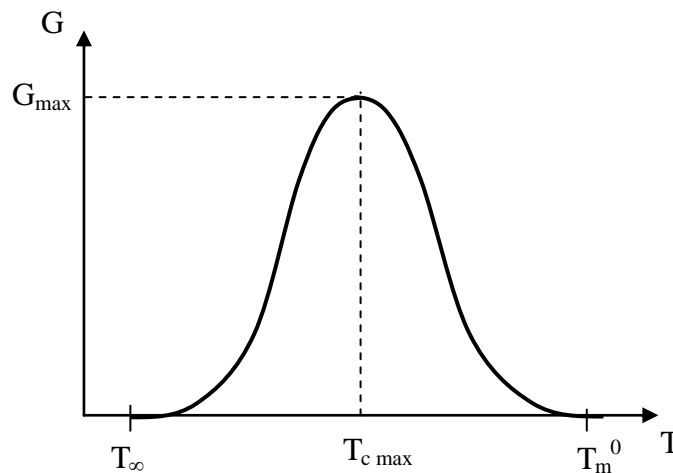
avec  $\Delta h_f$  enthalpie de fusion par unité de volume, on obtient finalement l'expression de Hoffman-Lauritzen couramment utilisée :

$$G = G_0 \cdot \exp\left[\frac{-U^*}{R(T - T_\infty)}\right] \cdot \exp\left[\frac{-K_g}{T \cdot \Delta T \cdot f}\right] \quad (1.9)$$

où  $\Delta T = T_m^0 - T$  est la surfusion et  $f$  un facteur correcteur pour la variation de l'enthalpie de fusion en fonction de la température:

$$f = \frac{2T}{T_m^0 + T} \quad (1.10)$$

L'expression de Hoffman-Lauritzen se traduit par une forme de courbe en cloche pour  $G(T)$  (**figure 1.14**) : à faible surfusion (c'est à dire pour  $T \approx T_m^0$ ), 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 1.14** Vitesse de croissance cristalline selon la théorie de Lauritzen et Hoffman

La température  $T_{c \max}$ , qui correspond au maximum de la vitesse de cristallisation  $G_{\max}$ , est de l'ordre de  $(T_g + T_m^0) / 2$ . La valeur de  $G_{\max}$  dépend fortement du polymère : pour le polypropylène,  $G_{\max}$  est de l'ordre de 20  $\mu\text{m}/\text{min}$ , alors qu'elle peut atteindre 6000  $\mu\text{m}/\text{min}$  pour le polyéthylène.

### 1.2.6. Cristallisation secondaire

Les processus secondaires prennent de l'importance au cours des derniers stades de la cristallisation (par exemple, après le contact entre les sphérolites). Toutefois, la limite entre cristallisation primaire et cristallisation secondaire est toujours discutée. Ces processus peuvent se manifester sous la forme d'épaississement de lamelles cristallines [Marand et

Huang 2004], d'affinement de cristaux existants [Schultz et al. 1980] ou encore de formation d'empilements lamellaires secondaires dans les régions amorphes inter-sphérolites [Verma et al. 1996].

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 ([Lu et Hay 2001] pour le PET, [Ren et al. 2004] pour le PA 6.6 (nylon)). *A contrario*, pour le polypropylène isotactique (iPP), Kolb et al. [Kolb et al. 2001] 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. Dans le cas des polymères présentant plusieurs formes cristallines (polymorphisme), la cristallisation secondaire peut influencer la proportion de chaque phase et donc les propriétés finales du polymère (mécaniques, optiques).

### 1.3. Cinétique globale de cristallisation

Les modèles globaux de cinétique de cristallisation permettent de calculer l'évolution du taux de cristallinité à tout instant en un point d'un milieu donné, connaissant certaines de ses propriétés intrinsèques (germination, croissance) et les conditions thermodynamiques (thermiques, mécaniques) qui y règnent. Ils sont basés sur les hypothèses générales suivantes [Koscher 2001, Poutot 2002] :

- les germes potentiels sont répartis uniformément dans le volume du matériau ;
- le volume total du matériau est constant durant la transformation (hypothèse isovolumique) ;
- les germes potentiels ne peuvent disparaître que par activation ou absorption par une entité cristalline en croissance (un germe absorbé ne peut plus être activé) ;
- la géométrie de croissance des entités semi-cristalline est imposée : sphères (croissance 3D), disques (croissance 2D) ou bâtonnets (croissance 1D) ;
- la cristallisation secondaire (cristallisation ultérieure et partielle des zones amorphes situées entre les lamelles des entités semi-cristallines) n'est pas prise en compte : ainsi, la cristallinité finale  $X_{\infty}$  des sphérolites est invariante durant la transformation. C'est une conséquence de l'hypothèse isovolumique : il ne se crée pas de volume cristallisable en cours de transformation.

#### 1.3.1. Théorie de Kolmogoroff

##### 1.3.1.1. Equation générale de Kolmogoroff

Les modèles globaux utilisent une approche probabiliste (processus ponctuel de Poisson) bien décrite par Eder et Janeschitz-Kriegl [Eder et Janeschitz-Kriegl 1997]. Le taux de cristallinité  $\alpha(t)$ , en un point  $M$  donné et à un instant  $t$  donné, est assimilé à la probabilité qu'à l'instant  $t$  ce point ait déjà été atteint par une entité cristalline en croissance.  $\alpha(t)$  est donc égal au complément de la probabilité  $\mathbf{P}(M, t)$  que ce point n'ait encore été atteint par aucune entité cristalline à  $t$  :

$$\alpha(t) = 1 - \mathbf{P}(M, t) \quad (1.11)$$

Or,  $\mathbf{P}(M, t)$  est équivalente à la probabilité qu'à  $t$ , aucun germe ne soit apparu dans un ensemble de points noté  $A_{M,t}$  et à définir en fonction de la géométrie de croissance des cristallites (par exemple, dans le cas d'une croissance sphérolitique,  $A_{M,t}$  est une sphère centrée sur  $M$  et de rayon  $R(t) = \int_0^t G(u) du$ ) :

$$\mathbf{P}(M, t) = \mathbf{P}[n(A_{M,t}) = 0] \quad (1.12)$$

$n(A_{M,t})$  est une variable aléatoire qui désigne le nombre d'occurrences dans l'intervalle  $]0, t]$  d'un évènement modélisable par un processus ponctuel de Poisson (ici : apparition d'un germe), pour l'ensemble de points  $A_{M,t}$ . Or, la probabilité de  $k$  occurrences d'un évènement est donnée, d'après Poisson, par :

$$\mathbf{P}(n_t = k) = \frac{(\lambda_t)^k}{k!} \exp(-\lambda_t) \quad (1.13)$$

où  $\lambda_t$  est l'intensité (ou paramètre) du processus de Poisson. Si  $k = 0$  (aucune occurrence), on obtient donc :

$$\mathbf{P}[n(A_{M,t}) = 0] = \exp[-\Lambda(A_{M,t})] \quad (1.14)$$

$\Lambda(A_{M,t})$  désigne l'espérance mathématique de l'évènement « apparition d'un germe » au temps  $t$  dans l'ensemble  $A_{M,t}$ .

Dans un volume infinitésimal  $dv$  et pendant un accroissement de temps infinitésimal  $dt$ , l'espérance n'est autre que le nombre de germes apparus dans  $dv$  pendant  $dt$ . Connaissant la fréquence volumique de germination  $\dot{N}(t)$ , dont la dimension est  $[L^{-3}t^{-1}]$ , cette espérance s'écrit donc :

$$\Lambda(dv, dt)_{M,t} = \dot{N}(t) dv dt \quad (1.15)$$

En intégrant sur l'espace et le temps, on a alors :

$$\Lambda(A_{M,t}) = \int_0^t \dot{N}(t') v(t, t') dt' \quad (1.16)$$

où  $v(t, t')$  représente le volume atteint à l'instant  $t$  par une entité apparue à  $t'$ . En utilisant les équations (1.11), (1.14) et (1.16), l'expression la plus générale du taux de transformation est donc :

$$\alpha(t) = 1 - \exp\left[-\int_0^t \dot{N}(t') v(t, t') dt'\right] \quad (1.17)$$

Géométriquement, l'espérance  $\Lambda(A_{M,t})$  représente la fraction volumique étendue  $\alpha(t)$ , c'est-à-dire le volume qu'occuperaient les entités cristallines (par unité de volume) si elles pouvaient croître indépendamment les unes des autres en se recouvrant. Si plusieurs phases cristallines sont présentes, il est supposé que chaque phase se développe indépendamment des autres en partageant avec elles le volume disponible, et l'équation est généralisable :

$$\alpha(t) = 1 - \exp\left(-\sum_j \alpha'_j(t)\right) \quad (1.18)$$

Dans le même ordre d'idées, la quantité  $\int_0^t \dot{N}(t') dt'$  correspond à une densité fictive de germes activés et ne prend pas en compte le fait qu'une nouvelle germination se produise en un point déjà cristallisé, ce qui est physiquement exclu. La densité réelle de germes est exprimée par [Eder et Janeschitz-Kriegl 1997]:

$$N_R(t) = \int_0^t \dot{N}(t') [1 - \alpha(t')] dt' \quad (1.19)$$

Dans le cas particulier d'une croissance sphérolitique, un germe apparu à  $t'$  possède à  $t$  un rayon :

$$r(t, t') = \int_{t'}^t G(u) du \quad (1.20)$$

où  $G(u)$  est la vitesse de croissance cristalline à l'instant  $u$ . Le volume à  $t$  atteint par ce germe s'écrit donc:

$$v'(t, t') = \frac{4\pi}{3} \left[ \int_{t'}^t G(u) du \right]^3 \quad (1.21)$$

et le taux de transformation :

$$\alpha(t) = 1 - \exp \left\{ -\frac{4\pi}{3} \int_0^t \dot{N}(t') \left[ \int_{t'}^t G(u) du \right]^3 dt' \right\} \quad (1.22)$$

L'équation (1.22) est bien connue sous le nom d'équation de Kolmogoroff [Kolmogoroff 1937]. Il s'agit de l'expression la plus générale du taux de transformation pour une cristallisation sphérolitique. En particulier, aucune hypothèse supplémentaire n'est faite sur les lois de germination et de croissance. Néanmoins, afin de faciliter l'analyse de données expérimentales, il a été proposé des simplifications de cette équation pour des conditions particulières.

### 1.3.1.2. Cas particuliers

Pour le cas isotherme, Avrami [Avrami 1939, 1940, 1941] formule les hypothèses suivantes :

- tous les germes apparaissent instantanément, à l'instant  $t = 0$  :

$$\dot{N}(t) = N_c \delta_0(t) \quad (1.23)$$

avec  $N_c$  densité de germes et  $\delta$  fonction Dirac centrée sur  $t = 0$  ;

- la vitesse de croissance cristalline ne dépend que de la température : elle est donc constante dans le cas isotherme :

$$G(t) = G_T = cte \quad (1.24)$$

Le taux de transformation se réduit alors à :

$$\alpha(t) = 1 - \exp \left( -\frac{4\pi}{3} N_c G_T^3 t^3 \right) \quad (1.25)$$

et la densité réelle de germes :

$$N_R(t) = N_c \quad (1.26)$$

Très souvent, les études expérimentales de cristallisations isothermes ont recours à la forme suivante pour l'exploitation des mesures :

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-Kt^m) \quad (1.27)$$

$K$  est appelée constante d'Avrami et caractérise la cinétique intrinsèque de cristallisation du matériau, alors que l'exposant d'Avrami  $m$  dépend de la géométrie de croissance des cristallites (**tableau 1.1**). Dans la pratique, pour les polymères, les valeurs de l'exposant  $m$  obtenues expérimentalement sont rarement entières. En effet, les hypothèses citées plus haut ne sont jamais totalement vérifiées : germination mixte (hétérogène et homogène), répartition non uniforme des germes potentiels, phénomène de cristallisation secondaire.

Croissance	Germination	
	hétérogène	homogène
3 dimensions	$m = 3$	$m = 4$
2 dimensions	$m = 2$	$m = 3$
1 dimension	$m = 1$	$m = 2$

**Tableau 1.1** Valeurs de l'exposant d'Avrami pour différentes géométries de croissance

Plus tard, Nakamura et al. [Nakamura et al. 1972, 1973] ont généralisé le modèle isotherme d'Avrami à une évolution de température quelconque. La germination et la croissance sont uniquement thermodépendantes et l'hypothèse isocinétique stipule que les deux mécanismes suivent la même loi de dépendance à la température :

$$\frac{G(T)}{\dot{N}(T)} = cte \quad (1.28)$$

On obtient alors :

$$\alpha(t) = 1 - \exp\left(-\left(\int_0^t k(T) dt'\right)^m\right) \quad (1.29)$$

L'exposant  $m$  est celui d'Avrami, défini précédemment. A une température donnée, la fonction cinétique de Nakamura  $k$  est liée à la constante d'Avrami  $K$  par la relation :

$$k = K^{1/m} \quad (1.30)$$

Une forme différentielle de l'équation de Nakamura, mieux adaptée à la résolution numérique que la forme intégrale, a été donnée par Patel et al. [Patel et Spruiell 1991] :

$$\dot{\alpha}(t) = m \cdot k(T) \cdot [1 - \alpha(t)] \cdot [-\ln(1 - \alpha(t))]^{\frac{m-1}{m}} \quad (1.31)$$

Néanmoins, en raison de l'hypothèse isocinétique sous-jacente, cette formulation ne permet pas de représenter fidèlement le processus de germination et croissance. Elle n'est donc pas utilisable dans le but de prédire le nombre et la taille des cristallites formés.

### 1.3.2. Equations différentielles de Schneider (« rate equations »)

Le caractère intégral de l'équation de Kolmogoroff (eq. (1.22)) la rend difficile à coupler avec les équations modélisant d'autres phénomènes physiques (écoulement, transferts de chaleur), donc peu adaptée à une exploitation dans un contexte de simulation numérique.



Pourtant, c'est la seule qui représente le processus de cristallisation anisotherme sans hypothèse simplificatrice. Le développement d'une formulation différentielle mathématiquement équivalente à celle de Kolmogoroff s'avérait donc très utile.

Schneider et al. [Schneider et al. 1988] ont proposé une approche dans laquelle ils dérivent pas à pas l'expression de la fraction volumique étendue  $\alpha'(t)$  obtenue par Kolmogoroff par rapport au temps, en faisant apparaître à chaque dérivation une fonction auxiliaire  $\varphi$ . Ils arrivent ainsi à un système différentiel du 1<sup>er</sup> ordre dans lequel chaque équation est de la forme :

$$\dot{\varphi}_{i-1}(t) = G(t)\varphi_i(t) \quad (1.32)$$

avec  $i = 1, 2, 3$  et les conditions initiales  $\varphi(0) = 0$ .

Les fonctions auxiliaires sont :

$$\varphi_0(t) = \frac{4\pi}{3} \int_0^t \dot{N}(t') \left[ \int_{t'}^t G(u) du \right]^3 dt' \quad (1.33)$$

avec  $\varphi_0$  le volume total étendu des sphérolites par unité de volume (on a bien  $\varphi_0 = \alpha'$ ) ;

$$\varphi_1(t) = 4\pi \int_0^t \dot{N}(t') \left[ \int_{t'}^t G(u) du \right]^2 dt' \quad (1.34)$$

$\varphi_1$  représente la surface totale étendue des sphérolites par unité de volume ;

$$\varphi_2(t) = 8\pi \int_0^t \dot{N}(t') \left[ \int_{t'}^t G(u) du \right] dt' \quad (1.35)$$

$\varphi_2$  est égal à  $8\pi$  multiplié par la somme totale étendue des rayons des sphérolites par unité de volume ; enfin :

$$\varphi_3(t) = 8\pi \int_0^t \dot{N}(t') dt' \quad (1.36)$$

$\varphi_3$  est égal à  $8\pi$  multiplié par le nombre total étendu de sphérolites par unité de volume. Si la densité de germination  $N(t)$  est explicitement connue, l'équation (1.36) peut être dérivée à son tour :

$$\dot{\varphi}_3(t) = 8\pi N(t) \quad (1.37)$$

L'équation (1.32) est particulièrement intéressante pour  $i = 1$  : en la combinant avec l'équation (1.18), on peut exprimer la vitesse de cristallisation :

$$\dot{\alpha}(t) = \frac{d}{dt} \left[ 1 - \exp(-\varphi_0(t)) \right] = G(t)\varphi_1(t) \exp(-\varphi_0(t)) \quad (1.38)$$

et finalement :

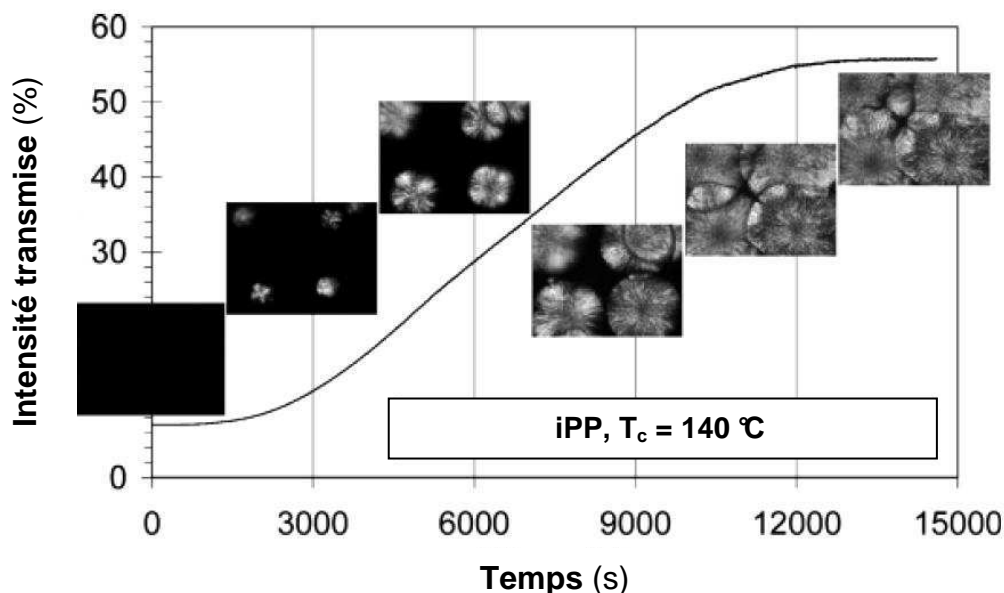
$$\dot{\alpha}(t) = G(t)\varphi_1(t)(1 - \alpha(t)) \quad (1.39)$$

ce qui montre que la vitesse de cristallisation à l'instant  $t$  est proportionnelle à la surface libre réelle des sphérolites déjà formés  $S_{R_{tot}} = \varphi_1(t)(1 - \alpha(t))$ . Ceci est en accord avec la théorie de la germination-croissance telle que nous l'avons présentée plus haut. En effet, le dépôt de nouvelles chaînes macromoléculaires se fait sur les entités cristallines déjà existantes

(germinations secondaire et tertiaire) et la germination primaire, intrinsèquement, ne fait pas augmenter le taux de cristallinité. On comprend donc que la cinétique de cristallisation suive une évolution qualifiée de « sigmoïde » (en forme de « S ») :

- aux premiers instants de la cristallisation, peu de temps après la germination, les cristallites sont de très petites dimensions, leur surface libre est donc très réduite et la cristallisation est lente ;
- lorsque les cristallites atteignent une taille importante, mais pas suffisante pour qu'elles commencent à entrer en contact (*impingement*), la surface libre est maximale, et la vitesse de cristallisation également ;
- après *l'impingement*, la surface libre se réduit de plus en plus car elle est occupée par les interfaces inter-cristallites ; les possibilités de dépôt pour les chaînes macromoléculaires sont de plus en plus réduites et la vitesse de cristallisation tend progressivement vers 0.

Ces considérations théoriques sont confirmées par les études expérimentales de cristallisation avec suivi microscopique de l'évolution des germes, comme par exemple l'étude de Koscher et Fulchiron. [Koscher et Fulchiron 2002] (**figure 1.15**).



**Figure 1.15** Expérience de suivi de cristallisation isotherme en microscopie optique par mesure de l'intensité lumineuse transmise (la variation du taux de cristallinité est supposée proportionnelle à la variation d'intensité transmise) et suivi de la croissance des sphérolites. D'après [Koscher et Fulchiron 2002]

En conclusion, la formulation différentielle proposée par Schneider se révèle particulièrement intéressante : son implémentation dans un code de calcul numérique est aisée, elle est mathématiquement équivalente à l'équation générale de Kolmogoroff et les variables auxiliaires qu'elle fait intervenir peuvent être interprétées en termes de caractéristiques géométriques étendues des entités cristallines. De plus, la modification de ces équations afin de décrire une croissance cristalline non sphérique est relativement simple. Notre objectif étant de modéliser la cristallisation non-isotherme avec plusieurs types de germination (thermique, induite par l'écoulement), puis d'intégrer ce modèle à des

simulations numériques multiphysiques, notre choix se dirigera logiquement vers l'approche de Schneider.

Les bases de la cristallisation en conditions statiques étant établies et un formalisme de modélisation de la cinétique étant choisi, il nous faut maintenant examiner dans quelle mesure la cristallisation est affectée par l'écoulement du polymère fondu.

## 1.4. Cristallisation induite par l'écoulement : observations expérimentales

Dans la plupart des procédés de plasturgie, le polymère fondu est soumis à des écoulements dont l'intensité, la durée et la complexité géométrique sont plus ou moins importantes. Dans le cas des semi-cristallins, les propriétés finales du matériau sont fortement affectées par l'histoire thermomécanique subie par le matériau au cours de sa mise en forme. Ceci explique que la cristallisation sous écoulement ait donné lieu à un grand nombre d'études expérimentales.

Schématiquement, les écoulements rencontrés dans les procédés industriels se classent en deux catégories : écoulements d'élongation et les écoulements de cisaillement. Le tenseur taux de déformation  $\mathbf{D}$  et le tenseur de contraintes  $\boldsymbol{\tau}$  d'un écoulement d'élongation ont toutes leurs composantes extra-diagonales nulles, alors que pour un écoulement de cisaillement, les composantes extra-diagonales peuvent être non-nulles. [Bird et al. 1987]. L'écoulement d'élongation se retrouve en filage de fibres, en soufflage de films ou encore en injection, au niveau du front de matière alors que l'écoulement de cisaillement est rencontré en extrusion et en injection (hors front de matière). C'est ce dernier cas qui nous intéresse ici plus spécifiquement.

### 1.4.1. Panorama des techniques expérimentales

Les moyens d'étude de la cristallisation sous cisaillement sont variés : écoulements rhéométriques ou configurations plus proches des procédés réels couplés à des méthodes optiques (microscopie, mesure de l'intensité transmise, biréfringence) [Liedauer et al. 1993], à des techniques de diffusion des rayons X (WAXD<sup>1</sup>, SAXS<sup>2</sup>) [Kumaraswamy et al. 1999a, Somani et al. 2000] ou encore de diffusion de la lumière (SALS<sup>3</sup>) [Pogodina et al. 2001].

Dans la majorité des études, un pré-cisaillement de courte durée est appliqué au début de l'essai et la quasi-totalité de la cristallisation se déroule au repos [Liedauer et al. 1993, Somani et al. 2000, Koscher et Fulchiron 2002]. Néanmoins, quelques expérimentateurs choisissent de solliciter l'échantillon en continu pendant toute la durée de la cristallisation [Wassner et Maier 2000, Acierno et al. 2003]. Les deux techniques présentent un intérêt, le choix étant dicté par l'application industrielle envisagée. Par exemple, en injection, le polymère est soumis à un fort cisaillement pendant un temps très court, alors qu'en extrusion, le cisaillement s'applique en continu, mais à des taux plus faibles.

La rhéométrie rotationnelle est de loin la méthode de sollicitation la plus utilisée, principalement en géométries cône-plan [Vleeshouwers et Meijer 1996, Koscher et Fulchiron

---

<sup>1</sup> *Wide Angle X-ray Diffusion*

<sup>2</sup> *Small Angle X-ray Scattering*

<sup>3</sup> *Small Angle Light Diffusion*

2002] et plan-plan [Wassner et Maier 2000, Acierno et al. 2003]. Le principal inconvénient de cette technique est la limitation du taux de cisaillement à des valeurs de quelques dizaines de  $s^{-1}$ . Avec la géométrie cône-plan, le taux de cisaillement ne dépend pas du rayon, en revanche l'entrefer (lié à l'épaisseur de l'échantillon) doit être parfaitement maîtrisé, ce qui peut être délicat lorsque le protocole expérimental inclut d'importantes variations de température, donc de volume spécifique.

## 1.4.2. Effet de l'écoulement sur la cinétique de cristallisation

### 1.4.2.1. Les travaux fondateurs

L'étude de la cristallisation sous écoulement des polymères fondus a débuté à la fin des années 1960. Les premiers travaux d'importance sur le sujet furent ceux de Haas et Maxwell [Haas et Maxwell 1969], qui mirent en évidence une accélération de la cinétique de cristallisation dans un polyéthylène (PE) linéaire et un poly-1-butène (PB-1) lorsqu'un écoulement de fluage<sup>1</sup> leur était appliqué. Ces auteurs ont également observé une augmentation importante du nombre de germes et la formation de structures de type colonnaire orientées dans la direction de l'écoulement.

Ces observations sont retrouvées dans la grande majorité des travaux postérieurs malgré la diversité des dispositifs et matériaux étudiés. En particulier, plusieurs études de cinétique globale de cristallisation par le modèle d'Avrami ont mis en évidence une augmentation de la constante cinétique  $k$  lors de l'application d'un cisaillement [Haas et Maxwell 1969, Fritzsche et Price 1974, Ulrich et Price 1976b, Sherwood et al. 1977, Wolkowicz 1978].

Lagasse et Maxwell [Lagasse et Maxwell 1976], par des essais de cristallisation isotherme d'un polyéthylène (PE) après cisaillement dans un rhéomètre à plaques parallèles (taux de cisaillement de 0.03 à 30  $s^{-1}$ ), ont mis en évidence l'existence d'un taux de cisaillement critique, indépendant de la température de cristallisation, au-delà duquel le temps d'induction<sup>2</sup> diminue. Les courbes de la **figure 1.16** sont typiques des cinétiques de cristallisation sous écoulement. On notera que dans cette étude la définition du temps d'induction reste assez imprécise, donc les conclusions essentiellement qualitatives. Les mêmes tendances avaient été obtenues par Kobayashi et Nagasawa en utilisant un rhéomètre à cylindres coaxiaux [Kobayashi et Nagasawa 1970].

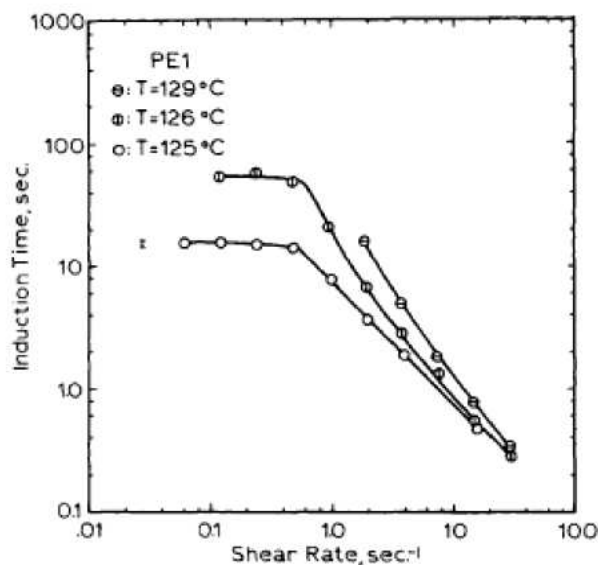
Enfin, en utilisant un rhéomètre rotatif plan-plan, Wolkowicz [Wolkowicz 1978] a montré que le principal effet du cisaillement sur le processus de cristallisation d'un poly(1-butène) était une augmentation de la germination alors que la vitesse de croissance cristalline restait la même qu'en conditions statiques.

### 1.4.2.2. Les développements récents

Avec la disponibilité croissante des rhéomètres commerciaux et d'appareils permettant l'observation optique de l'échantillon en cours de cristallisation comme le rhéomètre Multipass [Mackley et al. 1995] ou la cellule Linkam [Mackley et al. 1999], l'étude de la cristallisation sous cisaillement s'est fortement développée à partir des années 1990.

<sup>1</sup> C'est-à-dire : à contrainte constante

<sup>2</sup> Dans les études sur la cristallisation, le temps d'induction est généralement défini comme le temps écoulé entre le début de l'essai et l'instant où la cristallisation devient observable. On comprend donc que ce temps est fortement dépendant de la méthode d'observation utilisée, ce qui ne permet pas d'en faire un critère objectif. Il s'agit plutôt d'un repère de comparaison des différents essais pour une étude donnée.

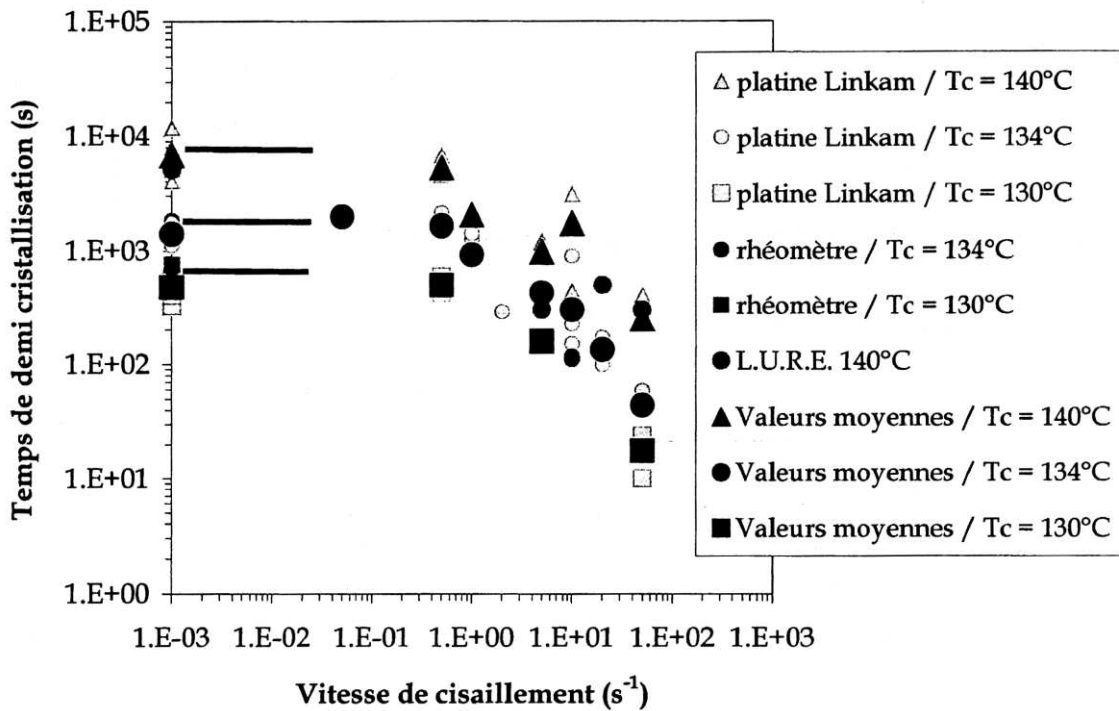


**Figure 1.16** Diminution du temps d'induction de la cristallisation au-delà d'un taux de cisaillement critique, pour un PE [Lagasse et Maxwell 1976]

Dans les travaux de Vleeshouwers et Meijer [Vleeshouwers et Meijer 1996], un polypropylène isotactique est soumis à un cisaillement oscillatoire de faible amplitude (taux de cisaillement jusqu'à  $10 \text{ s}^{-1}$ ) pendant une durée  $t_s$  ( $0 < t_s < 200 \text{ s}$ ) à haute température, puis rapidement refroidi à la température de cristallisation. L'accélération de la cristallisation est aussi marquée que si le cisaillement avait été appliqué directement à l'échantillon refroidi. De plus, les rôles respectifs du taux et de la durée de cisaillement ne sont pas les mêmes : un cisaillement court mais à un taux élevé semble avoir plus d'effet qu'un cisaillement plus long appliqué à faible taux.

Des méthodes expérimentales similaires sont employées par Bove et Nobile [Bove et Nobile 2002] pour étudier l'influence de faibles cisaillements ( $0.01 - 1 \text{ s}^{-1}$ ) sur des poly(1-butène) de différentes masses moléculaires. Un facteur de sensibilité à l'écoulement est défini comme le rapport des constantes d'Avrami  $k$  obtenues après cisaillement et sous conditions statiques. Il apparaît que les PB-1 de hautes masses moléculaires ont une sensibilité à l'écoulement plus élevée, alors qu'en conditions statiques, la masse moléculaire n'a pas d'influence sur la cinétique de cristallisation.

L'effet d'un pré-cisaillement sur la cinétique de cristallisation de polypropylènes isotactiques de différentes masses moléculaires a été caractérisé par Koscher et Fulchiron [Koscher et Fulchiron 2002] en utilisant une cellule Linkam et un rhéomètre standard (géométrie plan-plan). Après fusion, les échantillons sont amenés à la température de cristallisation souhaitée ( $140 \text{ °C}$ ,  $134 \text{ °C}$  ou  $130 \text{ °C}$ ), puis soumis au pré-cisaillement ( $\dot{\gamma} = 10^{-3} - 50 \text{ s}^{-1}$ ) pendant une durée  $t_s$ . La cristallisation est alors suivie au moyen de plusieurs méthodes (**figure 1.17**). Le tracé du temps de demi-cristallisation moyen en fonction du taux de cisaillement fait apparaître une accélération de la cinétique au-delà d'un certain taux de cisaillement critique. L'observation sous microscope de l'échantillon au cours de la cristallisation révèle une augmentation de la densité de germination avec le taux de cisaillement. De plus, si la durée du cisaillement est suffisante, apparaît un alignement des germes (*row nucleation*), donnant ensuite des cristallites fibrillaires.



**Figure 1.17** Influence du taux de cisaillement sur le temps de demi-cristallisation d'un iPP, après un cisaillement de durée  $t_s = 10$  s à plusieurs températures. Méthodes de mesure : « platine Linkam » : pré-cisaillement puis mesure de l'intensité lumineuse transmise pendant la cristallisation ; « rhéomètre » : pré-cisaillement en mode steady puis mesure de la contrainte en mode dynamique pendant la cristallisation ; « L.U.R.E.<sup>1</sup> » : pré-cisaillement puis mesure de la croissance des pics caractéristiques de diffraction des rayons X pendant la cristallisation. Les lignes horizontales symbolisent les temps de demi-cristallisation à l'état statique. D'après [Koscher et Fulchiron 2002]

Il est également montré dans cette étude que les iPP de haute masse moléculaire moyenne cristallisent moins rapidement que ceux de masse moléculaire moyenne plus faible en conditions statiques, mais qu'ils sont bien plus sensibles à l'application d'un cisaillement et voient leur cinétique augmenter dans de plus grandes proportions. En revanche, l'indice de polydispersité du polymère n'apparaît pas comme un facteur prépondérant.

Acierio et al. [Acierio et al. 2003], eux, appliquent des cisaillements continus (plage :  $10^{-3} - 10$   $s^{-1}$ ) à des poly(1-butène) isotactiques (iPB) de masses moléculaires différentes (mais d'indices de polydispersité similaires) au moyen d'une cellule Linkam en géométrie plan-plan. La mesure de l'intensité lumineuse transmise (mesure de turbidité) permet de définir un temps de cristallisation adimensionné :

$$\Theta = \frac{t_{0.5,\dot{\gamma}}}{t_{0.5,q}} \quad (1.40)$$

où  $t_{0.5,\dot{\gamma}}$  est le demi-temps de turbidité (c'est-à-dire le temps pour lequel l'intensité transmise décroît de 50 %) mesuré sous cisaillement et  $t_{0.5,q}$  le demi-temps de turbidité mesuré en conditions statiques. Le nombre de Weissenberg, représentatif de la capacité d'un

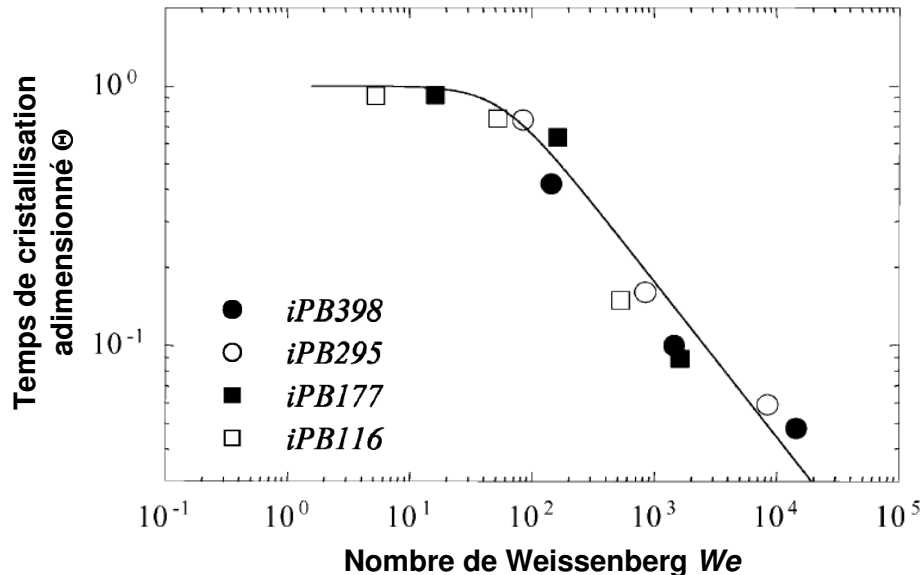
<sup>1</sup> Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique, situé à Orsay, où ces mesures ont été effectuées.

cisaillement  $\dot{\gamma}$  à orienter les segments de chaîne d'un polymère donné, est défini ici en fonction du plus long temps de relaxation du polymère  $\tau_{\max}$ , fortement dépendant de la masse moléculaire :

$$We = \dot{\gamma}\tau_{\max} \quad (1.41)$$

La **figure 1.18** montre que tous les points ( $\Theta$ ,  $We$ ) peuvent se placer sur une courbe maîtresse unique présentant un plateau, puis une décroissance au-delà d'un premier  $We$  critique ( $\approx 1$ ), associé à une simple orientation des chaînes. De plus, des observations microscopiques permettent de mettre en évidence un second  $We$  critique ( $\approx 150$ ), associé cette fois à un étirement des chaînes, au-delà duquel les morphologies cristallines formées ne sont plus des sphérolites, mais des alignements de germes cristallins (*row nucleation*).

Durant les années 1990, le groupe de G. Eder et H. Janeschitz-Kriegl s'est focalisé sur l'étude de la cristallisation isotherme induite par un cisaillement de courte durée mais d'intensité élevée. Il a développé un appareillage spécifique permettant d'injecter un polymère dans une conduite thermo-régulée de section rectangulaire, avec une pression constante contrôlée et ce pendant une durée précise [Liedauer et al. 1993]. Le dispositif est monté à la sortie d'une extrudeuse standard. Les taux de cisaillement aux parois sont de l'ordre de 60 à 140  $s^{-1}$ . Le fonctionnement de l'appareil permet de s'affranchir des effets élongationnels dus à l'écoulement fontaine habituellement rencontré en présence d'un front d'écoulement [Tadmor 1974], ainsi que de l'influence de l'histoire thermomécanique subie par le polymère dans l'extrudeuse.

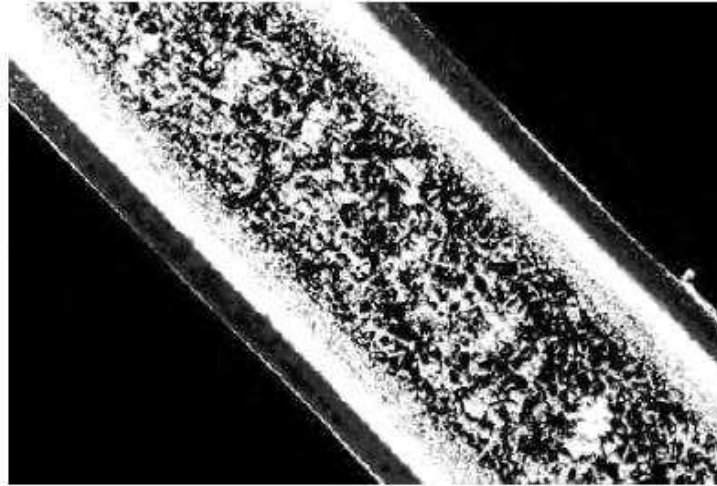


**Figure 1.18** Temps de cristallisation adimensionné en fonction du nombre de Weissenberg pour plusieurs iPB (dans la désignation, le nombre indique la masse moléculaire, en  $g \cdot mol^{-1}$ ), à 103 °C. Le trait continu est la courbe maîtresse. D'après [Acierno et al. 2003]

La conduite est équipée de fenêtres permettant un suivi optique de la cristallisation (lumière polarisée, intensité transmise). Après la fin de la cristallisation, une coupe de l'échantillon

solidifié est réalisée et examinée en microscopie (**figure 1.19**). De la surface au cœur, trois zones peuvent être distinguées :

- proche de la paroi, une couche fortement orientée ;
- une couche isotrope avec une structure granulaire très fine ;
- à cœur, une zone isotrope formée de sphérolites de dimensions plus importantes.



**Figure 1.19** Observation microscopique en lumière polarisée d'un échantillon d'iPP après solidification. Coupe parallèle à la direction de l'écoulement. D'après [Eder et Janeschitz-Kriegl 1997]

Il est observé que l'épaisseur de chaque couche dépend à la fois du taux  $\dot{\gamma}$  et de la durée  $t_s$  du cisaillement appliqué. En particulier, l'influence de  $\dot{\gamma}$  est plus importante que celle de  $t_s$ , dans une proportion qui dépend de la couche considérée. Ainsi, à la frontière entre la couche granulaire et le cœur sphérolitique, le taux de cisaillement critique  $\dot{\gamma}_c$  est tel que le produit  $\dot{\gamma}_c^4 t_s^2 = cte$ , alors qu'à la frontière entre la couche fortement orientée et la couche granulaire, l'effet du taux de cisaillement prend plus d'importance :  $\dot{\gamma}_c^4 t_s = cte$ . Un mécanisme de germination en deux temps est alors proposé par Liedauer et al. [Liedauer et al. 1993] afin d'expliquer ces observations :

- 1<sup>ère</sup> étape : formation de germes primaires ponctuels, avec une fréquence proportionnelle à  $\dot{\gamma}^2$ . Ce processus ne dépend pas de la direction du cisaillement, mais uniquement de son intensité.
- 2<sup>ème</sup> étape : si le cisaillement est suffisamment intense et/ou long, une partie des germes primaires deviennent des précurseurs fibrillaires (*thread-like precursors*) dans la direction de l'écoulement, responsables de la formation de la couche fortement orientée.

Les deux processus de germination sont alors décrits par les équations différentielles :

$$\dot{N} = \left( \frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_n} \right)^2 g_n - \frac{N}{\tau_n} \quad (1.42)$$



et

$$\dot{L} = \left( \frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_l} \right)^2 g_l - \frac{L}{\tau_l} \quad (1.43)$$

où  $N$  est la densité de germination primaire,  $L$  la longueur des précurseurs orientés,  $\dot{\gamma}_n$  et  $\dot{\gamma}_l$  des taux de cisaillement caractéristiques de chacun des deux processus,  $g_n$  et  $g_l$  des facteurs de dimensions respectives  $\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$  et  $\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $\tau_n$  et  $\tau_l$  des temps de relaxation relatifs à chacun des 2 processus. La solution de ces équations avec des hypothèses sur les temps de relaxation est en accord avec les résultats expérimentaux, à savoir que la valeur de la longueur totale des précurseurs  $L_{\text{tot}}$  est proportionnelle à  $\dot{\gamma}^4 t_s^2$  ou  $\dot{\gamma}^4 t_s$ , selon le cas considéré.

Dans la continuité de ces travaux, Jerschow et Janeschitz-Kriegl [Jerschow et Janeschitz-Kriegl 1997] ont montré que les iPP présentant des hautes masses moléculaires ou contenant des agents nucléants avaient tendance à former une épaisse couche fortement orientée, et ceci même pour des taux de cisaillement faibles.

Le principe du dispositif développé par Liedauer et al. a été repris et miniaturisé par Kumaraswamy et al. [Kumaraswamy et al. 1999b, Kumaraswamy et al. 2000, Kumaraswamy et al. 2002] afin de permettre un suivi de la cristallisation par diffusion des rayons X aux grands angles (WAXD). Il a notamment été mis en évidence un effet de saturation de la cinétique de cristallisation au-delà d'un temps de cisaillement critique, ce qui traduirait un état d'orientation et d'étirement maximum des chaînes macromoléculaires.

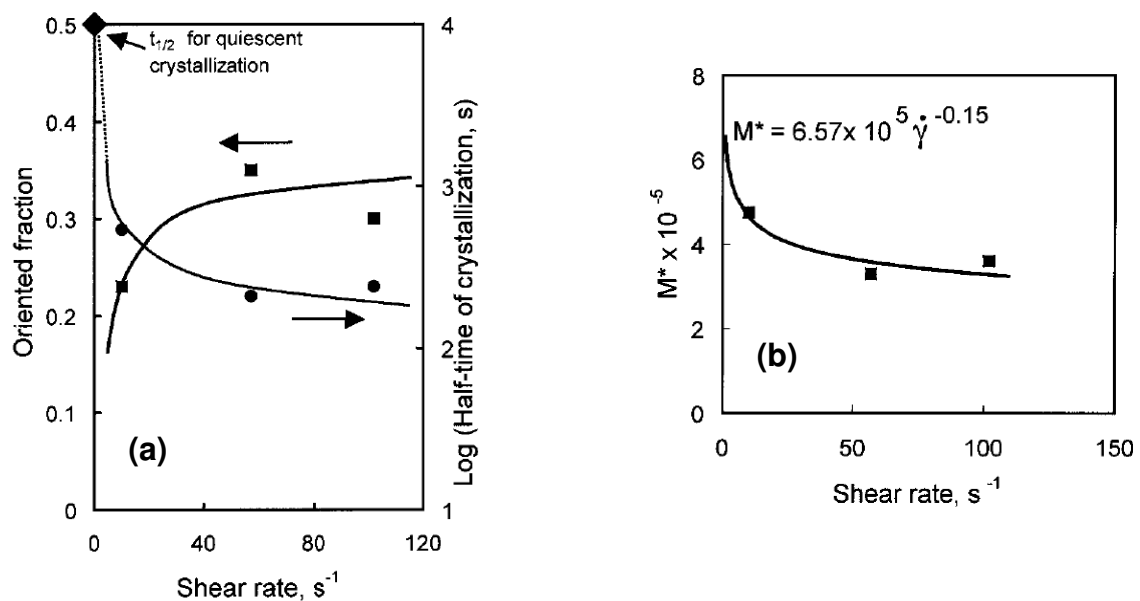
### 1.4.3. Effet de l'écoulement sur les morphologies cristallines

Les polymères cristallisés à partir de d'un état fondu soumis à un écoulement présentent généralement des structures cristallines particulières, très différentes de la morphologie sphérolitique obtenue à l'état statique. Un type de structure cylindrique supra-moléculaire baptisé « *shish-kebab* », d'abord observé dans des polymères soumis à des écoulements élongationnels [Keller et Machin 1967], se présente sous forme d'un faisceau de chaînes étendues et alignées dans la direction de l'écoulement (« *shish* ») sur lesquels des lamelles cristallines, distantes de quelques nanomètres, germent et croissent de manière épitaxiale (« *kebab* »). Il a été montré par la suite [Ulrich et Price 1976b, Hsiue et al. 1983] qu'en raison des enchevêtrements de chaînes, ce type de morphologie pouvait également se développer lors de la cristallisation de polymères fondus préalablement soumis à un écoulement de cisaillement.

Plus tard, l'utilisation de la microscopie électronique à transmission sur des échantillons de PE cisailés entre deux disques parallèles [Hosier et al. 1995] et des échantillons d'iPP cisailés par traction d'une fibre de verre [Monks et al. 1996, White et Bassett 1998] a permis une observation plus détaillée de ces structures cristallines, à l'échelle lamellaire. Il a notamment été montré l'existence de lamelles orientées parallèlement à la partie centrale (le *shish*), d'autant plus nombreuses que la distance radiale à l'axe du *shish* est plus grande. L'effet de ce mode de croissance particulier serait d'augmenter la cristallinité finale en occupant les espaces laissés libres par les lamelles orientées perpendiculairement au *shish*.

La technique de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) a été mise en œuvre par Somani et al. [Somani et al. 2000] afin de d'étudier la cristallisation de polypropylènes isotactiques soumis à un cisaillement ( $\dot{\gamma} = 10$  à  $100 \text{ s}^{-1}$ ) pendant une courte durée, dans une

cellule Linkam modifiée, à 140 °C. Il a été ainsi possible, par déconvolution des diagrammes de diffusion, de suivre en temps réel l'évolution de la fraction cristalline isotrope (sphérolites) et de la fraction cristalline orientée. La déformation totale a été fixée comme constante pour chaque essai :  $\dot{\gamma} \cdot t_s = 1428$  %. Ces expériences ont montré, pour  $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$ , une accélération de la cinétique globale de cristallisation d'environ 2 ordres de grandeur par rapport à l'état statique (**figure 1.20 (a)**). Une augmentation de la fraction cristalline orientée a également été constatée, mais uniquement en deçà d'une certaine valeur du taux de cisaillement. Les auteurs relient ceci au concept de « masse moléculaire critique d'orientation »  $M^*$  : pour un cisaillement donné, seules les chaînes de masse moléculaire supérieure à  $M^*$  peuvent former des structures orientées (**figure 1.20 (b)**), alors que les chaînes plus courtes reviennent à l'état de pelote lorsque l'écoulement s'arrête. Un mécanisme de germination et croissance est proposé : le cisaillement favorise l'alignement des segments de chaînes et donc l'apparition de germes primaires sur lesquels viennent croître des lamelles cristallines orientées perpendiculairement à l'écoulement (germination secondaire). L'attention est attirée sur le fait qu'il n'a pas été observé de structures sous forme de longs segments de chaînes étendus (*shish*), probablement en raison d'une déformation totale insuffisante. Néanmoins, cela n'empêche pas la formation des cristaux orientés (*kebabs*) à partir de germes primaires de très faible longueur.



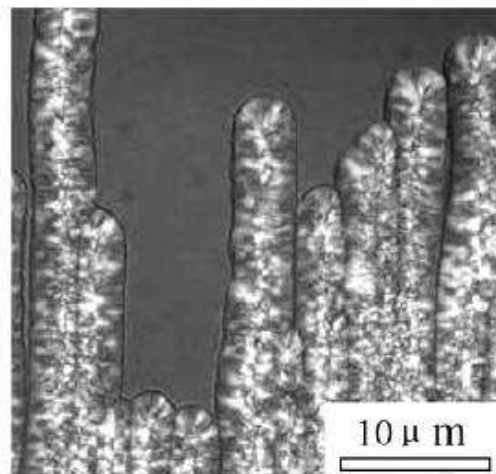
**Figure 1.20** (a) Effet du taux de cisaillement sur la fraction orientée et sur le temps de demi-cristallisation d'un iPP à 140 °C, pour une déformation constante de 1428 % ; (b) Masse moléculaire critique d'orientation  $M^*$  en fonction du taux de cisaillement, à 140 °C et pour une déformation constante de 1428 %. D'après [Somani et al. 2000]

En utilisant une technique de microscopie à force atomique (AFM<sup>1</sup>) *in situ*, Hobbs et Miles [Hobbs et al. 2001, Hobbs et Miles 2001] ont pu visualiser la formation de structures *shish-kebab* lors de la cristallisation de films de polyéthylènes soumis à un écoulement. Ils ont notamment mis en évidence une variation de la vitesse de croissance des lamelles d'un cristal à l'autre et un ralentissement global de cette croissance avec le temps. Ces

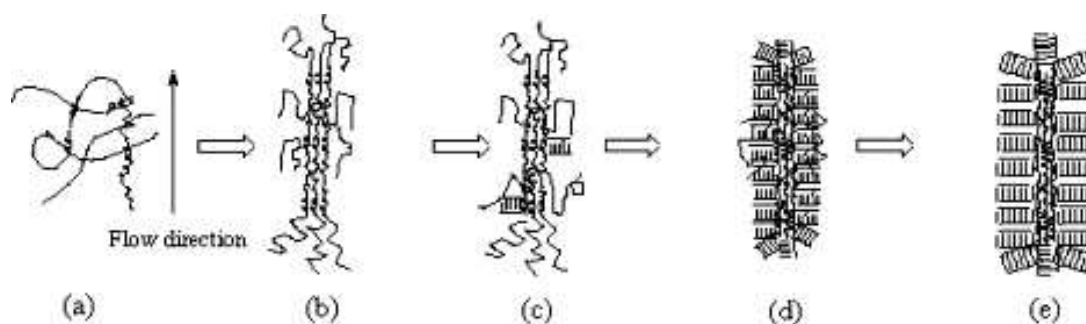
<sup>1</sup> Atomic Force Microscopy

observations n'ont pas été totalement expliquées. En outre, un phénomène de déviation de la croissance lamellaire qui provoque un « entrelaçage » des *kebabs* appartenant à des cristaux adjacents a été constaté.

Récemment, Zhang et al. [Zhang et al. 2005] ont observé par microscopie optique la formation de *shish-kebabs* dans un iPP après cisaillement à des taux relativement faibles (de l'ordre de  $1\text{ s}^{-1}$ ) et cristallisation isotherme (**figure 1.21**). A l'instar de Somani et al. [Somani et al. 2000], ils proposent un mécanisme de formation de ces structures (**figure 1.22**) selon lequel le cisaillement provoque un étirement et un alignement du réseau de chaînes enchevêtrées, créant ainsi des sites de germination secondaire pour les segments de chaînes libres adjacents. La croissance se poursuit alors latéralement, perpendiculairement à l'axe des *shish*.



**Figure 1.21** Visualisation par microscopie optique polarisée de morphologies *shish-kebab* dans un iPP, obtenues après cisaillement de  $5\text{ s}^{-1}$  à  $1\text{ s}^{-1}$  et cristallisation à  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ . D'après [Zhang et al. 2005].



**Figure 1.22** Mécanisme supposé de développement des structures *shish-kebab* lors de la cristallisation induite par le cisaillement d'un iPP, selon Zhang et al. [Zhang et al. 2005] : (a) pelote statistique avant cisaillement (état amorphe), avec segments de chaînes hélicoïdaux ; (b) étirement et alignement du réseau dans la direction de l'écoulement : formation de germes induits : *shish* ; (c) et (d) croissance épitaxiale des *kebabs* ; (e) morphologie finale.

#### 1.4.4. Effet de l'écoulement sur la vitesse de croissance cristalline

Alors que l'augmentation de la germination est systématiquement observée lorsque le polymère est soumis à un cisaillement, l'effet sur la vitesse de croissance cristalline fait encore l'objet d'un désaccord.

La méthode de traction de fibre élaborée et mise en œuvre par Monasse [Monasse 1992, 1995] consiste à tirer une fibre de verre à travers un échantillon de polymère contenu dans une cellule thermo-régulée afin de générer un cisaillement élevé, jusqu'à  $400 \text{ s}^{-1}$ . Le dispositif est placé sous microscope, ce qui permet un suivi de la cristallisation par méthodes optiques. Grâce à ce dispositif, Monasse a montré, pour du PE, que la vitesse de croissance est significativement augmentée par rapport à la cristallisation statique. Plus tard, Tribout et al. [Tribout et al. 1996], Jay et al. [Jay et al. 1999] puis Duplay et al. [Duplay et al. 1999, 2000] sont arrivés à la même conclusion en travaillant sur des iPP (multiplication par 6 de la vitesse de croissance pour un cisaillement de  $10 \text{ s}^{-1}$ ). Toutefois, il faut préciser que dans ces travaux, la cristallisation se déroule sous un cisaillement continu.

En revanche, à l'instar de Wolkowicz [Wolkowicz 1978] pour le poly-1-butène, de nombreux auteurs n'ont reporté aucun effet du cisaillement sur la vitesse de croissance : Sherwood et al. [Sherwood et al. 1977] sur le poly(oxyéthylène) et le poly(epsilon-caprolactone), Lee et Kamal [Lee et Kamal 1999] ou encore Koscher et Fulchiron [Koscher et Fulchiron 2002] sur l'iPP.

#### 1.4.5. Influence de la cristallisation sur les caractéristiques rhéologiques

L'investigation de l'effet de la cristallinité sur la rhéologie n'a fait l'objet que d'un nombre restreint de travaux. En effet, mesurer simultanément l'évolution du taux de cristallinité et des fonctions rhéologiques est en pratique très difficile. Dans la plupart des cas, les mesures sont réalisées lors de deux expériences séparées de cristallisation isotherme :

- évolution du taux de cristallinité au cours du temps en DSC ;
- évolution de la fonction rhéologique d'intérêt (viscosité de cisaillement, viscosité complexe) au cours du temps en rhéométrie.

Cette méthodologie expérimentale n'est pas sans poser un certain nombre de problèmes : reproductibilité de la cinétique de cristallisation en raison de l'incertitude sur la régulation de température dans les deux appareils, maîtrise de l'histoire thermique du polymère fondu avant le début de l'expérience (fusion puis descente à température de cristallisation).

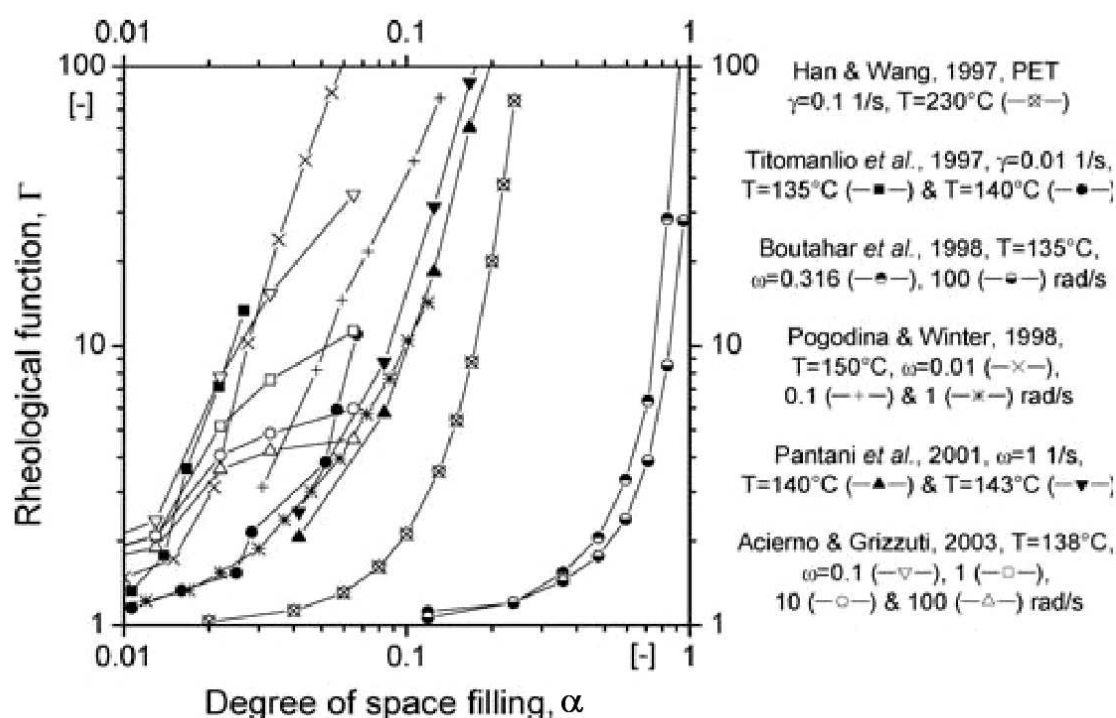
La **figure 1.23** présente, d'après les expériences de plusieurs auteurs, l'évolution de la fonction rhéologique normalisée définie comme le rapport entre les valeurs de la fonction rhéologique en cours de cristallisation  $f(\alpha, T)$  et à l'état totalement amorphe, avant le début de la cristallisation  $f_0(T)$  :

$$\Gamma = \frac{f(\alpha, T)}{f_0(T)} \quad (1.44)$$

Ici,  $f$  représente la viscosité de cisaillement ou bien la viscosité complexe, en fonction du type de mesure effectué : respectivement cisaillement établi (à taux  $\dot{\gamma}$ ) et cisaillement oscillatoire (à fréquence  $\omega$ ). Tous ces travaux montrent clairement une brusque augmentation de la

viscosité lorsque la cristallisation se produit. Cependant, il n'y a pas de réel accord quantitatif entre les différents résultats : le taux de transformation critique, qui correspond à une augmentation de  $\Gamma$  d'une décade, varie de quelques pourcents selon [Titomanlio et al. 1997, Pogodina et Winter 1998, Pantani et al. 2001] à plus de 40 % d'après [Boutahar et al. 1998].

Il est difficile de tirer des conclusions quant à l'effet de la température : alors que [Pantani et al. 2001] ne constatent pratiquement aucune dépendance à la température de la courbe de solidification, les résultats de [Titomanlio et al. 1997] font apparaître que l'augmentation de viscosité est plus abrupte si la température de cristallisation est plus faible. De même, les mesures de [Pogodina et Winter 1998] et [Acierno et Grizzuti 2003] mettent en évidence une solidification se produisant pour des cristallinités plus faibles lorsque la fréquence oscillatoire augmente.



La nature de la solidification observée lors de la cristallisation d'un iPP a été étudiée par Pogodina et al. [Pogodina et Winter 1998, Pogodina et al. 2001]. Au moyen de plusieurs techniques expérimentales (suivi de la croissance sphérolitique par microscopie optique, suivi morphologique en SALS et suivi du module complexe en rhéométrie), ils montrent que la cristallisation est assimilable à un processus de gélification physique. Au point critique de gélification (repéré comme le temps pour lequel le module atteint 10 % de sa valeur finale), le taux de cristallinité est encore faible et les sphérolites déjà visibles mais pas encore entrées en contact les unes avec les autres. Ils expliquent cette observation par la formation d'un réseau d'interconnexions entre les sphérolites au sein de la phase amorphe. La rigidité du gel critique dépend de la densité de germination : lorsque cette dernière est faible, le réseau d'interconnexions est lâche et la rigidité peu élevée. En revanche, pour une germination

dense (ce qui est le cas à des surfusions importantes), les mailles du réseau se resserrent et le gel est plus rigide. Malheureusement, dans ce type d'études, les échantillons cristallisés sous cisaillement important et présentant des microstructures orientées ne sont pas caractérisés du point de vue rhéologique, principalement pour des raisons de faisabilité expérimentale.

### 1.4.6. Synthèse des observations et conséquences pour la modélisation

En résumé, les effets d'un écoulement, et plus précisément d'un cisaillement, sur la cristallisation des thermoplastiques sont les suivants.

**Effet sur la cinétique de cristallisation.** La quasi-totalité des études montre une diminution des temps de cristallisation lorsque la sollicitation en cisaillement augmente, ainsi que l'existence d'un taux de cisaillement seuil en deçà duquel l'effet est négligeable. La durée du cisaillement est également un paramètre à prendre en compte, mais il semble que son importance soit moindre : à déformation totale égale, l'accélération de la cinétique est plus sensible si le taux de cisaillement est plus important. De même, certains auteurs constatent un effet de saturation de la cinétique, pour des déformations élevées, qui pourrait s'expliquer par un état d'étirement maximal des chaînes moléculaires [Kumaraswamy et al. 1999a].

**Effet sur la germination.** Les observations microscopiques en temps réel mettent toutes en évidence une multiplication des germes cristallins lorsqu'un écoulement est appliqué. Il s'agit de la principale cause avancée pour expliquer l'accélération de la cinétique. L'enjeu principal de la modélisation sera donc de relier cette augmentation de la germination à des grandeurs caractéristiques de l'écoulement lui-même (déformation, taux de déformation, durée...) et/ou de son effet sur le polymère (contraintes élastiques, énergie libre...). L'organisation spatiale des germes est également affectée : si le taux de cisaillement est suffisamment important, il y a formation de colonnes de germes orientées dans la direction de l'écoulement.

**Effet sur la vitesse de croissance cristalline.** Ce point est encore discuté. Certains auteurs reportent une augmentation de la vitesse de croissance sous cisaillement, alors que d'autres n'observent aucune variation. Quoi qu'il en soit, cet effet semble avoir beaucoup moins d'impact sur la cinétique que l'augmentation de la germination.

**Effet sur les morphologies cristallines formées.** Cet aspect de la cristallisation induite par l'écoulement fait l'objet d'un grand nombre d'études mettant en œuvre diverses techniques d'observations, de la diffraction X à la microscopie à force atomique. Pour de faibles sollicitations, la morphologie reste sphérolitique avec une diminution de la taille des cristallites, due à une densité de germination plus importante. Lorsque le niveau de sollicitation augmente, les germes s'arrangent en alignements parallèles à la direction de l'écoulement et peuvent donner des cristallites de type fibreux. La durée de sollicitation semble jouer un rôle important sur la longueur atteinte par ces structures. Une germination secondaire peut se produire et conduire à la croissance de lamelles radiales, perpendiculairement à l'écoulement. C'est la morphologie dite shish-kebab. Certains auteurs ont observé qu'en fin de processus, une fraction du volume inter-lamellaire est comblée par la croissance d'un second type de lamelles orientées parallèlement au shish [White et Bassett 1998]. Dans une optique de modélisation, l'assimilation de ces structures complexes à des cylindres peut donc constituer une bonne approximation. De même, comme suggéré par Eder et Janeschitz-Kriegl [Eder et Janeschitz-Kriegl 1997], leur processus de formation peut

être simplifié en 3 étapes séquentielles : germination primaire, extension du shish (croissance axiale) puis augmentation de son diamètre (croissance radiale).

**Influence des paramètres moléculaires du polymère.** Alors que la cristallisation en conditions statiques n'est quasiment pas affectée par les paramètres moléculaires d'un polymère donné, l'effet d'un écoulement dépend fortement de la distribution de masse moléculaire des chaînes qui le composent. Les longues chaînes, de masse moléculaire plus élevée, ont une aptitude plus importante à prendre et à conserver l'orientation imposée par le cisaillement (temps de relaxation plus longs), ce qui conduit à des densités de germination augmentées et donc des accélérations de cinétiques plus marquées. Du point de vue morphologique, la présence de longues chaînes, même en faibles proportions, semble favoriser la formation de structures allongées de type shish-kebab. Ceci met en évidence la nécessité de prendre en compte dans les modèles de cristallisation la nature du polymère, et plus particulièrement la dynamique des chaînes par l'intermédiaire de ses caractéristiques rhéologiques.

**Effet de la cristallinité sur le comportement rhéologique.** Il est établi que les propriétés rhéologiques du polymère sont profondément affectées par la cristallisation. Qualitativement, une augmentation rapide de la viscosité (de cisaillement ou complexe) est toujours observée lorsque la cristallinité augmente. Mais la difficulté pratique de ce type d'expériences conduit à une grande disparité des données quantitatives. Dans l'état actuel des connaissances, il n'existe donc pas de modèle universel liant cristallinité et propriétés rhéologiques, mais différentes approches (empirique, théorie des suspensions concentrées, théorie des cristaux liquides polymères) dont le but est essentiellement de représenter un jeu particulier de mesures expérimentales.

## 1.5. Cristallisation induite par l'écoulement : modélisation

Les premiers modèles décrivant l'effet d'un écoulement sur la cinétique de cristallisation d'un polymère concernaient les élastomères soumis à déformation (*strain induced crystallization*, ou *SIC*). Ils furent développés par Flory [Flory 1947] (théorie de l'augmentation du point de fusion), puis plus tard Gaylord et Lohse [Gaylord et Lohse 1976]. Selon ces modèles, la déformation a pour effet d'accroître la distance entre les liaisons du réseau caoutchoutique, réduisant ainsi l'entropie des chaînes moléculaires et activant la cristallisation. Dans le cas des polymères fondus, il n'y a pas de réticulation mais des enchevêtrements géométriques qui limitent la mobilité des chaînes.

Afin d'illustrer la variété des options de modélisation possibles, le **tableau 1.2** présente une synthèse non exhaustive des principales approches existantes. Leur classification peut se faire selon les points décrits ci-après.

### 1.5.1. Niveau de description de la cinétique de cristallisation

#### 1.5.1.1. Germination et croissance explicites

Deux types de modèles cinétiques sont rencontrés dans la littérature. Le premier consiste à décrire explicitement le processus de germination (homogène et hétérogène) et de croissance des cristallites à l'aide de l'approche de Kolmogoroff [Kolmogoroff 1937]. En pratique, lorsque les cristallisations étudiées sont isothermes, c'est la formulation d'Avrami [Avrami 1939] qui est utilisée.

Les équations différentielles de Schneider et al. [Schneider et al. 1988], mathématiquement équivalentes à la formulation intégrale de Kolmogoroff mais beaucoup mieux adaptées à un traitement numérique, sont privilégiées lorsque la température évolue au cours de la cristallisation. Généralement, cette approche est utilisée en distinguant une germination d'origine thermique (identique à celle rencontrée en conditions statiques) et une germination additionnelle induite par l'écoulement. Les deux types de germination évoluent indépendamment l'une de l'autre, mais aussi indépendamment de la vitesse de croissance (pas d'hypothèse isocinétique). De plus, l'influence de la géométrie de croissance (sphérolites, bâtonnets, etc.) sur la cinétique peut être assez simplement prise en compte [Eder et Janeschitz-Kriegl 1997, Zuidema et al. 2001]. En revanche, la mise en œuvre du modèle pour un polymère réel nécessite généralement la caractérisation séparée des taux de germination en statique et sous écoulement ainsi que les vitesses de croissance cristalline. Toutefois, comme l'ont montré Boutaous et al. [Boutaous et al. 2009], la formulation peut être légèrement modifiée afin de faire apparaître des groupements de paramètres plus facilement identifiables par des techniques standards (DSC, rhéométrie).

#### 1.5.1.2. Cinétique globale (Nakamura)

L'approche alternative consiste à utiliser l'équation de Nakamura, basée sur l'hypothèse isocinétique : le rapport du taux de germination sur la vitesse de croissance est constant. Il n'est alors pas nécessaire de séparer explicitement les cinétiques de germination et de croissance, seule une fonction cinétique globale (dépendante de l'écoulement) est requise. Cette approche n'est pas la plus appropriée pour décrire des expériences de cristallisation anisotherme après cisaillement, dans lesquelles l'évolution de la fréquence de germination due à l'écoulement et à la température n'est pas compatible avec l'hypothèse isocinétique.

### 1.5.2. Echelle de description du comportement rhéologique du polymère

#### 1.5.2.1. Echelle macroscopique (milieu continu)

Dans ces modèles, le comportement du polymère fondu est décrit de façon globale, en utilisant le formalisme classique de la mécanique des milieux continus. Le tenseur des contraintes est relié au tenseur de déformation (ou à son histoire) par une équation constitutive, dont les paramètres sont macroscopiques et mesurables au moyen d'expériences de rhéométrie (viscosités, modules d'élasticité). Aucun autre paramètre microscopique n'est introduit.

Cette équation constitutive (ou loi de comportement) peut être de type Newtonien généralisé [Isayev et al. 1995, Boutaous et al. 2009], ou bien viscoélastique. Dans ce dernier cas, elle est de forme différentielle ou intégrale afin de prendre en compte l'histoire du tenseur de déformation. Zuidema et al. [Zuidema et al. 2001], par exemple, utilisent le modèle de Leonov compressible afin de séparer la partie réversible (ou élastique) et la partie plastique du tenseur de déformation. Ce modèle présente l'avantage d'être complètement caractérisé par un spectre viscoélastique linéaire.



Auteurs	Modèle cinétique de cristallisation	Effet de l'écoulement	Variable de couplage
Isayev et al. 1995	Nakamura Germination et croissance explicites	Germination alternative	Taux de déformation
Bushman et McHugh 1996	Flory (SIC) Formalisme Hamiltonien avec crochets de Poisson	Modification du Hamiltonien	Tenseur de conformation
Eder et Janeschitz-Kriegl 1997	Schneider Germination et croissance explicites	Germination additionnelle	Taux de déformation
Ziabicki 1999	Avrami Germination et croissance explicites	Modification de la température de fusion	Contrainte de traction
Doufas et al. 2000	Nakamura Cinétique globale	Modification de la constante cinétique	Trace du tenseur des extra-contraintes
Zuidema et al. 2001	Schneider Germination et croissance explicites	Germination additionnelle	2e invariant du tenseur des déformations élastiques de Finger
Guo et Nahr 2001	Nakamura Cinétique globale	Modification de la température de fusion	Contrainte de cisaillement
Tanner 2002	Nakamura Cinétique globale	Modification des constante et exposant d'Avrami	Taux de déformation
Koscher et Fulchiron 2002	Avrami Germination et croissance explicites	Germination additionnelle	1 <sup>ère</sup> différence des contraintes normales
Poitou et al. 2003	Nakamura Formalisme des matériaux standards généralisés	Pseudo-potential de dissipation additionnel	Tenseur des extra-contraintes
Swartjes et al. 2003	Schneider Germination et croissance explicites	Germination additionnelle	2e invariant du tenseur des déformations élastiques de Finger
Zheng et Kennedy 2004	Avrami Germination et croissance explicites	Germination additionnelle	Energie libre des "dumbbells"
Kim et al. 2004	Nakamura Cinétique globale	Modification de la température de fusion	Trace du tenseur de déformation élastique
Titomanlio et Lamberti 2004	Nakamura Cinétique globale	Modification de la température de fusion	Extension des chaînes ("elastic dumbbell")
Coppola et al. 2004	Avrami Germination et croissance explicites	Germination additionnelle	Energie libre de la phase amorphe
Tanner et Qi 2005	Avrami Cinétique globale	Modification des constante et exposant d'Avrami	Déformation et taux de déformation
Van Meerveld 2008	Schneider Germination et croissance explicites	Germination additionnelle + Vitesse de croissance modifiée	2e invariant du tenseur de conformation de la partie amorphe
Boutaous et al. 2009	Schneider Germination et croissance explicites	Germination additionnelle	Déformation et taux de déformation

Géométrie des cristallites différenciée	Type d'écoulement	Modèle rhéologique		Modèle de solidification	Thermique
NON	Injection Hele-Shaw	Macro	(NG) Cross	NON	Anisotherme
NON	Elongation plane, cisaillement simple	Micro	(VE) "FENE-P dumbbell"	Implicite	Isotherme
OUI (sphères - cylindres)	N/A	N/A	N/A	N/A	Isotherme
NON	Etirement	N/A	N/A	N/A	Isotherme
NON (bâtonnets)	Filage de fibres	Micro	(VE) Giesekus modifié	Théorie des PCL	Anisotherme
OUI (sphères - cylindres)	Injection 2D	Macro	(VE) Leonov	Empirique	Anisotherme
NON	Injection 2D	Macro	(NG) Cross	Empirique	Anisotherme
NON	Cisaillement simple	N/A	N/A	N/A	Isotherme
NON	Cisaillement simple	Macro	(VE) Lodge	N/A	Isotherme
NON	Injection 2D	Macro / Micro	(NG) Loi puissance, (VE) UCM, (VE) Pom-Pom	Temps de relaxation	Anisotherme
OUI (sphères - cylindres)	Écoulement croisé (élongation)	Micro	(VE) Leonov, (VE) XPP	Temps de relaxation	Isotherme
NON	Cisaillement simple	Micro	(VE) "Rigid dumbbell" + "FENE-P dumbbell"	Théorie des suspensions	Isotherme
NON	Injection Hele-Shaw	Macro	(VE) Leonov	N/A	Anisotherme
NON	Laminage de films	Micro	(VE) Laun	N/A	Anisotherme
NON	Mixte (cisaillement et élongation) 2D	Micro	(VE) Doi-Edwards + IAA	N/A	Isotherme
NON	Cisaillement simple	N/A	N/A	N/A	Isotherme
OUI (sphères - cylindres)	Filage de fibres	Micro	(VE) Giesekus modifié	Empirique	Anisotherme
NON	Cisaillement simple	Macro	(NG) Carreau-Yasuda	Théorie des suspensions	Anisotherme

**Tableau 1.2** Récapitulatif des principaux travaux de modélisation prenant en compte la cristallisation induite par l'écoulement. SIC : Strain Induced Crystallization ; NG : Newtonien Généralisé ; VE : Viscoélastique ; FENE-P : Finite Extensible Nonlinear Elastic – Peterlin ; UCM : Upper Convected Maxwell ; XPP : eXtended Pom-Pom ; IAA : Independent Alignment Approximation ; PCL : Polymères à Cristaux Liquides ; N/A : donnée non applicable ou non disponible.

### 1.5.2.2. Echelle microscopique <sup>1</sup>

Avec cette approche, les contraintes sont reliées à la distribution des conformations prises par les macromolécules : l'application d'une déformation entraîne une orientation et/ou un étirement des chaînes (formalisés par une variation du tenseur de conformation par rapport à l'état d'équilibre) et donc une variation du tenseur des contraintes. La variété des modèles rhéologiques résulte des diverses manières de représenter le mouvement des molécules.

Le modèle du *dumbbell*<sup>2</sup> est l'un des plus simples: la macromolécule est modélisée par deux billes rigides reliées par un connecteur qui peut être de différente nature : rigide, élastique (ou hookéen) ou encore élastique non-linéaire (FENE<sup>3</sup>). Le *dumbbell* est orienté et étiré (cas élastiques) par l'écoulement. Cette approche est notamment utilisée par Zheng et Kennedy [Zheng et Kennedy 2004]. Ils considèrent le polymère semi-cristallin comme un système diphasique : le tenseur de conformation de la phase amorphe est décrit par le modèle du *dumbbell* FENE-P<sup>4</sup> et le tenseur d'orientation de la phase cristalline par le modèle du *dumbbell* rigide. Les tenseurs des extra-contraintes relatifs à chaque phase peuvent alors être obtenus et additionnés.

D'autres modèles basés sur le tenseur de conformation sont ceux de Giesekus, Leonov, ou encore Phan-Thien-Tanner (PTT). Dans leurs travaux sur la simulation du procédé de filage, Doufas et al. [Doufas et al. 2000a, Doufas et al. 2000b] considèrent la phase non-transformée (amorphe) comme un fluide de Giesekus d'extensibilité finie dont le temps de relaxation et la constante de raideur sont dépendants de la température et du taux de cristallinité. Un tenseur de conformation est associé cette phase. La phase semi-cristalline est modélisée par un ensemble de bâtonnets rigides orientables avec l'écoulement (mais non extensibles), auquel est associé un tenseur d'orientation. Les contributions de la phase amorphe et de la phase semi-cristalline au tenseur des extra-contraintes sont alors calculées respectivement à partir des tenseurs de conformation et d'orientation.

Utilisant le modèle de Leonov, Zuidema et al. [Zuidema et al. 2001] démontrent que le déviateur du tenseur de conformation (approche microscopique) joue le même rôle que le tenseur des déformations élastiques de Finger (approche macroscopique) dans le calcul du tenseur des contraintes. Ils en déduisent que le tenseur de Finger est une mesure représentative de la conformation moléculaire dans la phase amorphe.

Enfin, d'autres modèles micro-rhéologiques sont basés sur la théorie de reptation [de Gennes 1971] : l'ensemble des enchevêtrements dans lesquels une chaîne moléculaire est impliquée constitue un réseau de contraintes géométriques représenté par un tube. La chaîne ne peut changer de conformation qu'en se déplaçant le long de ce tube, par un mouvement de reptation bi-directionnel. Cette théorie a donné naissance, entre autres, aux modèles de Doi-Edward, Pom-Pom [McLeish et Larson 1998], eXtended Pom-Pom (XPP) [Verbeeten et al. 2001]. Coppola et al. [Coppola et al. 2004], par exemple, obtiennent la variation d'énergie libre de la phase amorphe d'après le modèle de Doi-Edwards, en faisant l'hypothèse que les germes créés n'affectent pas le comportement rhéologique (au moins dans les premiers stades de la cristallisation). Adoptant une démarche similaire à celle de Zuidema et al.,

<sup>1</sup> On trouve également dans la littérature la terminologie de « modèle micro-rhéologique » ou encore « modèle basé sur la théorie cinétique » pour qualifier ce type d'approche.

<sup>2</sup> Ce terme anglo-saxon signifie « haltère ».

<sup>3</sup> *Finite Extensible Nonlinear Elastic*

<sup>4</sup> *Finite Extensible Nonlinear Elastic with Peterlin closure approximation*

Swartjes et al. [Swartjes et al. 2003] utilisent le modèle XPP afin de calculer le tenseur des contraintes puis le tenseur des déformations réversibles, dont le second invariant est considéré comme représentatif de l'orientation moléculaire [Larson 1988].

### 1.5.3. Choix de la variable de couplage

Les modèles se différencient également par le choix de la variable de couplage au moyen de laquelle est pris en compte l'effet de l'écoulement sur la cristallisation.

#### 1.5.3.1. Variable mécanique

Dans la majorité des modèles existants, ce choix se porte sur une variable de type mécanique, basée sur le tenseur des contraintes, un tenseur de déformation ou encore le tenseur taux de déformation.

Les travaux les moins récents [Isayev et al. 1995, Eder et Janeschitz-Kriegl 1997] reposent essentiellement sur une approche phénoménologique et relient simplement l'accélération de la cinétique de cristallisation au taux de cisaillement. En effet, il s'agit généralement de la grandeur qui est contrôlée expérimentalement dans les essais de rhéométrie. Doufas et al. [Doufas et al. 2000a] multiplient la constante cinétique de Nakamura par un facteur exponentiel basé sur la trace du tenseur des extra-contraintes. Guo et Narh [Guo et Narh 2001] proposent de relier l'augmentation de la température de fusion à la contrainte visqueuse de cisaillement. Zuidema et al. [Zuidema et al. 2001], puis plus tard Swartjes et al. [Swartjes et al. 2003] introduisent une germination additionnelle dont la probabilité est fonction du second invariant du tenseur des déformations réversibles, ou tenseur de déformation élastique de Finger. En particulier, ils ne prennent en compte que la partie du spectre de relaxation correspondant aux molécules les plus longues, supposées prépondérantes dans le mécanisme de cristallisation. Les germes ainsi créés croissent selon une géométrie cylindrique afin de modéliser la formation des structures *shish-kebab*. Le tenseur des déformations élastiques est également utilisé par Kim et al. [Kim et al. 2005], mais sous forme de son premier invariant (trace).

Le choix d'une variable de couplage mécanique est le plus adapté lorsque le comportement rhéologique est décrit à l'échelle macroscopique en raison de la simplicité qui en découle, mais l'utilisation d'une approche micro-rhéologique est également possible. En contrepartie, il est nécessaire de prendre des précautions quant à l'applicabilité du modèle lorsque l'écoulement devient mixte (cisaillement et élongation). De plus, l'orientation moléculaire n'apparaît pas explicitement dans ce type de formulation.

#### 1.5.3.2. Variable moléculaire

Certains auteurs modélisent l'effet de l'écoulement sur la cristallisation par l'intermédiaire d'une variable décrivant explicitement l'état d'orientation et d'extension des chaînes macromoléculaires. Parmi ceux-ci, Titomanlio et Lamberti [Titomanlio et Lamberti 2004] choisissent de relier la variable d'extension des chaînes, représentées par des *dumbbells* élastiques, à la diminution d'entropie du polymère fondu. Cette diminution d'entropie entraîne une augmentation de la température de fusion, de la surfusion et donc de la cinétique de la cristallisation. Van Meerveld et al. [van Meerveld et al. 2008] considèrent à la fois une germination additionnelle et une augmentation de la vitesse de croissance de germes fibrillaires, tous deux dépendants du second invariant du tenseur de conformation de la partie amorphe uniquement. L'utilisation d'une variable de couplage de type

moléculaire nécessite bien évidemment de décrire le comportement rhéologique à l'échelle microscopique.

#### 1.5.3.3. Variable énergétique

La théorie de la germination, nous l'avons vu, prévoit une augmentation de la probabilité qu'un germe devienne stable au sein de la phase amorphe lorsque l'énergie libre de celle-ci augmente. Or, la variation d'énergie libre de la phase amorphe peut être mise en relation avec le tenseur de conformation calculé grâce à un modèle rhéologique microscopique. C'est notamment l'idée exploitée par Coppola et al. [Coppola et al. 2001], puis par Zheng et Kennedy [Zheng et Kennedy 2004], qui considèrent une densité de germination additionnelle induite par l'écoulement et la relient à la variation d'énergie libre de la phase amorphe par une expression de type Hoffman-Lauritzen.

#### 1.5.3.4. Cadre de la thermodynamique hors-équilibre

Dans les approches précédemment évoquées, le couplage de l'écoulement et de la cristallisation est réalisé en deux étapes indépendantes : la cinétique de cristallisation est calculée en fonction de l'écoulement, puis les propriétés rhéologiques sont pondérées par le taux de cristallinité. Avec cette dernière classe de modèles basés sur la thermodynamique irréversible et notamment les relations de réciprocité d'Onsager [ref nécessaire], l'influence de l'écoulement sur la cristallisation est complètement déterminé par l'influence de la cristallisation sur l'écoulement.

Le formalisme Hamiltonien avec crochets (*brackets*) de Poisson<sup>1</sup> est utilisé par Bushman et McHugh [Bushman et McHugh 1996]. A partir de l'énergie libre d'une chaîne de polymère subissant extension et cristallisation, exprimée au moyen d'un modèle micro-rhéologique, ils écrivent le Hamiltonien (somme des énergies cinétique et potentielle) du polymère en cours de cristallisation. Les équations décrivant l'évolution du taux de cristallinité, du tenseur de conformation et du tenseur des contraintes sont alors obtenues grâce aux dérivées de Volterra du Hamiltonien. La formulation du modèle présentée est adaptée à un écoulement mixte cisaillement / élongation.

Poitou et al. [Poitou et al. 2003] adoptent une approche similaire en se plaçant dans le cadre des matériaux standards généralisés combiné à un modèle micro-rhéologique (Upper Convected Maxwell ou Pom-Pom). Ils définissent ainsi un pseudo-potential de dissipation additionnel dû à la cristallisation induite par l'écoulement. Le couplage est alors entièrement décrit par la dépendance des paramètres rhéologiques du polymère au taux de cristallinité. Le modèle permet de simuler la progression de la cristallisation et l'orientation moléculaire lors du remplissage d'une cavité rectangulaire. Toutefois, les auteurs ne précisent pas comment sont obtenus les paramètres nécessaires au modèle ni leurs valeurs numériques.

### 1.5.4. Influence de la cristallinité sur les propriétés rhéologiques

Afin d'assurer un couplage réciproque entre l'écoulement et la cristallisation, il est nécessaire de tenir compte de la solidification du polymère due à l'augmentation du taux de cristallinité. Une relation entre celui-ci et les propriétés rhéologiques – viscosité de cisaillement (comportement Newtonien généralisé), modules et temps de relaxation

---

<sup>1</sup> Pour une présentation de ce formalisme et de son utilisation en mécanique des milieux continus, voir Beris [Beris 2001]

(comportement viscoélastique) – doit donc être établie. Lorsque la durée de l'écoulement est inférieure au temps d'induction de la cristallisation, la solidification n'a aucune influence : c'est le cas des expériences de cristallisation avec pré-cisaillement. Toutefois, dans les procédés réels, la présence fréquente de cinétiques thermiques rapides rend localement les temps de cristallisation très courts.

Une revue de la littérature traitant de ce sujet est présentée par Lamberti et al. [Lamberti et al. 2007]. Deux types d'approches sont généralement adoptés :

- utilisation de modèles destinés à décrire le comportement de suspensions ;
- application de modèles empiriques représentant l'augmentation brusque de la viscosité.

Dans le cas d'un comportement viscoélastique, la théorie polymères à cristaux liquides (PCL) est parfois utilisée en complément des approches évoquées ci-dessus afin de représenter l'influence de la phase semi-cristalline orientée.

#### 1.5.4.1. Approche basée sur la rhéologie des suspensions

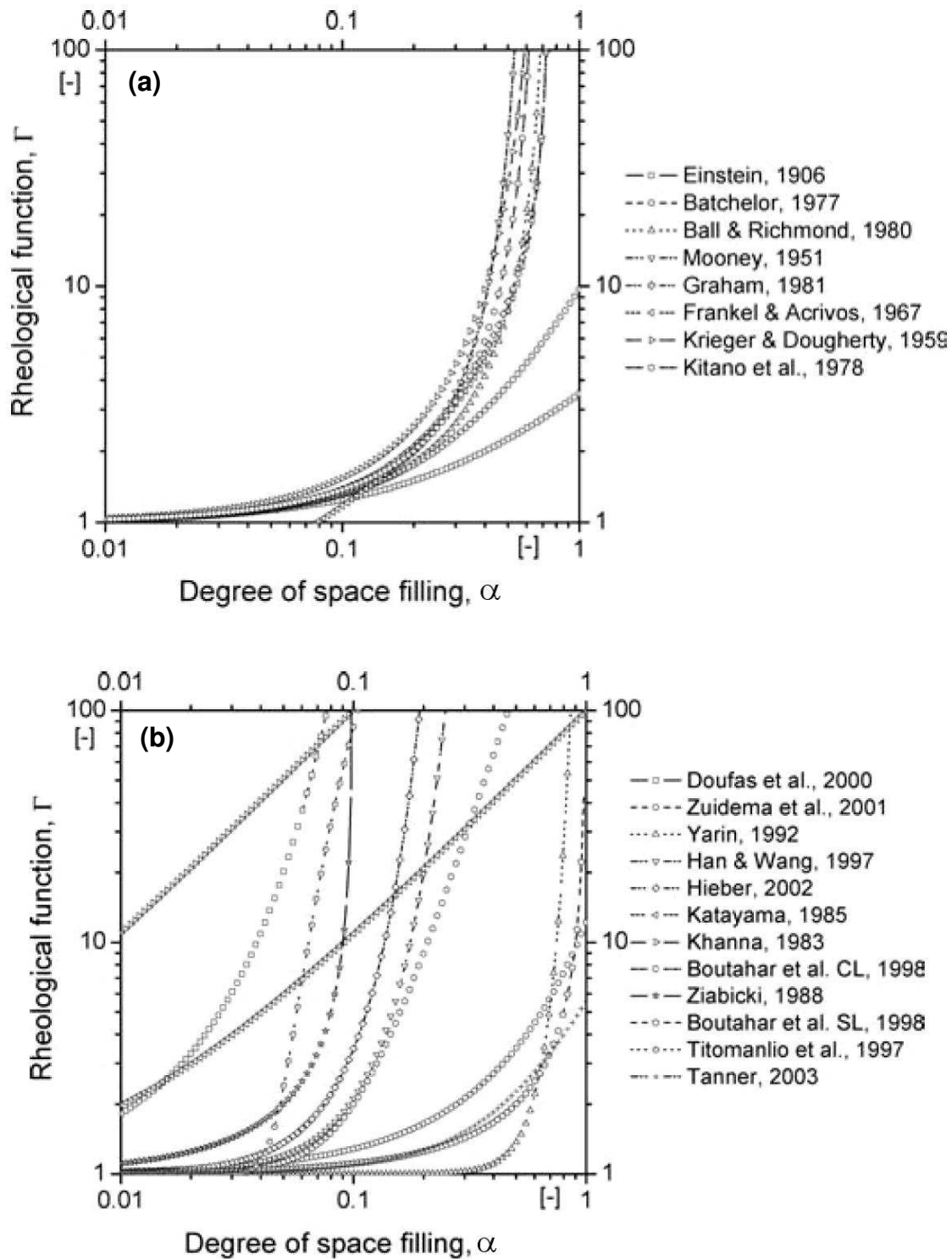
La rhéologie des suspensions décrit l'augmentation de viscosité d'un solvant Newtonien dans lequel baignent des particules rigides en fonction de la concentration de celles-ci. L'idée est alors d'assimiler la phase amorphe du polymère fondu à ce solvant Newtonien et les cristallites à ces particules rigides. Le taux de cristallinité est donc identifié à la concentration en particules de la suspension. Le plus souvent, les particules sont supposées lisses et sphériques, mais certains modèles permettent de prendre en compte d'autres géométries (par exemple [Krieger et Dougherty 1959, Kitano et al. 1981]). On obtient ainsi un « facteur de durcissement » dépendant de la cristallinité, qui vient pondérer les propriétés rhéologiques de la phase amorphe.

La **figure 1.24** (a) montre l'évolution de la fonction rhéologique normalisée en fonction du taux de cristallinité pour plusieurs modèles issus de la théorie des suspensions. La plupart des modèles développés pour les suspensions concentrées prévoient une concentration critique (correspondant à une augmentation de la fonction rhéologique d'une décade par rapport à la valeur initiale) de l'ordre de 35 à 50 %.

A titre d'exemple, nous donnons ici l'expression proposée par Krieger et Dougherty [Krieger et Dougherty 1959], notamment utilisée par Zheng et Kennedy dans leur modèle de cristallisation sous cisaillement [Zheng et Kennedy 2004] :

$$\Gamma = 1 + \frac{(\alpha / A)^{\beta_1}}{(1 - \alpha / A)^{\beta}} \quad (1.45)$$

où  $A$  est un facteur de forme correspondant à la compacité maximale de la suspension ( $A = 0.68$  pour des sphères lisses, Zheng et Kennedy choisissent  $A = 0.44$  pour représenter les sphérolites),  $\beta$  et  $\beta_1$  sont des paramètres à identifier à partir de données expérimentales. Le modèle est valide tant que  $\alpha < A$ .



**Figure 1.24** Evolution de la fonction rhéologique normalisée  $\Gamma$  (ou facteur de durcissement) en fonction du taux de transformation  $\alpha$  : (d'après [Lamberti et al. 2007]). (a) Modèles basés sur la théorie des suspensions concentrées (sauf [Einstein 1906] et [Batchelor 1977], suspensions diluées) ; (b) Modèles empiriques

#### 1.5.4.2. Approche empirique

L'alternative à l'utilisation de la théorie des suspensions est l'approche purement empirique basée sur l'ajustement de mesures expérimentales. Plusieurs expressions ont été proposées, la plus couramment utilisée étant la suivante [Shimizu et al. 1985]:

$$\Gamma = \exp(a_1\alpha + a_2\alpha^{a_3}) \quad (1.46)$$

avec  $a_1$ ,  $a_2$  et  $a_3$  les paramètres ajustables. La **figure 1.24** (b) met en évidence un comportement qualitatif similaire des différents modèles mais une grande disparité en ce qui concerne la valeur du taux de transformation critique.

#### 1.5.4.3. Approche basée sur la théorie des polymères à cristaux liquides

Enfin, l'effet de la formation de cristaux orientés sur le comportement viscoélastique du polymère peut être pris en compte en utilisant des modèles de comportement rhéologique des PCL. Doufas et al. [Doufas et al. 2000a] expriment le temps de relaxation d'orientation des bâtonnets rigides de manière à ce qu'il augmente exponentiellement avec le taux de cristallinité. Ceci traduit le « figeage » de l'orientation des bâtonnets et l'augmentation de leur résistance à l'écoulement. Le résultat est une augmentation de la contribution visqueuse de la phase semi-cristalline au tenseur des extra-contraintes, ce qui est physiquement équivalent à une augmentation de la viscosité. Ce type d'approche est particulièrement intéressant lorsqu'un modèle micro-rhéologique est utilisé pour décrire le comportement du polymère.

### 1.5.5. Modélisation de la cristallisation sous écoulement : conclusions

La revue bibliographique effectuée a mis en évidence une grande variété des approches possibles pour modéliser l'effet de l'écoulement sur la cristallisation des polymères. En effet, il s'agit d'un phénomène complexe dont certains aspects restent encore mal compris.

Toutefois, malgré la profusion des options retenues par les différents auteurs (notamment le choix de la variable de couplage et du modèle rhéologique), un point essentiel en ressort et doit être mis en exergue : **l'accélération de la cinétique de cristallisation sous écoulement est reliée à un accroissement de la germination favorisé par l'alignement et l'extension des chaînes macromoléculaires. La dynamique des chaînes, elle-même influencée par la distribution de masse moléculaire, joue donc un rôle prépondérant dans ce mécanisme. Il est donc nécessaire d'en tenir compte à travers la caractérisation rhéologique du matériau.** En d'autres termes, relier l'effet de l'écoulement à une variable purement cinématique (taux de cisaillement, cisaillement total ou combinaison de ces derniers) nous paraît insuffisant, particulièrement dans le cas de sollicitations dont la durée est comparable aux temps de relaxation du polymère.

Il est certain qu'une modélisation fine prenant en compte de nombreux mécanismes sera très réaliste et consistante du point de vue physique, mais fera intervenir un grand nombre de paramètres qui nécessiteront une lourde caractérisation du matériau. A l'inverse, une modélisation essentiellement globale et phénoménologique sera simple à mettre en œuvre mais ne permettra pas de rendre compte de certains aspects importants. De plus, elle aura un domaine de validité restreint. Il existe donc un compromis idéal entre réalisme et simplicité, déterminé par l'application visée et l'utilisation envisagée des résultats.



Le modèle que nous souhaitons développer ici sera appliqué à la simulation numérique des procédés de plasturgie dans un cadre industriel. La facilité d'obtention des paramètres et les possibilités d'intégration à une simulation multiphysique globale sont donc des critères déterminants pour le choix des hypothèses de modélisation.

Dans cette optique, nous nous proposons de suivre le « cahier des charges » décrit ci-après. Il présente de manière succincte les orientations que nous avons choisi de suivre. Les hypothèses de modélisation correspondantes seront précisément détaillées et dument justifiées dans le Chapitre 2.

- 1) Le modèle devra être capable de simuler la cristallisation de polymères soumis à une histoire thermomécanique quelconque : les champs de cisaillement et de température pourront varier au cours du temps (conditions transitoires et anisothermes). Ceci implique notamment un couplage avec l'équation de l'énergie ainsi que la prise en compte de l'évolution des propriétés rhéologiques et thermophysiques avec la température.
- 2) Le modèle tiendra compte de l'effet du cisaillement sur la cristallisation. Dans le procédé d'injection, le polymère est essentiellement sollicité en cisaillement, hormis dans la zone du front de matière polymère-air où se produit un écoulement d'élongation dû à l'effet fontaine. Lors du contact du polymère issu du front avec les parois froides du moule, la solidification est extrêmement rapide et résulte en une fine couche formée d'une structure cristalline à grains très fins, dite « couche de peau ». En première approximation, on considérera que la germination dans cette couche est dominée par la cinétique thermique. En conséquence, nous n'introduirons pas d'effet spécifique dû à la composante élongationnelle dans notre modèle de cristallisation.
- 3) La formulation du modèle permettra d'obtenir des informations quantitatives sur la microstructure cristalline formée : densité réelle et taille des cristallites. Pour cela, les processus de germination et croissance devront être décrits explicitement. La formulation de Schneider sera donc utilisée. Cette dernière permettra, de plus, une implémentation ultérieure de modes de croissance différenciés en fonction de l'origine des germes.
- 4) L'effet du cisaillement sur la cristallisation sera introduit au moyen d'une variable de couplage de type mécanique basée sur le tenseur des extra-contraintes. Comme nous l'avons souligné, il est indispensable de prendre en compte la nature du polymère par l'intermédiaire de son comportement rhéologique. Ce dernier sera décrit par une loi constitutive viscoélastique à l'échelle macroscopique. Ces choix sont motivés par la relative simplicité de la formulation et des caractérisations requises. Le spectre de relaxation sera identifié dans le domaine linéaire et associé à une fonction d'amortissement traduisant la relaxation due à la déformation dans le domaine non-linéaire. Ceci permettra de modéliser la réponse du polymère à l'écoulement de manière suffisamment réaliste pour mettre en place la relation entre le tenseur des extra-contraintes et la cristallisation.
- 5) En général, les codes de simulation de l'injection à finalité industrielle considèrent que le polymère fondu suit un comportement Newtonien généralisé. La viscoélasticité n'est pas introduite pour la résolution des équations de la dynamique,

essentiellement pour des raisons de capacité de calcul et de robustesse des méthodes numériques. Pour ces mêmes raisons, nous adopterons une approche dite « découplée » : les équations de la dynamique sont résolues pour une loi de comportement Newtonienne généralisée. Le champ de vitesse ainsi obtenu est utilisé comme donnée d'entrée du modèle viscoélastique pour le calcul du tenseur des contraintes. Après résolution de la cinétique de cristallisation, la viscosité de cisaillement est modifiée afin de tenir compte de l'augmentation de la cristallinité et ainsi boucler le couplage.

Dans le Chapitre 2, nous présenterons en détail la formulation générale du modèle développé sur la base de ce cahier des charges.



---

# Chapitre 2

## Développement d'un modèle de cristallisation induite par l'écoulement

---

<b>2.1. Equations de conservation</b> .....	<b>57</b>
2.1.1. Conservation de la masse .....	58
2.1.2. Conservation de la quantité de mouvement.....	58
2.1.3. Conservation de l'énergie.....	58
<b>2.2. Cinétique de cristallisation</b> .....	<b>59</b>
2.2.1. Equations de Schneider .....	59
2.2.2. Germination induite par la thermique.....	60
2.2.3. Germination induite par l'écoulement .....	61
2.2.3.1. Energie libre et tenseur des contraintes .....	62
2.2.3.2. Tenseur des contraintes et germination induite.....	62
2.2.4. Vitesse de croissance cristalline .....	64
<b>2.3. Modèle rhéologique</b> .....	<b>64</b>
2.3.1. Modèle Newtonien généralisé .....	65
2.3.2. Modèle viscoélastique.....	66
2.3.2.1. Déformation d'un milieu continu .....	66
2.3.2.2. Fluides simples viscoélastiques.....	67
2.3.2.3. Equation de Lodge.....	67
2.3.2.4. Interprétation moléculaire de l'équation de Lodge .....	68
2.3.2.5. Forme différentielle de l'équation de Lodge .....	70
2.3.2.6. Sollicitations périodiques.....	71
2.3.2.7. Formulations multimodes.....	71
2.3.2.8. Factorisation temps - déformation.....	72
<b>2.4. Conclusions</b> .....	<b>74</b>

---



## Chapitre 2

# Développement d'un modèle de cristallisation induite par l'écoulement

*Et il se mit à échafauder, avec cette donnée et sur cette base, le fantasque édifice des hypothèses, ce château de cartes des philosophes.*

VICTOR HUGO, *Notre-Dame de Paris*

L'écoulement d'un polymère fondu semi-cristallin provoque l'orientation et l'extension des chaînes macromoléculaires qui composent sa phase amorphe. Ce mécanisme est à l'origine de deux effets principaux sur la cristallisation :

- l'accélération de la cinétique de cristallisation par rapport au cas statique ;
- la formation de microstructures cristallines orientées différentes des sphérolites observés en cristallisation statique ;

Une des façons de lier l'accélération de cinétique à l'écoulement est de considérer que la réorganisation des chaînes conduit à une germination supplémentaire et indépendante qui s'ajoute à la germination purement thermique. Le problème de la modélisation se ramène alors à établir une relation entre cette germination additionnelle et une grandeur représentative de l'effet de l'écoulement.

En nous basant sur une revue des travaux existants, nous avons opté pour une variable de couplage mécanique basée sur le tenseur des extra-contraintes, combinée à une loi de comportement rhéologique macroscopique.

Dans ce chapitre, nous présentons la formulation générale du modèle dans le cas d'un écoulement anisotherme et incompressible [Zinet et al. 2010]. Après avoir rappelé les équations de conservation (mécanique et thermique), nous exposerons le modèle de cinétique de cristallisation : germination thermique, germination induite par l'écoulement et croissance des cristallites. Le modèle rhéologique, traduisant la réponse du polymère aux sollicitations mécaniques, ainsi que la méthodologie de résolution, seront ensuite détaillés.

### 2.1. Equations de conservation

L'écoulement anisotherme d'un polymère fondu, supposé ici incompressible, est modélisé en écrivant les équations de conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie. Ces équations sont détaillées ci-après.

### 2.1.1. Conservation de la masse

En supposant l'incompressibilité du fluide, le bilan de masse s'écrit :

$$\rho \nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (2.1)$$

avec  $\rho$  la masse volumique du polymère fondu et  $\mathbf{v}$  le vecteur vitesse.

### 2.1.2. Conservation de la quantité de mouvement

La conservation de la quantité de mouvement s'écrit :

$$\rho \left( \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} \right) = \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} + \rho \mathbf{f} \quad (2.2)$$

où  $\boldsymbol{\sigma}$  est le tenseur des contraintes de Cauchy et  $\mathbf{f}$  le vecteur des forces par unité de volume, le cas échéant.

Le tenseur des contraintes de Cauchy peut se décomposer de la façon suivante :

$$\boldsymbol{\sigma} = -p\mathbf{I} + \boldsymbol{\tau} \quad (2.3)$$

avec  $p$  la pression hydrostatique,  $\mathbf{I}$  le tenseur identité et  $\boldsymbol{\tau}$  le tenseur des extra-contraintes<sup>1</sup>.

L'expression de  $\boldsymbol{\tau}$  dépend du modèle rhéologique utilisé pour représenter le comportement du fluide. Dans la suite, nous noterons  $\boldsymbol{\tau}^V$  le tenseur des extra-contraintes calculé avec un modèle de fluide visqueux (Newtonien généralisé) et  $\boldsymbol{\tau}^{VE}$  le tenseur des extra-contraintes calculé avec un modèle de fluide viscoélastique.

### 2.1.3. Conservation de l'énergie

L'équation de conservation de l'énergie sera utilisée dans sa formulation en température :

$$\rho C_p \left( \frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla T \right) = \nabla \cdot (-k \nabla T) + \boldsymbol{\tau}^V : \mathbf{D} + Q' \quad (2.4)$$

Cette équation signifie que la variation d'énergie interne d'un élément de fluide convecté (membre de gauche) est égale à la somme des flux conductifs entrants et sortants, de l'auto-échauffement dû aux contraintes visqueuses et de diverses sources de chaleur internes (membre de droite).  $C_p$  est la chaleur spécifique,  $k$  la conductivité thermique et  $Q'$  le terme source de chaleur par unité de masse, qui inclut notamment la chaleur latente de cristallisation. Rappelons que le tenseur des taux de déformation  $\mathbf{D}$ , qui correspond à la partie symétrique du tenseur gradient des vitesses  $\nabla \mathbf{v}$ , est défini par :

$$\mathbf{D} = \frac{1}{2} (\nabla \mathbf{v} + \nabla \mathbf{v}^T) \quad (2.5)$$

La cristallisation étant une transformation exothermique, le terme source de dégagement de chaleur latente est proportionnel à la vitesse de transformation :

$$Q_c' = \rho X_\infty \Delta H \frac{d\alpha}{dt} \quad (2.6)$$

<sup>1</sup> Encore appelé « partie déviatorique du tenseur des contraintes » ou « déviateur des contraintes ».

avec  $\Delta H$  l'enthalpie de cristallisation par unité de masse de cristal parfait pondérée par le taux de cristallinité absolu final<sup>1</sup>  $X_\infty$  et  $\alpha$  le taux de transformation.

## 2.2. Cinétique de cristallisation

La cristallisation des polymères est décrite comme un processus de germination et de croissance : des germes sont activés et croissent pour donner des cristallites, avec une cinétique qui dépend de l'état thermomécanique du polymère fondu. En particulier, l'écoulement induit une germination additionnelle.

La densité de germes activés, c'est-à-dire le nombre de germes activés par unité de volume ( $\text{m}^{-3}$ ), peut donc s'écrire comme la somme de deux densités de germination indépendantes :

- la densité de germes activés thermiquement (équivalente à la densité de germes activés sous conditions statiques), notée  $N^T$  ;
- la densité de germes activés par l'effet de l'écoulement, notée  $N^f$ .

$$N = N^T + N^f \quad (2.7)$$

Il s'agit de densités de germes « étendues » ou fictives, qui ne sont pas équivalentes au nombre réel de cristallites réels par unité de volume. En effet, un germe fictif peut apparaître en un point où existe déjà un cristallite formé antérieurement, mais c'est impossible pour un germe réel. La relation entre densité étendue  $N$  et densité réelle  $N^*$  est donnée par :

$$N^{*T,f}(t) = \int_0^t (1 - \alpha(t')) dN^{T,f} \quad (2.8)$$

ce qui revient à pondérer, à chaque instant, la variation de la densité de germination étendue par le volume amorphe restant. Précisons dès maintenant que la densité réelle de germination n'interviendra pas dans la formulation du modèle de cinétique car la correction s'appliquera au taux de cristallinité (équation (2.19)).

La vitesse à laquelle les germes sont activés est appelée fréquence de germination. Par définition :

$$\dot{N}^{T,f} = \frac{dN^{T,f}}{dt} \quad (2.9)$$

### 2.2.1. Equations de Schneider

La croissance des germes activés est modélisée par deux systèmes d'équations de Schneider indépendants [Schneider et al. 1988], c'est-à-dire un pour chaque type de germination.

Dans les équations (2.10) à (2.17), des termes convectifs ont été introduits afin de prendre en compte l'advection des variables avec l'écoulement. L'exposant «  $T$  » se rapporte à la cristallisation activée thermiquement et l'exposant «  $f$  » à la cristallisation induite par l'écoulement. Toutes les variables sont définies par unité de volume et sont des quantités étendues : elles ne tiennent pas compte de l'*impingement* et du recouvrement, comme si la croissance de chaque sphérolite était indépendante des autres.

<sup>1</sup> Rappelons ici que la fraction maximale de phase cristalline dans le polymère réel n'atteint jamais 100% mais seulement  $X_\infty$ .



- germination activée thermiquement :

$$\frac{\partial \varphi_3^T}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \varphi_3^T = 8\pi \dot{N}^T \quad (\varphi_3^T = 8\pi N^T) \quad (2.10)$$

$$\frac{\partial \varphi_2^T}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \varphi_2^T = G_T \varphi_3^T \quad (\varphi_2^T = 4\pi R_{tot}^T) \quad (2.11)$$

$$\frac{\partial \varphi_1^T}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \varphi_1^T = G_T \varphi_2^T \quad (\varphi_1^T = S_{tot}^T) \quad (2.12)$$

$$\frac{\partial \varphi_0^T}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \varphi_0^T = G_T \varphi_1^T \quad (\varphi_0^T = V_{tot}^T) \quad (2.13)$$

- germination induite par l'écoulement :

$$\frac{\partial \varphi_3^f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \varphi_3^f = 8\pi \dot{N}^f \quad (\varphi_3^f = 8\pi N^f) \quad (2.14)$$

$$\frac{\partial \varphi_2^f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \varphi_2^f = G_T \varphi_3^f \quad (\varphi_2^f = 4\pi R_{tot}^f) \quad (2.15)$$

$$\frac{\partial \varphi_1^f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \varphi_1^f = G_T \varphi_2^f \quad (\varphi_1^f = S_{tot}^f) \quad (2.16)$$

$$\frac{\partial \varphi_0^f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \varphi_0^f = G_T \varphi_1^f \quad (\varphi_0^f = V_{tot}^f) \quad (2.17)$$

$\varphi_0$  est donc le volume total étendu des sphérolites par unité de volume ( $V_{tot}$ ),  $\varphi_1$  est la surface totale étendue des sphérolites par unité de volume ( $S_{tot}$ ),  $\varphi_2$  est proportionnel à la somme des rayons des sphérolites par unité de volume ( $R_{tot}$ ) et  $\varphi_3$  est proportionnel au nombre de sphérolites par unité de volume  $N$ .  $G_T$  est la vitesse linéaire de croissance cristalline ( $m.s^{-1}$ ), que nous considérons dépendante uniquement de la température.

La fraction volumique cristalline étendue globale  $\varphi_0^{global}$  est définie simplement comme la somme de la fraction volumique cristalline étendue thermiquement induite et de la fraction volumique cristalline étendue induite par l'écoulement :

$$\varphi_0^{global} = \varphi_0^T + \varphi_0^f \quad (2.18)$$

Sa dimension est  $[L^3.L^{-3}]$  et elle exprime le volume virtuel cristallisé (pouvant tendre vers  $\infty$  du fait du recouvrement des sphérolites) par unité de volume matériel. La fraction volumique cristalline réelle globale (ou plus simplement taux de transformation)  $\alpha$  s'obtient alors en appliquant la correction d'Avrami pour tenir compte de l'*impingement* des sphérolites :

$$\alpha = 1 - \exp(-\varphi_0^{global}) \quad (2.19)$$

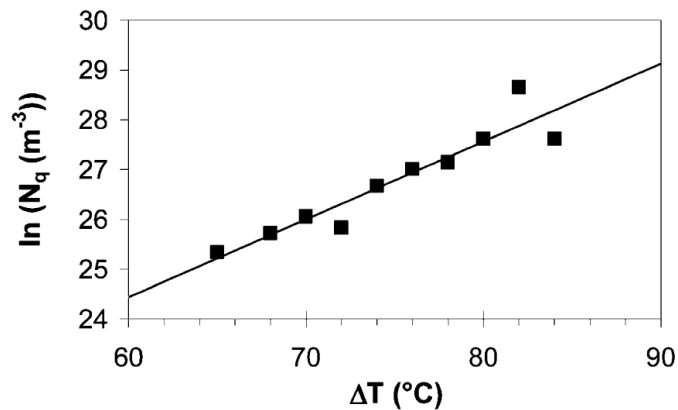
## 2.2.2. Germination induite par la thermique

Pour les polymères semi-cristallins à germination hétérogène comme le polypropylène isotactique (iPP), l'activation des germes en conditions statiques se produit instantanément et leur nombre ne dépend que de la température. Plusieurs auteurs [Rybnikar 1982, Angelloz et

al. 2000, Koscher et Fulchiron 2002] (**figure 2.1**) ont mis en évidence une évolution logarithmique de la densité de germes activés thermiquement avec le degré de surfusion  $\Delta T$  :

$$\ln(N^T) = b\Delta T + d \quad (2.20)$$

où  $b$  et  $d$  sont des paramètres dépendants du matériau devant être déterminés expérimentalement.



**Figure 2.1** Densité de germes activés en fonction du degré de surfusion pour des expériences de cristallisation d'un iPP réalisées sous conditions statiques. D'après [Koscher et Fulchiron 2002].

### 2.2.3. Germination induite par l'écoulement

Nous avons pu voir que le lien entre les caractéristiques de l'écoulement et l'augmentation de la germination avait été décrit par divers modèles plus ou moins phénoménologiques, utilisant une variable de couplage plus ou moins facilement accessible expérimentalement telle que le taux de cisaillement, le tenseur des contraintes ou encore l'énergie libre de la phase amorphe (**tableau 1.2**).

Dans l'état actuel des connaissances, il n'est pas possible d'affirmer qu'une option en particulier est meilleure que les autres, principalement parce que les bases physiques de l'interaction entre l'écoulement et la cristallisation ne sont pas totalement comprises. Néanmoins, l'explication la plus répandue est que l'orientation et l'extension des chaînes induites par l'écoulement augmentent l'organisation moléculaire locale, donc diminuent l'entropie de la phase amorphe et favorisent la formation de germes homogènes, alors qu'en conditions statiques, ce sont généralement des germes hétérogènes qui sont les précurseurs de la cristallisation.

En conséquence, il apparaît clairement qu'un modèle réaliste de cristallisation induite par l'écoulement doit tenir compte de la dynamique des chaînes macromoléculaires propre à chaque polymère. Ceci est particulièrement important dans le cas d'un pré-cisaillement de courte durée : après l'arrêt de l'écoulement, l'orientation moléculaire n'est pas relaxée instantanément. Un état ordonné subsiste pendant un temps plus ou moins long qui dépend de la distribution des masses moléculaires. En particulier, les longues chaînes, de masse moléculaire plus élevée, présentent des temps de relaxation plus longs. Elles sont donc plus sensibles à l'écoulement. Le processus de germination induite peut donc se poursuivre alors même que le polymère n'est plus soumis à l'écoulement.

### 2.2.3.1. Energie libre et tenseur des contraintes

Au niveau macroscopique, la dynamique des chaînes est reflétée par le comportement rhéologique viscoélastique du polymère fondu. En l'absence d'écoulement, la distance bout-à-bout moyenne d'une chaîne<sup>1</sup> est relativement faible et il n'y a aucune orientation privilégiée. L'écoulement (en particulier le cisaillement) génère un gradient de vitesse, de sorte que les segments d'une même chaîne sont exposés à des vitesses différentes. Ceci se traduit par le changement de conformation des molécules (orientation, extension), l'accroissement de la distance bout-à-bout moyenne, et le stockage d'une certaine quantité d'énergie, qui s'ajoute à l'énergie libre de Gibbs du système. Cette quantité d'énergie additionnelle emmagasinée est appelée énergie libre élastique  $\Delta G_e$  et correspond à la modification, par rapport à l'état statique, du tenseur de conformation induite par l'écoulement [Helfand et Fredrickson 1989]. En assimilant les chaînes à des *dumbbells* hookéens<sup>2</sup>, Marrucci [Marrucci 1972] a montré que pour les solutions diluées, la variation d'énergie libre élastique était directement proportionnelle à la trace du tenseur des extra-contraintes :

$$\Delta G_e = \frac{1}{2} tr(\boldsymbol{\tau}^{VE}) \quad (2.21)$$

Marrucci a précisé que cette relation était limitée aux petites déformations et aux solutions de faible concentration. Malgré cela, elle a été assez largement utilisée dans des cas qui ne vérifiaient pas ces hypothèses, notamment pour des mélanges de polymères [Horst et Wolf 1992, 1993]. Plus tard, Chopra et al. [Chopra et al. 1999] ont proposé une version modifiée de l'équation de Marrucci (2.21), valide à la fois pour les solutions et les mélanges de polymères, quel que soit le taux de déformation :

$$\Delta G_e = \zeta N_1 \quad (2.22)$$

où  $N_1$  est la 1<sup>ère</sup> différence des contraintes normales et  $\zeta$  un coefficient dépendant du fluide et de l'écoulement. Par ailleurs, il a été établi que la déformation d'une chaîne à partir de la configuration de pelote statistique génère une 1<sup>ère</sup> différence des contraintes normales [Dealy et Wissbrun 1990]. Notons qu'en cisaillement pur, la trace du tenseur des extra-contraintes et la 1<sup>ère</sup> différence des contraintes normales sont équivalentes. Ces quantités sont donc représentatives de la variation d'énergie libre due à l'élasticité induite par le cisaillement. Récemment, Mazinani et al. [Mazinani et al. 2009] ont abouti à la même expression que Marrucci (2.21) par une nouvelle approche ne nécessitant pas de formuler les hypothèses de faible concentration et de faible taux de déformation.

### 2.2.3.2. Tenseur des contraintes et germination induite

Ces considérations, appliquées aux polymères semi-cristallins, montrent bien qu'il existe une relation directe entre l'état de contraintes viscoélastiques, représentées par la trace du tenseur  $\boldsymbol{\tau}^{VE}$  et la variation de l'énergie libre de la phase amorphe. Or, la germination est elle-même étroitement liée à l'évolution de l'énergie libre de Gibbs : à la quantité additionnelle

<sup>1</sup> Distance moyenne entre les deux extrémités d'une chaîne. Elle correspond à la norme du vecteur bout-à-bout  $\mathbf{R}$ . Le tenseur de conformation  $\mathbf{c}$  est défini par :  $\mathbf{c} = \langle \mathbf{R}\mathbf{R} \rangle = \int \mathbf{R} \otimes \mathbf{R} \psi d\mathbf{R}$ . La fonction de distribution  $\psi(\mathbf{R}, \mathbf{x}, t)$  représente la densité de probabilité de trouver le vecteur  $\mathbf{R}$  au point  $\mathbf{x}$  et au temps  $t$ . Si  $\mathbf{u}$  et  $\mathbf{v}$  sont des vecteurs, le produit dyadique  $\mathbf{P} = \mathbf{u} \otimes \mathbf{v}$  est un tenseur du second ordre dont les composantes sont  $P_{ij} = u_i v_j$

<sup>2</sup> Voir Chapitre 1, section 1.5.2.2

d'énergie libre élastique  $\Delta G_e$ , nous pouvons donc associer la fréquence de germination additionnelle induite par l'écoulement  $\dot{N}^f$ . Cette idée a notamment été exploitée par Coppola et al. [Coppola et al. 2004] puis Zheng et Kennedy [Zheng et Kennedy 2004] dans leurs modèles de cristallisation induite par l'écoulement.

La cinétique de cristallisation isotherme induite par le cisaillement d'un iPP a été caractérisée par Koscher et Fulchiron [Koscher et Fulchiron 2002]. Leur protocole expérimental est décrit au Chapitre 1, section 1.4.2.2. A partir de la formulation d'Avrami et du modèle viscoélastique intégral de Lodge, les auteurs ont établi un modèle semi-analytique exprimant de façon explicite le temps de demi-cristallisation en fonction de la température, du taux de cisaillement et de la durée du cisaillement :

$$t_{1/2} = f(T_c, \dot{\gamma}, t_s) \quad (2.23)$$

La fréquence de germination induite par le cisaillement a notamment été supposée proportionnelle à la 1<sup>ère</sup> différence des contraintes normales :

$$\dot{N}^f = CN_1 \quad (2.24)$$

Les temps de demi-cristallisation mesurés et calculés par ce modèle sont en bon accord. Cependant, sous cette forme, le modèle présente plusieurs limitations qui empêchent son utilisation pour la simulation de procédés :

- afin de pouvoir être résolu analytiquement, il nécessite les hypothèses de taux de cisaillement constant et d'isothermie ;
- le comportement viscoélastique du polymère est supposé purement linéaire ; le calcul de la première différence des contraintes normales n'est donc valide que dans la limite des petites déformations ;
- la définition de la 1<sup>ère</sup> différence des contraintes normales n'a de sens qu'en écoulement de cisaillement pur, tel que celui rencontré dans un rhéomètre rotationnel.

Afin de lever ces restrictions, nous proposons la relation suivante, plus générale que l'équation (2.24), pour connecter l'état de contraintes à la germination additionnelle :

$$\dot{N}^f = C \left[ tr(\boldsymbol{\tau}^{VE}) \right]^p \quad (2.25)$$

où  $C$  et  $p$  sont des paramètres à identifier. Il s'agit d'une relation semi-empirique : le choix de la trace de  $\boldsymbol{\tau}^{VE}$  comme variable de couplage est basé sur les considérations physiques exposées plus haut, mais l'ajustement quantitatif du modèle fait intervenir des paramètres à déterminer à partir de données expérimentales de cristallisation. Comme nous l'avons déjà souligné, en cisaillement pur, la trace du tenseur des extra-contraintes viscoélastiques et la première différence des contraintes normales sont équivalentes :

$$tr(\boldsymbol{\tau}^{VE}) \equiv N_1 \equiv \tau_{xx}^{VE} \quad (2.26)$$

De plus, nous ne ferons aucune hypothèse sur l'évolution du taux de cisaillement et de la température. Par conséquent, à la différence de celui de Koscher et Fulchiron, notre modèle ne sera pas exploitable analytiquement, mais nécessitera une résolution purement numérique.

### 2.2.4. Vitesse de croissance cristalline

Nous supposons que la vitesse de croissance cristalline dépend uniquement de la température. L'expression classique de Hoffman-Lauritzen peut être utilisée :

$$G_T(T) = G_0 \exp\left(-\frac{U^*}{R(T-T_\infty)}\right) \exp\left(-\frac{K_g}{T\Delta T}\right) \quad (2.27)$$

Les significations des paramètres sont explicitées au Chapitre 1, section 1.2.5.  $G_0$  et  $K_g$  sont à déterminer en fonction du matériau, au moyen d'expériences de cristallisation en calorimétrie différentielle à balayage (DSC) par exemple.

## 2.3. Modèle rhéologique

En toute rigueur, afin d'avoir un couplage total entre l'écoulement, les transferts thermiques et le comportement rhéologique du polymère fondu, le tenseur des extra-contraintes apparaissant dans les équations (2.3) et (2.4) devrait être celui calculé d'après un modèle viscoélastique, c'est-à-dire  $\tau^{VE}$ . Cependant, la résolution numérique du couplage total pose généralement des problèmes de temps et de stabilité du calcul (Chapitre 1, section 1.5.5).

Baaijens et Douven [Baaijens et Douven 1990] ont proposé une méthode dite « découplée », ou « indirecte » : la cinématique de l'écoulement est résolue à partir des équations de conservation en supposant un comportement Newtonien généralisé, puis le champ de vitesse obtenu est utilisé comme donnée d'entrée du modèle viscoélastique afin de calculer le tenseur des contraintes. L'hypothèse sous-jacente est que le caractère élastique du fluide n'affecte pas de manière significative la cinématique de l'écoulement.

Cette approche découplée présente un certain nombre d'avantages par rapport à un calcul viscoélastique totalement couplé [Douven et al. 1995] :

- le temps de calcul ainsi que les instabilités de la méthode numérique sont considérablement réduits ;
- la loi de comportement viscoélastique peut être aisément modifiée ou substituée sans se préoccuper des méthodes numériques nécessaires à la résolution du couplage ;
- les restrictions sur la complexité de l'écoulement sont bien moindres.

Baaijens et Douven [Baaijens et Douven 1990] ont validé la méthode pour un écoulement d'injection 2D en comparant entre eux les résultats de contraintes induites obtenus avec le calcul découplé et le calcul exact. L'accord est satisfaisant, et le gain de temps de calcul observé est supérieur à un facteur 10. Par la suite, cette approche a été mise en œuvre avec succès par Zuidema et al. [Zuidema et al. 2001] pour des écoulements de cisaillement avec cristallisation induite, ainsi que par Swartjes et al. [Swartjes et al. 2003] en écoulement d'élongation avec cristallisation induite.

La résolution par la méthode découplée semble donc bien adaptée à notre problème. Afin de la mettre en application, il nous faut choisir deux modèles de comportement rhéologique :

- une loi de comportement Newtonien généralisé pour exprimer le tenseur des contraintes visqueuses  $\tau^V$  apparaissant dans les équations d'équilibre ;

- une loi de comportement viscoélastique pour calculer le tenseur des contraintes viscoélastiques  $\tau^{VE}$  impliqué dans le modèle de germination induite par l'écoulement.

### 2.3.1. Modèle Newtonien généralisé

Pour un fluide visqueux, le tenseur des extra-contraintes s'exprime de manière directe en fonction du tenseur des taux de déformation  $\mathbf{D}$  :

$$\boldsymbol{\tau}^V = 2\eta^V \mathbf{D} \quad (2.28)$$

avec  $\eta^V$  la viscosité apparente de cisaillement, généralement dépendante des taux de déformation (effet rhéofluidifiant), de la température et du taux de cristallinité :

$$\eta^V = \Gamma(\alpha) \eta_{am}(\mathbf{D}, T) \quad (2.29)$$

$\Gamma(\alpha)$  est un facteur d'augmentation de viscosité due à la cristallisation et  $\eta_{am}$  la viscosité pour un taux de cristallinité nul. Le comportement rhéofluidifiant<sup>1</sup> peut être modélisé par la loi de Carreau-Yasuda ([Bird et al. 1987]) :

$$\eta_{am} = a_T \eta_0 \left( 1 + (\lambda_0 a_T \dot{\gamma})^a \right)^{\frac{n-1}{a}} \quad (2.30)$$

où  $\eta_0$  est la viscosité à cisaillement nul,  $\lambda_0$ ,  $n$  et  $a$  des paramètres dépendants du matériau. Le taux de cisaillement généralisé  $\dot{\gamma}$  est défini par :

$$\dot{\gamma} = \sqrt{2\mathbf{D}:\mathbf{D}} = \sqrt{2tr(\mathbf{D}\mathbf{D})} \quad (2.31)$$

L'effet de la température est pris en compte au moyen de la superposition temps-température. Le facteur de glissement  $a_T$  est supposé obéir à une loi d'Arrhenius :

$$a_T = \exp \left[ \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \quad (2.32)$$

dans laquelle  $E_a$  est une énergie d'activation,  $R$  est la constante des gaz,  $T$  la température du polymère et  $T_{ref}$  la température de référence de la courbe maîtresse.

Enfin, l'effet de la cristallisation sur la viscosité est modélisé par le facteur d'augmentation  $\Gamma$ . Il assure notamment la fermeture du couplage entre la cristallisation et l'écoulement : lorsque le taux de transformation tend vers l'unité, la viscosité augmente considérablement, ce qui entraîne une modification du profil de vitesse. En particulier, dans les simulations anisothermes, le modèle de solidification permet de représenter la couche solide se formant au contact des parois froides et la réduction consécutive de la section d'écoulement. La revue bibliographique du Chapitre 1, section 1.5.4 a montré que malgré la variété des approches, la précision quantitative de tels modèles n'était pas essentielle en raison de la difficulté des mesures nécessaires. Nous adopterons donc une relation empirique souvent utilisée [Shimizu et al. 1985] :

$$\Gamma(\alpha) = \frac{\eta^V(\alpha)}{\eta_{am}^V} = \exp(a_1 \alpha + a_2 \alpha^{a_3}) \quad (2.33)$$

$a_1$ ,  $a_2$  et  $a_3$  sont des paramètres du modèle à déterminer expérimentalement.

<sup>1</sup> Diminution de la viscosité lorsque le taux de déformation augmente

### 2.3.2. Modèle viscoélastique

Notre modèle de cinétique de cristallisation relie la germination additionnelle induite par l'écoulement à la trace du tenseur des extra-contraintes. Cette dernière représente l'énergie élastique stockée par les chaînes macromoléculaires de la phase amorphe lors du cisaillement. A la différence d'un modèle Newtonien généralisé, qui en cisaillement ne prédit aucune contrainte normale, une loi de comportement viscoélastique permet de quantifier cette élasticité.

L'écriture des lois de comportement viscoélastiques intégrales fait généralement intervenir des tenseurs de déformation adaptés à la description des grandes transformations. Nous introduisons brièvement deux de ces tenseurs dans la section suivante.

#### 2.3.2.1. Déformation d'un milieu continu

Précisons que nous adoptons ici les notations utilisées dans l'ouvrage de Larson [Larson 1988]. Considérons la transformation d'un milieu continu de la configuration initiale (ou de référence)  $(K_r)$  à la configuration à l'instant  $t$   $(K_t)$ . Lors de cette transformation, le vecteur  $d\mathbf{X}$  reliant les points matériels  $P$  et  $Q$  devient  $d\mathbf{x}$  (**figure 2.2**)

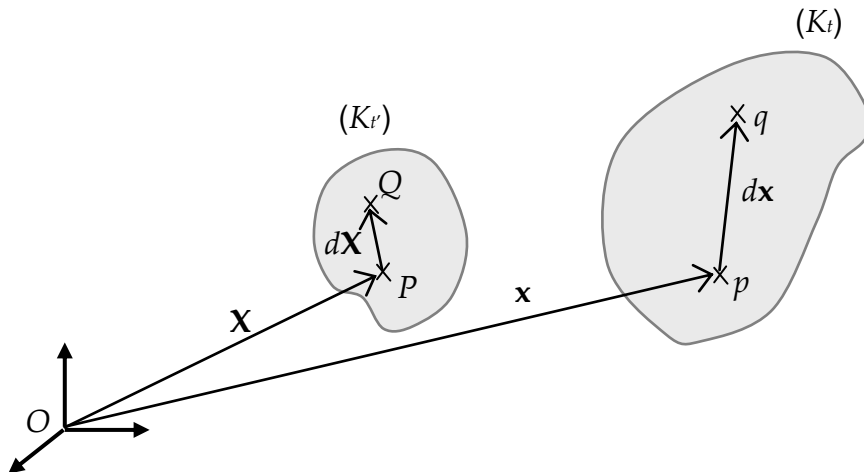


Figure 2.2 Déformation d'un milieu continu entre les instants  $t'$  et  $t$ .

Le tenseur gradient de déformation  $\mathbf{F}$  et son inverse  $\mathbf{F}^{-1}$  sont alors définis comme :

$$\mathbf{F} = \frac{d\mathbf{X}}{d\mathbf{x}} \quad (2.34)$$

$$\mathbf{F}^{-1} = \frac{d\mathbf{x}}{d\mathbf{X}} \quad (2.35)$$

Le tenseur gradient de déformation inverse décrit donc le changement cumulé d'orientation et de forme d'un petit élément matériel entre les instants  $t'$  et  $t$ . Ces tenseurs ne sont pas adaptés à l'écriture des lois de comportement car ils contiennent des informations non seulement sur l'élongation, mais aussi sur la rotation de corps rigide. Or cette dernière n'induit aucune contrainte dans le milieu continu.

A la différence des tenseurs gradients de déformation, les tenseurs de déformation permettent de décrire la déformation du milieu continu indépendamment de la rotation. Nous introduisons ici les tenseurs de déformation de Cauchy-Green  $\mathbf{C}$  et de Finger  $\mathbf{C}^{-1}$ :

$$\mathbf{C} = \mathbf{F}^T \cdot \mathbf{F} \quad (2.36)$$

$$\mathbf{C}^{-1} = (\mathbf{F}^{-1})^T \cdot \mathbf{F}^{-1} \quad (2.37)$$

Le tenseur de Finger décrit donc uniquement le changement de forme d'un petit élément matériel entre les instants  $t'$  et  $t$ .

### 2.3.2.2. Fluides simples viscoélastiques

Les lois de comportement viscoélastiques établissent une relation entre le tenseur des contraintes et l'histoire des déformations. Le cadre mathématique nécessaire a été développé par Coleman et Noll [Coleman et Noll 1961] et fait appel à la notion de fluide simple. Cette classe de fluides vérifie deux hypothèses fondamentales :

- la contrainte sur un petit élément de fluide est déterminée par l'histoire des déformations s'appliquant à cet élément et uniquement celui-ci : c'est le principe d'*action locale* ;
- l'influence d'une déformation sur la contrainte diminue à mesure que le temps s'écoule après cette déformation : c'est le principe de *mémoire évanescence*.

En outre, Coleman et Noll montrent que :

- pour des déformations suffisamment rapides, le fluide simple se comporte comme un solide élastique ;
- pour des déformations suffisamment lentes, le fluide simple se comporte comme un liquide Newtonien.

### 2.3.2.3. Equation de Lodge

Le principe de mémoire évanescence implique que plus un incrément de déformation s'est produit tôt dans le temps (instant  $t'$ ), moins sa contribution à la contrainte à l'instant  $t$  a de poids [Larson 1988]. Prenons l'exemple d'un cisaillement, et supposons que chaque incrément de déformation soit pondéré par le facteur  $\exp((t' - t)/\lambda)$ , avec  $\lambda$  le temps de relaxation. L'incrément de déformation qui se produit à l'instant  $t'$  pendant un intervalle infinitésimal  $dt'$  s'écrivant :

$$d\gamma = \dot{\gamma}(t') dt' \quad (2.38)$$

la contribution à la contrainte de cisaillement de cet incrément de déformation est alors :

$$d\tau_{xy} = G \exp\left(\frac{t' - t}{\lambda}\right) \dot{\gamma}(t') dt' \quad (2.39)$$

$G$  est ici le module de relaxation. La contrainte à l'instant  $t$  est l'intégrale de toutes les contributions infinitésimales depuis l'instant le plus lointain,  $t' = -\infty$ , jusqu'à l'instant présent  $t$  :

$$\tau_{xy}^{VE}(t) = G \int_{-\infty}^t \exp\left(\frac{t' - t}{\lambda}\right) \dot{\gamma}(t') dt' \quad (2.40)$$

L'intégration par parties de cette expression donne :



$$\tau_{xy}^{VE}(t) = G \int_{-\infty}^t \frac{1}{\lambda} \exp\left(\frac{t'-t}{\lambda}\right) \gamma(t, t') dt' \quad (2.41)$$

$\gamma(t, t')$  est la déformation totale cumulée entre les instants  $t'$  et  $t$ . La généralisation tensorielle de cette équation nécessite de remplacer  $\gamma$  par un tenseur adapté à la description des grandes déformations et, par conséquent, objectif<sup>1</sup>. Le tenseur des déformations de Finger  $\mathbf{C}^{-1}(t', t)$  satisfait à ces conditions. Le tenseur des extra-contraintes est donc donné par l'équation dite de Lodge :

$$\boldsymbol{\tau}^{VE} = G \int_{-\infty}^t \frac{1}{\lambda} \exp\left(\frac{t'-t}{\lambda}\right) \mathbf{C}^{-1}(t, t') dt' \quad (2.42)$$

L'équation (2.42) est un exemple de modèle de viscoélasticité linéaire finie, dont la formulation générale est :

$$\boldsymbol{\tau}^{VE} = \int_{-\infty}^t m(t-t') \mathbf{C}^{-1}(t, t') dt' \quad (2.43)$$

La fonction mémoire  $m(t-t')$ , définie dans le cas général comme :

$$m(t-t') = \frac{dG(t-t')}{dt'} \quad (2.44)$$

s'écrit pour le modèle de Lodge :

$$m(t-t') = \frac{G}{\lambda} \exp\left(-\frac{t-t'}{\lambda}\right) \quad (2.45)$$

Larson [Larson 1988] montre que pour une déformation très rapide, c'est-à-dire  $t \equiv t'$ , le tenseur de Finger est constant et l'équation de Lodge se réduit à :

$$\boldsymbol{\tau}^{VE} = G \mathbf{C}^{-1} \quad (2.46)$$

ce qui est la loi de comportement d'un solide élastique. Inversement, pour une déformation très lente :

$$\boldsymbol{\tau}^{VE} = G \mathbf{I} + 2G\lambda \mathbf{D} \quad (2.47)$$

A un terme isotrope près<sup>2</sup>, et compte tenu du fait que  $\eta = G\lambda$ , il s'agit de la loi de comportement d'un fluide Newtonien. Les hypothèses de la théorie des fluides simples sont donc vérifiées par l'équation de Lodge.

#### 2.3.2.4. Interprétation moléculaire de l'équation de Lodge

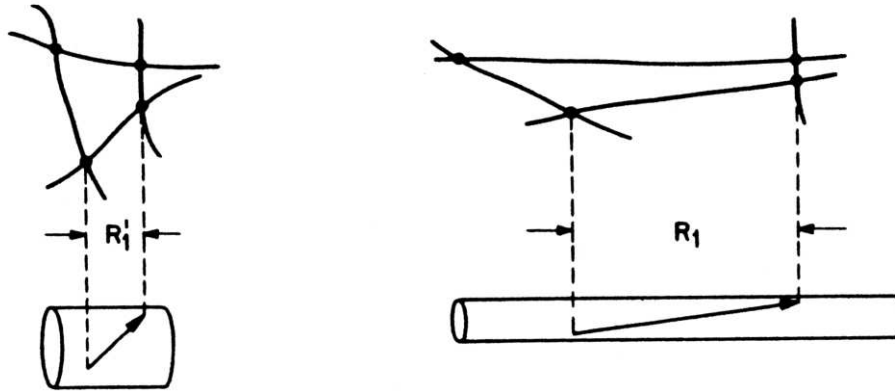
D'après Green et Tobolsky [Green et Tobolsky 1946], les chaînes constituant le polymère fondu interagissent les unes avec les autres en formant un « réseau transitoire »<sup>3</sup> de

<sup>1</sup> C'est-à-dire non affecté par les mouvements de corps rigide, translation ou rotation. Ceci est nécessaire pour que la loi de comportement respecte le principe d'indifférence matérielle : elle doit être indépendante du référentiel d'observation.

<sup>2</sup> Le terme  $G \mathbf{I}$ , isotrope, peut être supprimé de la partie déviatorique du tenseur des contraintes  $\boldsymbol{\tau}^{VE}$  et considéré comme faisant partie de la pression hydrostatique, définie à une constante près.

<sup>3</sup> Ce modèle du réseau transitoire (ou temporaire) est basé sur l'idée d'adapter la théorie de l'élasticité caoutchoutique à des polymères fondus ou en solutions concentrées. C'est pourquoi l'équation de Lodge est aussi appelée modèle RLL pour *Rubber-Like Liquid*, que l'on pourrait traduire par « analogie caoutchouc - liquide ».

contraintes topologiques d'enchevêtrement (**figure 2.3**). Un segment de chaîne n'est pas lié en permanence aux mêmes points d'interconnexion : sous l'effet du mouvement brownien, il peut ponctuellement se libérer de ses contraintes puis immédiatement être impliqué dans d'autres contraintes, de telle manière que la densité d'interconnexions reste toujours constante.



**Figure 2.3** Déformation affine d'un réseau de type caoutchoutique.  $R_1'$  et  $R_1$  sont les vecteurs bout-à-bout du segment respectivement avant et après déformation. Pour un polymère fondu ou en solution concentrée, les points de liaison chimique sont remplacés par des contraintes topologiques dues aux enchevêtrements. D'après [Larson 1988].

Les vecteurs bout-à-bout des segments de chaîne changent donc continuellement. Si le matériau ne subit pas de déformation, les vecteurs bout-à-bout suivent une distribution caractéristique de l'état d'équilibre. Si le matériau est déformé, seulement deux événements peuvent se produire au niveau d'un segment :

- les interconnexions subsistent et le segment se déforme de manière affine avec le reste du réseau ;
- les interconnexions se rompent et d'autres se reforment selon une configuration caractéristique de l'équilibre (relaxation).

Par unité de temps, la probabilité qu'un segment acquière une nouvelle configuration d'équilibre est constante, indépendante de la déformation du réseau et égale à  $1/\lambda$ .

Par conséquent, on peut montrer que la probabilité qu'un segment garde la même configuration entre l'instant  $t'$  et l'instant  $t$  (probabilité de survie), notée  $P_{t',t}$  est :

$$P_{t',t} = \exp\left(-\frac{t-t'}{\lambda}\right) \quad (2.48)$$

La contribution  $d\tau$  au tenseur des contraintes à l'instant  $t$  des segments formés entre  $t'$  et  $t' + dt'$  est égale au produit de :

- la probabilité de formation de ces segments entre  $t'$  et  $dt'$  :  $dt'/\lambda$
- leur probabilité de survie entre  $t'$  et  $t$  :  $P_{t',t}$
- la contrainte générée par un segment déformé de manière affine entre  $t'$  et  $t$  :  $GC^{-1}(t', t)$  :

$$d\boldsymbol{\tau}^{VE} = \frac{dt'}{\lambda} \exp\left(\frac{t'-t}{\lambda}\right) G\mathbf{C}^{-1}(t',t) dt' \quad (2.49)$$

La contrainte totale générée par tous les segments formés à tous les instants passés  $t'$  est donc :

$$\boldsymbol{\tau}^{VE} = G \int_{-\infty}^t \frac{1}{\lambda} \exp\left(\frac{t'-t}{\lambda}\right) \mathbf{C}^{-1}(t',t) dt' \quad (2.50)$$

L'approche de Green et Tobolsky conduit donc à une loi de comportement intégrale identique à l'équation de Lodge (2.43).

Les modèles intégraux permettent d'obtenir explicitement le tenseur des contraintes et peuvent donc être résolus au cours d'une étape distincte du calcul des autres inconnues (calcul séquentiel). Ils sont bien adaptés aux formulations analytiques. En revanche, ils sont difficiles à mettre en œuvre numériquement et nécessitent une résolution dans un référentiel Lagrangien afin d'avoir accès à l'histoire de déformation relative à un élément de fluide donné. Une formulation différentielle est alors préférée dans ce cas de figure.

### 2.3.2.5. Forme différentielle de l'équation de Lodge

Larson [Larson 1988] montre que le tenseur de Finger et le gradient des vitesses sont liés par la relation :

$$\dot{\mathbf{C}}^{-1} = \nabla \mathbf{v}^T \cdot \mathbf{C}^{-1} + \mathbf{C}^{-1} \cdot \nabla \mathbf{v} \quad (2.51)$$

En dérivant l'équation (2.50) et en utilisant (2.51) pour éliminer  $\dot{\mathbf{C}}^{-1}$ , il obtient :

$$\lambda \overset{\nabla}{\boldsymbol{\tau}}^{VE} + \boldsymbol{\tau}^{VE} = 2\eta \mathbf{D} \quad (2.52)$$

où  $\eta = G\lambda$  et  $\overset{\nabla}{\boldsymbol{\tau}}^{VE}$  est la dérivée convectée supérieure du tenseur des contraintes :

$$\overset{\nabla}{\boldsymbol{\tau}}^{VE} = \dot{\boldsymbol{\tau}}^{VE} - \nabla \mathbf{v}^T \cdot \boldsymbol{\tau}^{VE} - \boldsymbol{\tau}^{VE} \cdot \nabla \mathbf{v} \quad (2.53)$$

L'équation (2.52) est le modèle de Maxwell convecté supérieur, ou UCM (*Upper Convected Maxwell*). Elle est équivalente à l'équation intégrale de Lodge (2.50). L'utilisation d'une dérivée convectée garantit la compatibilité de la loi de comportement avec le principe d'indifférence matérielle.

Grâce à l'utilisation respective du tenseur de Finger et de la dérivée objective, les modèles de Lodge et UCM sont valides pour des grandes déformations. Ceci implique que la déformation est affine, *i.e.* à l'échelle microscopique du réseau transitoire, la déformation est la même qu'à l'échelle macroscopique de l'échantillon.

Ces modèles dits quasi-linéaires prédisent avec succès des phénomènes caractéristiques des écoulements viscoélastiques, notamment une première différence des contraintes normales positive en cisaillement et une relaxation progressive des contraintes après arrêt de l'écoulement. En revanche, quantitativement, ces phénomènes élastiques tendent à être surestimés ([Larson 1988]).

De plus, le comportement rhéofluidifiant n'est pas retranscrit. La viscosité de cisaillement à l'état stationnaire (c'est-à-dire pour une durée de cisaillement très supérieure au temps de

relaxation) peut être calculée en considérant la composante de cisaillement du tenseur de Finger :

$$C_{xy}^{-1} = \gamma = \dot{\gamma}(t-t') \quad (2.54)$$

et en effectuant l'intégration de l'équation de Lodge à partir de l'équation (2.50) :

$$\eta_{steady} \equiv \frac{\tau_{xy}^{VE}}{\dot{\gamma}} = \frac{G}{\dot{\gamma}} \int_{-\infty}^t \frac{1}{\lambda} \exp\left(-\frac{t-t'}{\lambda}\right) \dot{\gamma}(t-t') dt' = G\lambda \quad (2.55)$$

La viscosité de cisaillement est donc constante. Il en va de même pour la première différence des contraintes normales.

### 2.3.2.6. Sollicitations périodiques

La détermination des propriétés viscoélastiques linéaires peut se faire en soumettant le matériau à une sollicitation périodique. Dans le cas d'une déformation de cisaillement oscillatoire sinusoïdale d'amplitude (faible)  $\gamma_0$  et de fréquence  $\omega$  :

$$\gamma(t) = \gamma_0 \exp(i\omega t) \quad (2.56)$$

La réponse en contrainte est alors elle aussi sinusoïdale et déphasée de  $\delta$  :

$$\tau(t) = \tau_0 \exp(i\omega t + \delta) \quad (2.57)$$

La contrainte et la déformation sont reliées par l'intermédiaire du module de cisaillement complexe :

$$\tau(t) = G^*(\omega) \gamma(t) \quad (2.58)$$

avec

$$G^* = G' + iG'' \quad (2.59)$$

La partie réelle,  $G'$ , est le module de conservation. Il caractérise la partie de la réponse élastique, en phase avec la déformation. La partie imaginaire,  $G''$ , est le module de perte. Il est en quadrature de phase avec la déformation et correspond à la partie visqueuse (dissipative) de la réponse à la sollicitation.

Une viscosité complexe  $\eta^*$  est également définie :

$$\tau(t) = \eta^*(\omega) \dot{\gamma} \quad (2.60)$$

Elle est liée aux modules par la relation :

$$\eta^* = \frac{G''}{\omega} - i \frac{G'}{\omega} \quad (2.61)$$

### 2.3.2.7. Formulations multimodes

Pour les polymères réels, la dispersité des masses moléculaires implique que la relaxation se produit généralement sur plusieurs ordres de grandeur de temps. Avec un unique mode de relaxation, le comportement du matériau ne peut donc pas être décrit avec précision sur une large gamme de taux de déformation. Lodge [Lodge 1968] a montré que ceci pouvait être corrigé par l'utilisation d'un spectre de relaxation, c'est-à-dire de  $N$  modes de relaxation ( $\lambda_i$ ,  $G_i$ ) dans la fonction mémoire :

$$m(t-t') = \sum_{i=1}^N \frac{G_i}{\lambda_i} \exp\left(-\frac{t-t'}{\lambda_i}\right) \quad (2.62)$$

La généralisation multimode est également possible pour le modèle différentiel UCM. Le tenseur des contraintes totales est alors la somme des tenseurs des contraintes modales  $\tau_i^{VE}$  calculés chacun avec une équation UCM :

$$\boldsymbol{\tau}^{VE} = \sum_{i=1}^N \boldsymbol{\tau}_i^{VE} \quad (2.63)$$

$$\lambda_i \overset{\nabla}{\boldsymbol{\tau}}_i^{VE} + \boldsymbol{\tau}_i^{VE} = 2\eta_i \mathbf{D} \quad (2.64)$$

Ceci revient à calculer la contrainte dans un assemblage en parallèle de  $N$  éléments de Maxwell.

Les valeurs de  $G_i$  et  $\lambda_i$  peuvent être obtenues à partir de mesures rhéométriques du comportement viscoélastique linéaire. Des expériences de cisaillement oscillatoire de faible amplitude en balayage de fréquences donnent les courbes maîtresses des modules de conservation  $G'(\omega)$  et de perte  $G''(\omega)$ . Ces derniers sont ensuite exprimés comme des combinaisons linéaires des  $N$  modes :

$$G'(\omega) = \sum_{i=1}^N \frac{G_i \omega^2 \lambda_i^2}{1 + \omega^2 \lambda_i^2} \quad (2.65)$$

$$G''(\omega) = \sum_{i=1}^N \frac{G_i \omega \lambda_i}{1 + \omega^2 \lambda_i^2} \quad (2.66)$$

Les temps de relaxation  $\lambda_i$  sont choisis de manière à couvrir l'ensemble de la gamme de fréquences, généralement à raison de 1 à 1.5 modes par décade ([Crawford et al. 2009]). Une procédure numérique d'optimisation sous contraintes est alors utilisée afin d'identifier les paramètres qui conduisent au meilleur accord avec les données expérimentales.

### 2.3.2.8. Factorisation temps - déformation

Les grandes déformations induisent des modifications de nature différente dans la structure du réseau transitoire ([Rolon-Garrido et Wagner 2009]) : contrairement à l'hypothèse du modèle original de Lodge ([Green et Tobolsky 1946]), la fréquence de désenchevêtrement des chaînes n'est pas indépendante de l'écoulement (et plus précisément de la déformation). D'après Wagner et Meissner [Wagner et Meissner 1980], il existe deux mécanismes de relaxation indépendants :

- la relaxation viscoélastique linéaire (mécanisme explicité à la section 2.3.2.4), dépendante du temps, représentée par la fonction mémoire  $m(t-t')$ . La probabilité de survie d'un segment  $i$  de  $t'$  à  $t$  étant égale à  $\exp[-(t-t')/\lambda_i]$  ;
- la relaxation non-linéaire, correspondant au désenchevêtrement, c'est-à-dire à la disparition de points de jonction du réseau induite par la déformation. Winter ([Winter 1978]) a clarifié le mécanisme physique sous-jacent en suggérant que l'extension de certains plans du matériau sous l'effet de la déformation accroissait la distance entre les jonctions et augmentait ainsi la probabilité de leur destruction.

Sur la base de ces considérations, le tenseur des contraintes peut être écrit sous la forme suivante, issue de l'équation générale K-BKZ<sup>1</sup> :

$$\boldsymbol{\tau}^{VE} = \int_{-\infty}^t m(t-t') h(I_1, I_2) \mathbf{C}^{-1}(t, t') dt' \quad (2.67)$$

Le facteur  $h(I_1, I_2)$  est la fonction d'amortissement, dépendante de la déformation par l'intermédiaire des 1<sup>er</sup> et 2<sup>nd</sup> invariants scalaires du tenseur de Finger dans le cas général :

$$I_1 = \text{tr}(\mathbf{C}^{-1}) \quad (2.68)$$

$$I_2 = \frac{1}{2} \left[ (\text{tr} \mathbf{C}^{-1})^2 - \text{tr}(\mathbf{C}^{-1})^2 \right] \quad (2.69)$$

La fonction d'amortissement représente la probabilité qu'un segment créé à  $t'$  survive jusqu'à l'instant présent  $t$ . Elle est bornée par :

$$0 \leq h(I_1, I_2) \leq 1 \quad (2.70)$$

avec  $h(I_1, I_2) \rightarrow 0$  pour les grandes déformations, ce qui signifie que la plupart des jonctions du réseau transitoire ont été détruites, et  $h(I_1, I_2) \rightarrow 1$  pour les petites déformations, où l'équation de Lodge quasi-linéaire est retrouvée.

En écoulement de cisaillement, la séparabilité temps – déformation a été mise en évidence expérimentalement ([Einaga et al. 1971]) : les courbes de relaxation (c'est-à-dire le tracé en échelle log-log du module de relaxation  $G$  en fonction du temps) pour différents niveaux de déformation  $\gamma$  peuvent être superposées sur une même courbe maîtresse après un décalage sur l'axe des ordonnées, ce qui signifie que :

$$G(t, \gamma) = G(t) h(\gamma) \quad (2.71)$$

où  $G$  est le module de relaxation dans la limite des petites déformations (domaine linéaire). Un grand nombre de fonctions d'amortissement ont été proposées par les rhéologues (pour une revue de la littérature, voir [Rolon-Garrido et Wagner 2009]). Une des plus classiques a été donnée par Wagner [Wagner 1976], en fonction du second invariant du tenseur de Finger  $I_2$  :

$$h(I_2) = \exp(-q\sqrt{I_2 - 3}) \quad (2.72)$$

avec  $q$  un paramètre dépendant du matériau. En cisaillement,  $I_2 = \gamma^2 + 3$ , on obtient donc :

$$h(\gamma) = \exp(-q\sqrt{\gamma^2}) \quad (2.73)$$

---

<sup>1</sup> Les équations constitutives de la classe K-BKZ (Kaye - Bernstein, Kearsley et Zapas [Bernstein et al. 1963]) s'écrivent sous forme factorisable :  $\boldsymbol{\tau} = \int_{-\infty}^t m(t-t') \left[ 2 \frac{\partial u(I_1, I_2)}{\partial I_1} \mathbf{C}^{-1}(t') - 2 \frac{\partial u(I_1, I_2)}{\partial I_2} \mathbf{C}(t') \right] dt'$ , où  $u$  est une fonction potentiel factorisable, i.e.  $u(I_1, I_2, t-t') = m(t-t')u(I_1, I_2)$ , et  $\mathbf{C}^{-1}$  et  $\mathbf{C}$  respectivement les tenseurs des déformations de Finger et de Cauchy. Une simplification proposée par Wagner [Wagner 1976] consiste à supprimer le terme en  $\mathbf{C}$  et à définir la fonction d'amortissement  $h(I_1, I_2) = 2 \frac{\partial u(I_1, I_2)}{\partial I_1}$ , ce qui conduit à l'équation (2.67).

Le calcul de la viscosité de cisaillement à l'état stationnaire se fait de la même manière que pour l'équation (2.55) :

$$\eta_{steady} \equiv \frac{\tau_{xy}^{VE}}{\dot{\gamma}} = \frac{G}{\dot{\gamma}} \int_{-\infty}^t \frac{1}{\lambda} \exp\left(\frac{t'-t}{\lambda}\right) \exp\left(-q\sqrt{\gamma^2}\right) \dot{\gamma}(t-t') dt' \quad (2.74)$$

après intégration par parties :

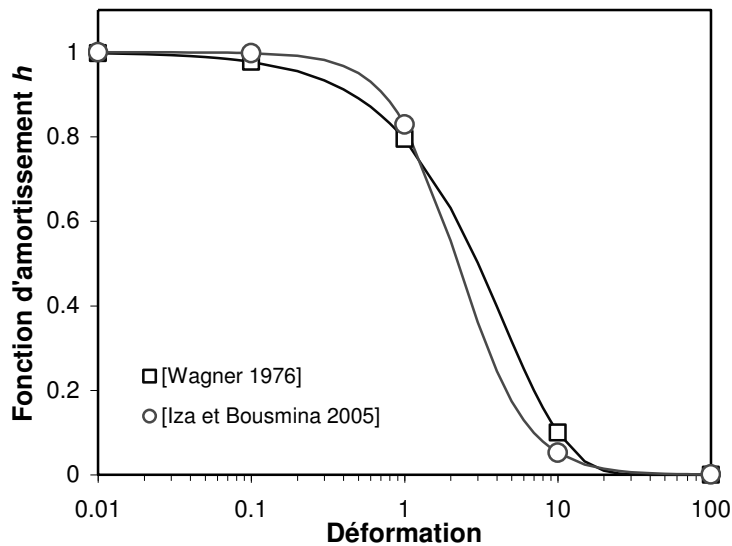
$$\eta_{steady} = \frac{G\lambda}{(1+q\lambda\dot{\gamma})^2} \quad (2.75)$$

La valeur obtenue est dépendante du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  : l'effet rhéo-fluidifiant est bien pris en compte par ce modèle non-linéaire.

Citons également une forme développée récemment par Iza et Bousmina ([Iza et Bousmina 2005]), basée sur la théorie FBN (*Force Balanced Network*), une variante des théories des réseaux classiques. Elle a la particularité de ne faire intervenir aucun paramètre ajustable dépendant du matériau :

$$h(\gamma) = \frac{6}{4 + \gamma^2 + \sqrt{4 + \gamma^2}} \quad (2.76)$$

Ce modèle a été validé pour différents polymères de répartitions de masse moléculaires variées, aussi bien larges qu'étroites. La plupart des fonctions d'amortissement sont très proches les unes des autres, et le choix n'affecte pas de manière radicale le comportement rhéologique (**figure 2.4**).



**Figure 2.4** Comparaison des fonctions d'amortissement proposées par [Wagner 1976] (avec  $q = 0.23$ , valeur identifiée pour un polypropylène à 200 °C) et [Iza et Bousmina 2005].

## 2.4. Conclusions

Dans ce chapitre, la formulation d'un modèle couplé décrivant la cristallisation d'un polymère soumis à un écoulement et à des transferts de chaleur a été introduite. La **figure 2.5** récapitule les équations ainsi que les différents couplages impliqués. La cinétique de

cristallisation est affectée à la fois par les effets thermiques et induits par l'écoulement, ce qui est pris en compte sous la forme de deux densités de germination distinctes. La germination induite par l'écoulement a été reliée à la trace du tenseur des contraintes viscoélastiques par une relation simple contenant deux paramètres à déterminer expérimentalement. La relation que nous proposons est basée sur le lien souvent mis en évidence par les rhéologues entre le tenseur des contraintes et la variation d'énergie libre. La formulation de Schneider permet ensuite de calculer les taux de cristallinité induits par la thermique et l'écoulement.

Suivant l'exemple de plusieurs études issues de la littérature, nous avons opté pour une approche dite découplée : le champ de vitesse est calculé en supposant un comportement Newtonien généralisé, puis le tenseur des contraintes est obtenu à partir du champ de vitesses en appliquant une loi constitutive viscoélastique. Ceci facilite grandement la résolution numérique du système d'équations sans affecter de manière significative la précision du modèle.

Dans l'étude de Koscher et Fulchiron [Koscher et Fulchiron 2002], le comportement du polymère est supposé viscoélastique linéaire et une équation intégrale de Lodge multimode est utilisée. La validité de cette approche en grandes déformations peut donc être discutée en ce qui concerne le calcul de la 1<sup>ère</sup> différence des contraintes normales, vraisemblablement surestimée. Nous proposons d'inclure la prise en compte de la non-linéarité de façon simple, en combinant la loi de comportement UCM (Maxwell convecté supérieur), équivalent différentiel de l'équation de Lodge, à une fonction d'amortissement dépendante de la déformation.

Dans le Chapitre 3, nous mettrons en application le modèle décrit au cas de la cristallisation d'un polypropylène isotactique soumis à un écoulement de cisaillement et à des conditions anisothermes. Nous ré-utiliserons notamment les données issues des caractérisations rhéologique, thermophysique, et de cinétique de cristallisation réalisées par Koscher et Fulchiron pour ce même polymère.



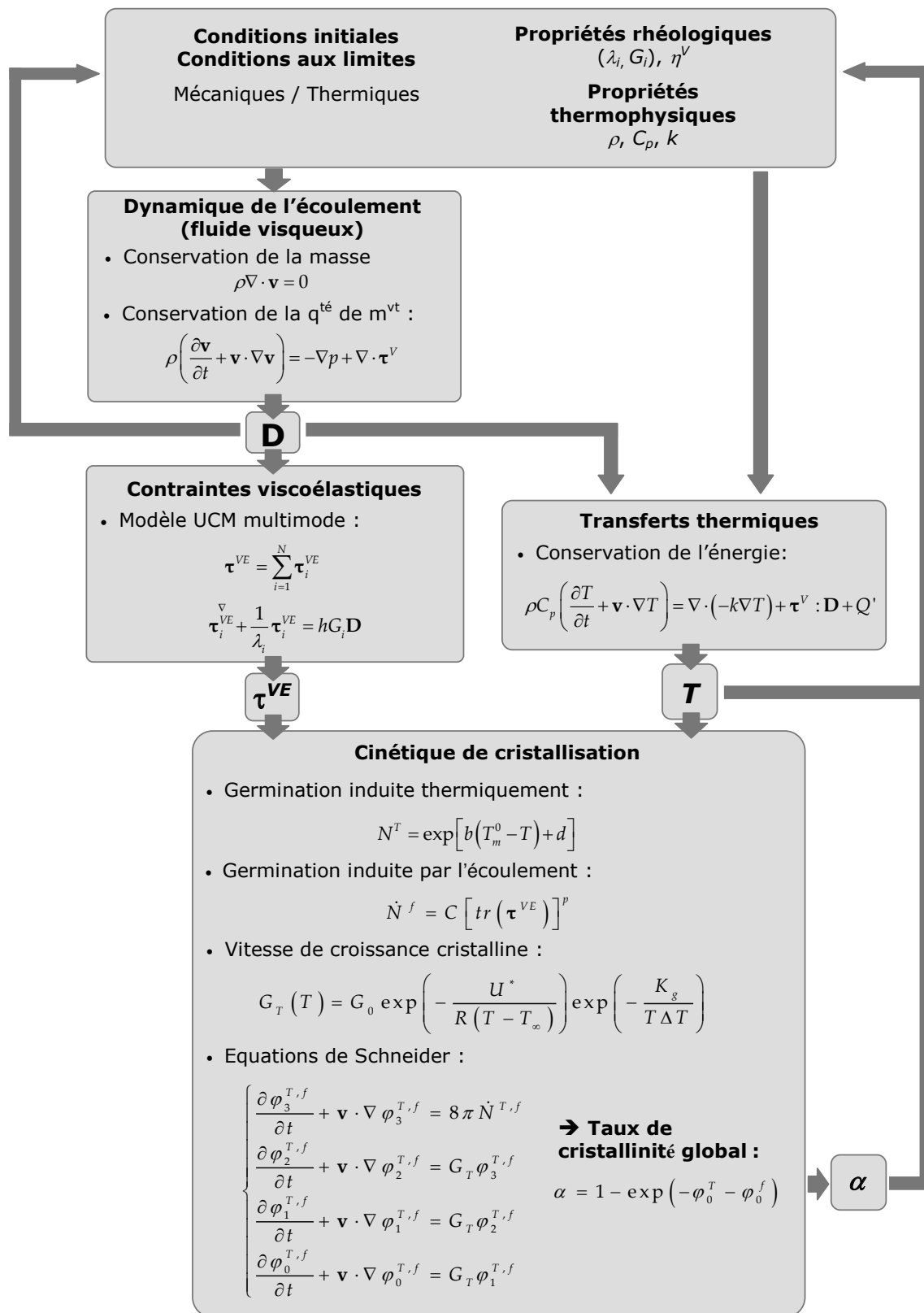


Figure 2.5 Organigramme récapitulatif du modèle développé dans le Chapitre 2

# Chapitre 3

## Application à la cristallisation d'un polypropylène isotactique

---

<b>3.1. Configuration de l'écoulement</b> .....	<b>79</b>
3.1.1. Configuration géométrique.....	79
3.1.2. Equations simplifiées du modèle.....	81
3.1.2.1. Conservation de la masse.....	81
3.1.2.2. Conservation de la quantité de mouvement.....	81
3.1.2.3. Contraintes viscoélastiques.....	82
3.1.2.4. Equation de l'énergie.....	83
3.1.2.5. Cinétique de cristallisation.....	83
3.1.3. Résolution numérique.....	83
<b>3.2. Caractéristiques du matériau</b> .....	<b>84</b>
3.2.1. Propriétés thermophysiques.....	84
3.2.1.1. Chaleur spécifique.....	84
3.2.1.2. Conductivité thermique.....	84
3.2.1.3. Volume spécifique.....	85
3.2.2. Propriétés rhéologiques.....	87
3.2.2.1. Modèle viscoélastique.....	87
3.2.2.2. Modèle Newtonien généralisé.....	89
3.2.3. Cinétique de cristallisation.....	92
3.2.3.1. Paramètres des modèles de germination thermique et de croissance cristalline.....	92
3.2.3.2. Paramètres du modèle de germination induite par l'écoulement.....	93
<b>3.3. Résultats de simulations</b> .....	<b>94</b>
3.3.1. Cristallisation isotherme.....	94
3.3.1.1. Temps de demi-cristallisation.....	94
3.3.1.2. Relation contrainte – germination : comportement viscoélastique non-linéaire.....	96
3.3.1.3. Relation contrainte – germination : comportement viscoélastique linéaire.....	97
3.3.1.4. Influence des paramètres de cisaillement : taux et durée.....	100
3.3.1.5. Cristallisations à déformation constante.....	104
3.3.2. Cristallisation à vitesse de refroidissement constante.....	106
3.3.3. Cristallisation anisotherme.....	109
3.3.3.1. Configuration étudiée.....	109
3.3.3.2. Profils de viscosité et de vitesse pendant le cisaillement.....	110
3.3.3.3. Evolution de la contrainte viscoélastique et de la germination induite.....	112
3.3.3.4. Evolution de la température et des différentes fractions cristallines.....	114
3.3.3.5. Microstructure cristalline finale : influence du taux de cisaillement.....	114
<b>3.4. Conclusion : mise en relation avec le procédé industriel</b> .....	<b>120</b>

---



## Chapitre 3

# Application à la cristallisation d'un polypropylène isotactique

*Il passait les nuits et les jours  
A compter, calculer, supputer sans relâche,  
Calculant, supputant, comptant comme à la tâche  
Car il trouvait toujours du mécompte à son fait.*

JEAN DE LA FONTAINE,  
*Fables, XII, 3. Du Thésauriseur et du Singe*

Ce chapitre est consacré à l'application du modèle développé au Chapitre 2 à la simulation numérique de la cristallisation d'un polypropylène isotactique soumis à un écoulement de cisaillement.

Dans un premier temps, nous décrirons la configuration de l'écoulement et nous développerons et simplifierons les équations du modèle dans cette configuration. Les caractéristiques du matériau seront ensuite présentées : propriétés thermophysiques, rhéologiques, et cinétique de cristallisation. Nous expliciterons alors les conditions aux limites mécaniques et thermiques utilisées pour les cas d'études suivants :

- cristallisation isotherme ;
- cristallisation à température homogène et vitesse de refroidissement constante ;
- cristallisation anisotherme.

Enfin, les résultats des simulations pour chacun de ces cas d'études seront analysés et discutés : contrainte viscoélastique, germination induite, répartition des types de cristallites et microstructure obtenue (densité et tailles moyennes de cristallites).

## 3.1. Configuration de l'écoulement

### 3.1.1. Configuration géométrique

La configuration étudiée est celle d'un écoulement de cisaillement simple entre deux plaques, ou écoulement de Couette. L'intérêt de cette configuration est multiple :

- le champ de vitesse ne comporte qu'une seule composante, ce qui permet une simplification importante des équations (modèle unidimensionnel) : elle est donc bien adaptée à une première mise en œuvre et à une validation de notre modèle ;

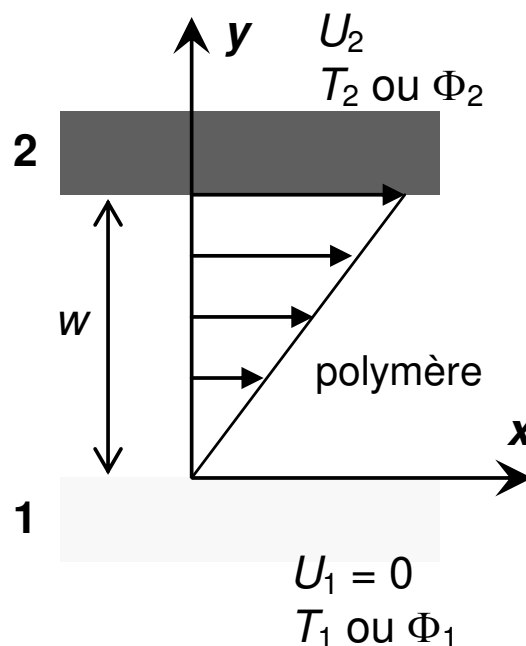
- l'écoulement est établi et sa longueur est virtuellement infinie : à tout instant, toutes les particules fluides situées à une même cote  $y$  ont subi la même histoire thermomécanique quelle que soit la durée du cisaillement, et aucune particule n'entre ou ne sort de l'écoulement. En particulier, tout se passe comme si la totalité du volume cristallin formé demeurait dans le domaine de calcul jusqu'à la fin de la simulation. Ainsi, cette configuration se prête bien à une étude paramétrique des effets de la thermique et des contraintes sur l'évolution de la cristallisation ;
- elle est représentative de l'écoulement qui se produit dans un rhéomètre rotationnel ; elle permettra notamment l'identification des paramètres de notre modèle de germination induite par l'écoulement en utilisant les résultats des expériences de [Koscher et Fulchiron 2002].

L'écoulement est supposé incompressible. Le polymère est confiné entre deux plaques planes parallèles distantes d'un interstice constant  $w$  (**figure 3.1**). La plaque inférieure (n° 1) est fixe (vitesse  $U_1 = 0$ ), la plaque supérieure (n°2) est animée d'une vitesse  $U_2$  pendant la durée d'application du cisaillement  $t_s$  :

$$0 < t < t_s : U_2 = w\dot{\gamma}_N \quad (3.1)$$

$$t \geq t_s : U_2 = 0 \quad (3.2)$$

$\dot{\gamma}_N$  est le taux de cisaillement nominal, c'est-à-dire le taux de cisaillement moyenné sur la largeur de l'écoulement. Si un profil de vitesse non linéaire s'établit (en raison d'un gradient de viscosité), le taux de cisaillement local sera différent du taux de cisaillement nominal.



**Figure 3.1** Géométrie et conditions aux limites de l'écoulement de Couette étudié

Les conditions aux limites thermiques peuvent être soit des températures imposées ( $T_1$ ,  $T_2$ ), soit des densités de flux imposées ( $\Phi_1$ ,  $\Phi_2$ ), soit des conditions d'échange convectif :

$$\Phi_{1,2} = -h_{1,2}(T_{\text{inf}} - T_{1,2}) \quad (3.3)$$

avec  $h_{1,2}$  les coefficients d'échange,  $T_{\text{inf}}$  une température extérieure connue et  $T_{1,2}$  les températures aux frontières.

### 3.1.2. Equations simplifiées du modèle

Dans cette section, nous appliquons les équations générales développées au Chapitre 2 à la configuration d'écoulement de Couette. Pour chaque équation, nous écrivons d'abord la formulation générale 2D, puis nous introduisons les simplifications découlant de la géométrie de l'écoulement. Les formulations finalement implémentées dans le code numérique sont celles figurant dans les cadres grisés.

Le vecteur vitesse  $\mathbf{v}$  ne comporte qu'une seule composante  $u(y)$  selon  $x$ , qui ne dépend que de la cote  $y$ . Ceci implique également que toutes les dérivées spatiales dans la direction  $x$  sont nulles :

$$v = 0 \quad (3.4)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} = 0 \quad (3.5)$$

#### 3.1.2.1. Conservation de la masse

L'équation générale 2D s'écrit :

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0 \quad (3.6)$$

Compte tenu des équations (3.4) et (3.5), l'équation (3.6) est automatiquement satisfaite.

#### 3.1.2.2. Conservation de la quantité de mouvement

Projetée sur les directions  $x$  et  $y$ , l'équation générale 2D s'écrit :

$$\rho \left( \frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} \right) = -\frac{\partial p}{\partial x} + \left( \frac{\partial \tau_{xx}^V}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}^V}{\partial y} \right) \quad (3.7)$$

$$\rho \left( \frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} \right) = -\frac{\partial p}{\partial y} + \left( \frac{\partial \tau_{xy}^V}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yy}^V}{\partial y} \right) \quad (3.8)$$

En appliquant les simplifications (3.4) et (3.5) :

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial \tau_{yx}^V}{\partial y} \quad (3.9)$$

$$0 = -\frac{\partial p}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{yy}^V}{\partial y} \quad (3.10)$$

Pour un comportement Newtonien généralisé, les contraintes visqueuses sont exprimées par :

$$\tau_{xx}^V = 2\eta^V \frac{\partial u}{\partial x} = 0 \quad (3.11)$$

$$\tau_{yx}^V = \eta^V \left( \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) = \eta^V \frac{\partial u}{\partial y} \quad (3.12)$$

$$\tau_{yy}^V = 2\eta^V \frac{\partial v}{\partial y} = 0 \quad (3.13)$$

Les équations de conservation de la quantité de mouvement s'écrivent donc finalement :

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial y} \left( \eta^V \frac{\partial u}{\partial y} \right) \quad (3.14)$$

$$\frac{\partial p}{\partial y} = 0 \quad (3.15)$$

L'équation (3.15) conduit simplement à  $p = \text{cte}$ .

### 3.1.2.3. Contraintes viscoélastiques

Le modèle de Maxwell convecté supérieur (UCM) multimode s'écrit, en 2D, pour chaque composante modale du tenseur des extra-contraintes  $\tau^{VE}$  :

$$\begin{aligned} \frac{\partial (\tau_{xx}^{VE})_i}{\partial t} + u \frac{\partial (\tau_{xx}^{VE})_i}{\partial x} + v \frac{\partial (\tau_{xx}^{VE})_i}{\partial y} - 2(\tau_{xx}^{VE})_i \frac{\partial u}{\partial x} - 2(\tau_{yx}^{VE})_i \frac{\partial u}{\partial y} \\ + \frac{1}{\lambda_i} (\tau_{xx}^{VE})_i = 2 \frac{h\eta_i}{\lambda_i} \frac{\partial u}{\partial x} \end{aligned} \quad (3.16)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial (\tau_{xy}^{VE})_i}{\partial t} + u \frac{\partial (\tau_{xy}^{VE})_i}{\partial x} + v \frac{\partial (\tau_{xy}^{VE})_i}{\partial y} - (\tau_{xx}^{VE})_i \frac{\partial v}{\partial x} - (\tau_{yy}^{VE})_i \frac{\partial u}{\partial y} - (\tau_{xy}^{VE})_i \left( \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} \right) \\ + \frac{1}{\lambda_i} (\tau_{xy}^{VE})_i = \frac{h\eta_i}{\lambda_i} \left( \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \end{aligned} \quad (3.17)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial (\tau_{yy}^{VE})_i}{\partial t} + u \frac{\partial (\tau_{yy}^{VE})_i}{\partial x} + v \frac{\partial (\tau_{yy}^{VE})_i}{\partial y} - 2(\tau_{xy}^{VE})_i \frac{\partial u}{\partial x} - 2(\tau_{yy}^{VE})_i \frac{\partial v}{\partial y} \\ + \frac{1}{\lambda_i} (\tau_{yy}^{VE})_i = 2 \frac{h\eta_i}{\lambda_i} \frac{\partial v}{\partial y} \end{aligned} \quad (3.18)$$

Ces équations se simplifient comme suit :

$$\frac{\partial (\tau_{xx}^{VE})_i}{\partial t} - 2(\tau_{yx}^{VE})_i \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{1}{\lambda_i} (\tau_{xx}^{VE})_i = 0 \quad (3.19)$$

$$\frac{\partial (\tau_{xy}^{VE})_i}{\partial t} - (\tau_{yy}^{VE})_i \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{1}{\lambda_i} (\tau_{xy}^{VE})_i = \frac{h\eta_i}{\lambda_i} \frac{\partial u}{\partial y} \quad (3.20)$$

$$\frac{\partial (\tau_{yy}^{VE})_i}{\partial t} + \frac{1}{\lambda_i} (\tau_{yy}^{VE})_i = 0 \quad (3.21)$$

Or, la résolution de (3.21) conduit à  $(\tau_{yy}^{VE})_i = 0$ , d'où la formulation finale du système permettant le calcul du tenseur des extra-contraintes viscoélastiques pour chaque mode :

$$\frac{\partial(\tau_{xx}^{VE})_i}{\partial t} = -\frac{1}{\lambda_i}(\tau_{xx}^{VE}) + 2(\tau_{yx}^{VE})_i \frac{\partial u}{\partial y} \quad (3.22)$$

$$\frac{\partial(\tau_{xy}^{VE})_i}{\partial t} = -\frac{1}{\lambda_i}(\tau_{xy}^{VE}) + \frac{h\eta_i}{\lambda_i} \frac{\partial u}{\partial y} \quad (3.23)$$

Si  $N_{\text{modes}}$  est le nombre de modes de relaxation décrivant le comportement du polymère et  $N_{\text{nœuds}}$  le nombre de nœuds du maillage, le calcul des contraintes viscoélastiques nécessitera la résolution de  $2 \times N_{\text{modes}} \times N_{\text{nœuds}}$  équations.

#### 3.1.2.4. Equation de l'énergie

Compte tenu de l'annulation des termes convectifs et en supposant un comportement Newtonien généralisé, l'équation de conservation de l'énergie simplifiée s'écrit :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{1}{\rho C_p} \frac{\partial}{\partial y} \left( -k \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\eta}{\rho C_p} \left( \frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 + \frac{1}{C_p} \Delta H_c \frac{\partial \alpha}{\partial t} \quad (3.24)$$

#### 3.1.2.5. Cinétique de cristallisation

De même, les termes convectifs s'annulent dans les deux systèmes d'équations de Schneider :

$$\frac{\partial \phi_3^{T,f}}{\partial t} = 8\pi \dot{N}^{T,f} \quad (3.25)$$

$$\frac{\partial \phi_2^{T,f}}{\partial t} = G_T \phi_3^{T,f} \quad (3.26)$$

$$\frac{\partial \phi_1^{T,f}}{\partial t} = G_T \phi_2^{T,f} \quad (3.27)$$

$$\frac{\partial \phi_0^{T,f}}{\partial t} = G_T \phi_1^{T,f} \quad (3.28)$$

Les autres équations du modèle ne font pas intervenir explicitement de variables spatiales, elles restent donc inchangées.

### 3.1.3. Résolution numérique

La discrétisation spatiale du système formé par les équations différentielles (3.14), (3.22), (3.23), (3.24), (2.10), (3.26), (3.27) et (3.28) est effectuée sur un maillage 1D régulier selon la méthode des différences finies. Toutes les équations différentielles nodales sont alors assemblées en un système unique :

$$\frac{d\mathbf{Y}}{dt} = f(t, \mathbf{Y}) \quad (3.29)$$

où  $\mathbf{Y}$  est le vecteur contenant les inconnues aux nœuds  $j$  du maillage :

$$\mathbf{Y} = \left\{ u_j, T_j, [(\tau_{xx}^{VE})_i]_j, [(\tau_{xy}^{VE})_i]_j, (\phi_k^{T,f})_j \right\} \quad (3.30)$$

et  $f$  la fonction contenant les seconds membres des équations différentielles. Le système matriciel est résolu en utilisant le solveur « ode15s » du logiciel MATLAB, bien adapté aux



systèmes dits « raides » dont l'évolution temporelle comporte des phases brusques. C'est notamment le cas des équations de cinétique de cristallisation.

## 3.2. Caractéristiques du matériau

Le polymère étudié est un polypropylène isotactique *iPP Eltex HV 252*, du fabricant Solvay. Ce matériau a été utilisé dans un certain nombre d'études aussi bien expérimentales que numériques ([Delaunay et al. 2000a, 2000b, Fulchiron et al. 2001, Koscher et Fulchiron 2002, Zheng et Kennedy 2004, Le Goff et al. 2005]). Un jeu de paramètres relativement complet est par conséquent disponible dans ces publications.

Dans la présente étude, nous rassemblons et réutilisons les données issues de ces références. Seuls les paramètres du modèle de germination induite par l'écoulement ainsi que ceux du modèle de comportement Newtonien généralisé seront identifiés à partir des données expérimentales figurant dans ces mêmes publications.

La masse moléculaire moyenne en poids du polymère étudié est  $M_w = 180.8 \times 10^3 \text{ g.mol}^{-1}$ , et son indice de polydispersité  $I = M_w/M_n = 7.3$  (avec  $M_n$  la masse moléculaire moyenne en nombre) [Koscher et Fulchiron 2002].

### 3.2.1. Propriétés thermophysiques

Pour les polymères semi-cristallins, les propriétés volumiques peuvent être modélisées par une simple loi des mélanges entre les propriétés de la phase amorphe et celles de la phase semi-cristalline<sup>1</sup>. Le coefficient de pondération de ces lois de mélanges est alors le taux de cristallinité relative  $\alpha$ . Par conséquent, au cours du refroidissement, la transition des propriétés d'une phase à l'autre dépend de la cinétique de cristallisation.

#### 3.2.1.1. Chaleur spécifique

La chaleur spécifique a été caractérisée en DSC par Delaunay et al. [Delaunay et al. 2000a] :

$$C_p(T, \alpha) = \alpha C_{p_{sc}}(T) + (1 - \alpha) C_{p_a}(T) \quad (3.31)$$

Les chaleurs spécifiques respectives de la phase semi-cristalline  $C_{p_{sc}}$  et de la phase amorphe  $C_{p_a}$  sont décrites par des fonctions linéaires de la température (**figure 3.2**) :

$$C_{p_a}(T) = c_1 T + c_2 \quad (3.32)$$

$$C_{p_{sc}}(T) = c_3 T + c_4 \quad (3.33)$$

avec  $T$  en °C et  $C_p$  en  $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

#### 3.2.1.2. Conductivité thermique

A la différence de la chaleur spécifique, la conductivité thermique n'est pas une grandeur additive. Néanmoins, par comparaison avec des modèles plus complexes développés pour les composites, Le Goff et al. [Le Goff et al. 2005] ont montré que le faible contraste entre la

<sup>1</sup> On parle ici de phase semi-cristalline car les propriétés mesurées sont celles du polymère ayant cristallisé au maximum de sa capacité (c'est-à-dire  $\alpha = 1$  et  $X = X_\infty$ ). La phase semi-cristalline contient donc toujours une fraction amorphe égale à  $1 - X_\infty$ .

conductivité thermique de la phase amorphe  $k_{th a}$  et celle de la phase semi-cristalline  $k_{th sc}$  permettait, en première approximation, l'utilisation de la loi de mélange:

$$k_{th}(T, \alpha) = \alpha k_{th sc}(T) + (1 - \alpha) k_{th a}(T) \quad (3.34)$$

Delaunay et al. [Delaunay et al. 2000a] ont mesuré les conductivités thermiques de chaque phase au moyen de plusieurs méthodes expérimentales. Ils en ont déduit des relations linéaires en température (**figure 3.3**):

$$k_{th a}(T) = c_5 T + c_6 \quad (3.35)$$

$$k_{th sc}(T) = c_7 T + c_8 \quad (3.36)$$

avec  $T$  en °C et  $k_{th}$  en  $W.m^{-1}.K^{-1}$ .

### 3.2.1.3. Volume spécifique

Le volume spécifique est exprimé, lui aussi, par une loi de mélange entre le volume spécifique du cristal pur  $V_c$  et celui de la phase amorphe  $V_a$ . Le coefficient de pondération est alors la cristallinité absolue  $X = \alpha X_\infty$ :

$$V(T, P, \alpha) = \alpha X_\infty V_c(T, P) + (1 - \alpha X_\infty) V_a(T, P) \quad (3.37)$$

Le volume spécifique de l'iPP étudié a été mesuré par Fulchiron et al. [Fulchiron et al. 2001] par une technique de dilatométrie en mode refroidissement isobare. Une relation linéaire en température et en pression est proposée pour décrire le volume spécifique cristallin :

$$V_c(T, P) = c_9 + c_{10} T + c_{11} P \quad (3.38)$$

où  $P$  est la pression absolue.

Le volume spécifique de la phase amorphe est modélisé par l'équation de Tait :

$$V_a(T, P) = V_0(T) \left[ 1 - C_{Tait} \ln \left( 1 + \frac{P}{B(T)} \right) \right] \quad (3.39)$$

$C_{Tait}$  est une constante universelle,  $V_0$  est le volume spécifique amorphe à pression nulle et  $B$  est un coefficient thermodépendant représentant la sensibilité du volume spécifique à la pression :

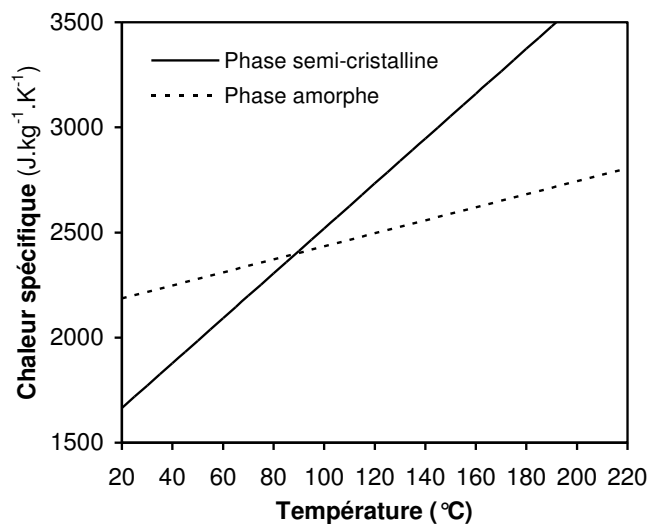
$$V_0(T) = c_{12} \exp(c_{13} T) \quad (3.40)$$

$$B(T) = c_{14} \exp(c_{15} T) \quad (3.41)$$

Dans les équations (3.37) à (3.41), les volumes spécifiques sont en  $kg.m^{-3}$ , la température en °C, et la pression en MPa. Les évolutions de  $V_c$  et  $V_a$  en fonction de la température sont représentées, à la pression atmosphérique, sur la **figure 3.4**. Les valeurs des paramètres apparaissant dans les lois de propriétés thermophysiques sont données dans le **tableau 3.1**.

Symbole	Définition	Eq(s).	Unité	Valeur
$c_1$	Paramètre du modèle de chaleur spécifique	(3.32)	J.kg.K <sup>-2</sup>	2124
$c_2$	Paramètre du modèle de chaleur spécifique	(3.32)	J.kg.K <sup>-1</sup>	3.10
$c_3$	Paramètre du modèle de chaleur spécifique	(3.33)	J.kg.K <sup>-2</sup>	1451
$c_4$	Paramètre du modèle de chaleur spécifique	(3.33)	J.kg.K <sup>-1</sup>	10.68
$c_5$	Paramètre du modèle de conductivité thermique	(3.35)	W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-2</sup>	$-6.25 \times 10^{-5}$
$c_6$	Paramètre du modèle de conductivité thermique	(3.35)	W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	0.189
$c_7$	Paramètre du modèle de conductivité thermique	(3.36)	W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-2</sup>	$-4.96 \times 10^{-4}$
$c_8$	Paramètre du modèle de conductivité thermique	(3.36)	W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	0.31
$X_\infty$	Taux final de cristallinité absolue	(3.37)	...	0.7
$C_{Tait}$	Constante universelle du modèle de Tait	(3.39)	...	0.0894
$c_9$	Paramètre du modèle de volume spécifique cristallin	(3.38)	m <sup>3</sup> .kg <sup>-1</sup>	$1.063 \times 10^{-3}$
$c_{10}$	Paramètre du modèle de volume spécifique cristallin	(3.38)	m <sup>3</sup> .kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	$2.071 \times 10^{-7}$
$c_{11}$	Paramètre du modèle de volume spécifique cristallin	(3.38)	m <sup>3</sup> .kg <sup>-1</sup> .Pa <sup>-1</sup>	$-1.901 \times 10^{-7}$
$c_{12}$	Paramètre du modèle de volume spécifique amorphe	(3.40)	m <sup>3</sup> .kg <sup>-1</sup>	$1.155 \times 10^{-3}$
$c_{13}$	Paramètre du modèle de volume spécifique amorphe	(3.40)	K <sup>-1</sup>	$6.74 \times 10^{-4}$
$c_{14}$	Paramètre du modèle de volume spécifique amorphe	(3.41)	Pa	148.69
$c_{15}$	Paramètre du modèle de volume spécifique amorphe	(3.41)	K <sup>-1</sup>	$-4.377 \times 10^{-3}$
$\Delta H_c$	Chaleur latente de cristallisation	(3.24)	J.kg <sup>-1</sup>	$50 \times 10^3$

**Tableau 3.1** Paramètres des modèles de propriétés thermophysiques pour l'iPP étudié



**Figure 3.2** Modèle de chaleur spécifique de l'iPP : phases amorphe et semi-cristalline

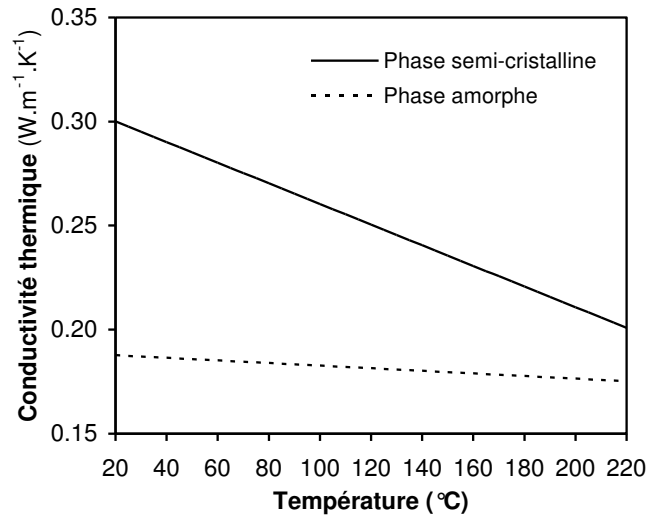


Figure 3.3 Modèle de conductivité thermique de l'iPP : phases amorphe et semi-cristalline

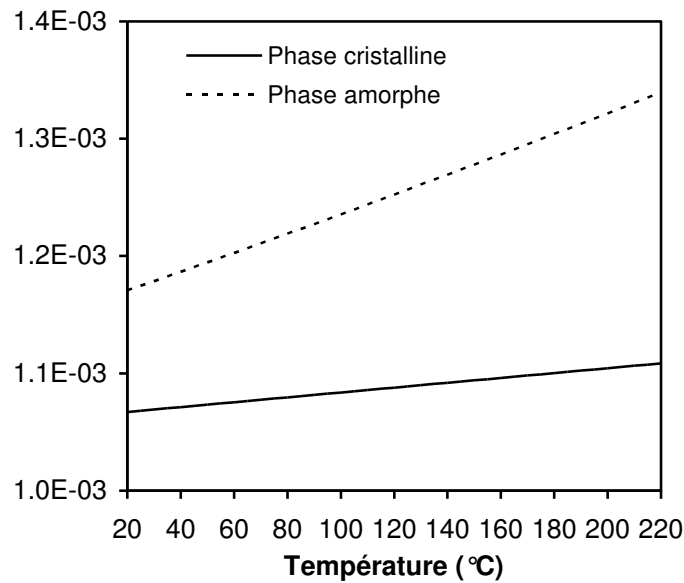
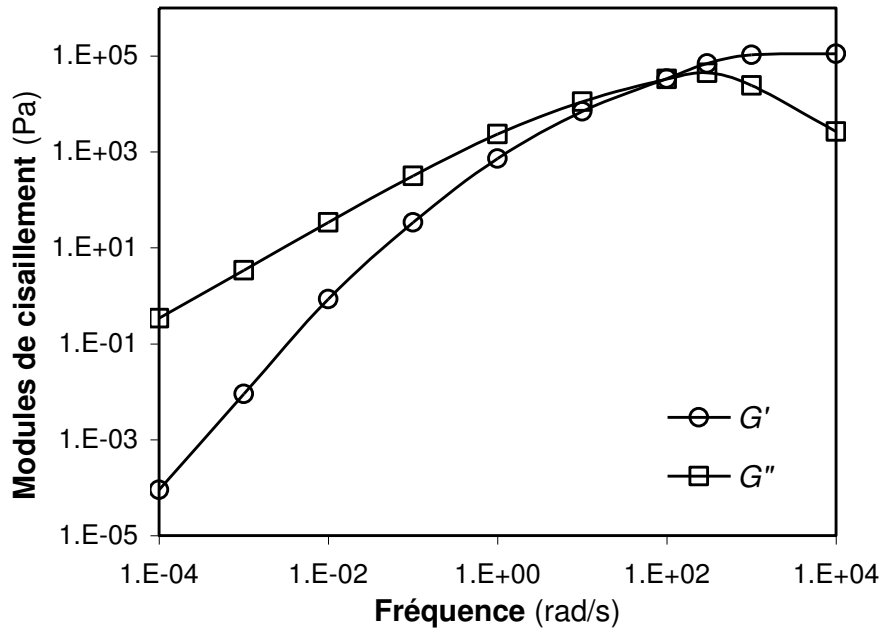


Figure 3.4 Modèle de volume spécifique de l'iPP à pression atmosphérique

## 3.2.2. Propriétés rhéologiques

### 3.2.2.1. Modèle viscoélastique

Le comportement viscoélastique linéaire du polymère a été caractérisé par Koscher et Fulchiron [Koscher et Fulchiron 2002] sous forme d'un spectre de relaxation à 8 modes. Pour cela, des expériences de rhéométrie rotationnelle oscillatoire (balayage de fréquence) en configuration cône - plan ont été effectuées. A partir de mesures à plusieurs températures, une courbe maîtresse décrivant l'évolution des modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  en fonction de la fréquence d'oscillation a été construite (figure 3.5) pour la température de référence  $203^{\circ}\text{C}$ .



**Figure 3.5** Courbes maîtresses à 203 °C des modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  en fonction de la fréquence, obtenues par des expériences de cisaillement en balayage de fréquence par [Koscher et Fulchiron 2002]

Après avoir choisi 8 temps de relaxation  $\lambda_i$ , les contributions  $G_i$  de chaque mode (**tableau 3.2**) ont été identifiées en minimisant la fonction objectif :

$$\sum_{j=1}^M \left[ \left( \frac{G'(\omega_j)}{G'_j} - 1 \right)^2 + \left( \frac{G''(\omega_j)}{G''_j} - 1 \right)^2 \right] \quad (3.42)$$

avec  $M$  le nombre de points de la courbe maîtresse expérimentale, et :

$$G'(\omega) = \sum_{i=1}^N \frac{G_i \omega^2 \lambda_i^2}{1 + \omega^2 \lambda_i^2} \quad (3.43)$$

$$G''(\omega) = \sum_{i=1}^N \frac{G_i \omega \lambda_i}{1 + \omega^2 \lambda_i^2} \quad (3.44)$$

La fonction d'amortissement introduite pour la prise en compte du comportement viscoélastique non-linéaire (équation (2.73)) contient un paramètre  $q$  dépendant du matériau. Pour un polypropylène à 200 °C, Mackley et al. [Mackley et al. 1994] ont obtenu la valeur  $q = 0.23$ . Nous avons souligné au Chapitre 2 que la variabilité de la fonction d'amortissement d'un polymère à l'autre était relativement faible. Par conséquent, bien que le matériau caractérisé dans l'étude de Mackley et al. ne soit pas l'iPP Eltex HV 252, nous pouvons considérer que la fonction d'amortissement obtenue convient tout de même pour une description suffisamment précise du comportement rhéologique du polymère étudié.

Numéro du mode $i$	Temps de relaxation $\lambda_i$ (s)	Contribution $G_i$ (Pa)
1	$3.162 \times 10^{-3}$	$7.796 \times 10^4$
2	$1.118 \times 10^{-2}$	$1.489 \times 10^4$
3	$4.394 \times 10^{-2}$	$1.321 \times 10^4$
4	$1.638 \times 10^{-1}$	$4202 \times 10^3$
5	$6.105 \times 10^{-1}$	$1.279 \times 10^3$
6	$2.276 \times 10^0$	$2.490 \times 10^2$
7	$8.483 \times 10^0$	$2.541 \times 10^1$
8	$3.162 \times 10^1$	5.244

**Tableau 3.2** Spectre de relaxation de l'iPP étudié ([Koscher et Fulchiron 2002])

### 3.2.2.2. Modèle Newtonien généralisé

Outre les propriétés viscoélastiques, notre modèle nécessite la détermination des paramètres d'un modèle Newtonien généralisé afin de mettre en œuvre l'approche découplée exposée au Chapitre 2.

Nous avons choisi une loi de Carreau-Yasuda et déterminé ses paramètres à partir des mesures de viscoélasticité linéaires de Koscher et Fulchiron. Les courbes maîtresses caractérisant le module complexe ( $G'$ ,  $G''$ ) permettent d'obtenir l'évolution de la viscosité complexe en fonction de la fréquence des sollicitations en cisaillement oscillatoire (**figure 3.6**) :

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' = \frac{G''}{\omega} - i \frac{G'}{\omega} \quad (3.45)$$

La règle de Cox-Merz<sup>1</sup> [Cox et Merz 1958] est utilisée afin d'obtenir l'évolution de la viscosité de cisaillement continu en fonction du taux de cisaillement (**figure 3.7**):

$$\eta^V(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega)| = \sqrt{\eta'(\omega)^2 + \eta''(\omega)^2} \quad (3.46)$$

Les paramètres  $\eta_0$ ,  $\lambda_0$ ,  $n$  et  $a$  du modèle de Carreau-Yasuda décrivant la viscosité de la phase amorphe sont alors calculés en minimisant l'écart quadratique entre les points de la courbe maîtresse expérimentale  $\eta^V(\dot{\gamma})$  et ceux calculés d'après l'équation (3.47) pour la température  $T = T_{ref} = 203$  °C et pour les mêmes valeurs du taux de cisaillement :

$$\eta_{am}^V(T, \dot{\gamma}) = a_T \eta_0 \left[ 1 + (\lambda_0 a_T \dot{\gamma})^a \right]^{\frac{n-1}{a}} \quad (3.47)$$

avec le facteur de translation temps-température donné par la loi d'Arrhenius :

$$a_T(T) = \exp \left[ \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (3.48)$$

<sup>1</sup> La règle de Cox-Merz est une relation empirique très utilisée en rhéométrie des polymères. Elle stipule que la fonction qui décrit la dépendance au taux de cisaillement de la viscosité de cisaillement stationnaire est la même que celle qui décrit la dépendance à la fréquence du module de la viscosité complexe en cisaillement oscillatoire :  $\eta(\dot{\gamma}) \equiv |\eta^*(\omega)|$ . Elle permet notamment d'obtenir une estimation de la viscosité de cisaillement stationnaire pour des valeurs du taux de cisaillement élevées et difficiles à atteindre expérimentalement.

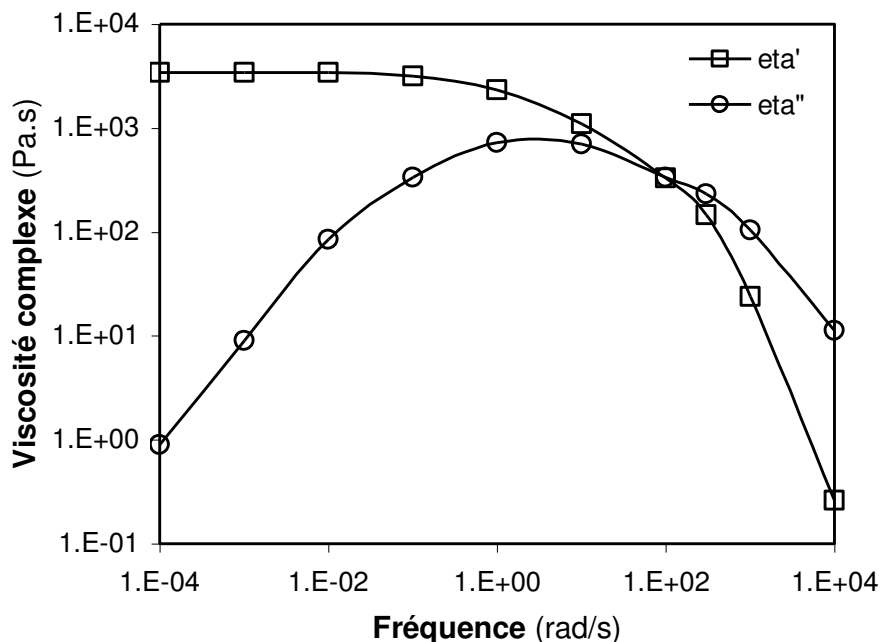


Figure 3.6 Courbes maîtresses à 203 °C de la viscosité complexe en fonction de la fréquence des sollicitations en cisaillement oscillatoire

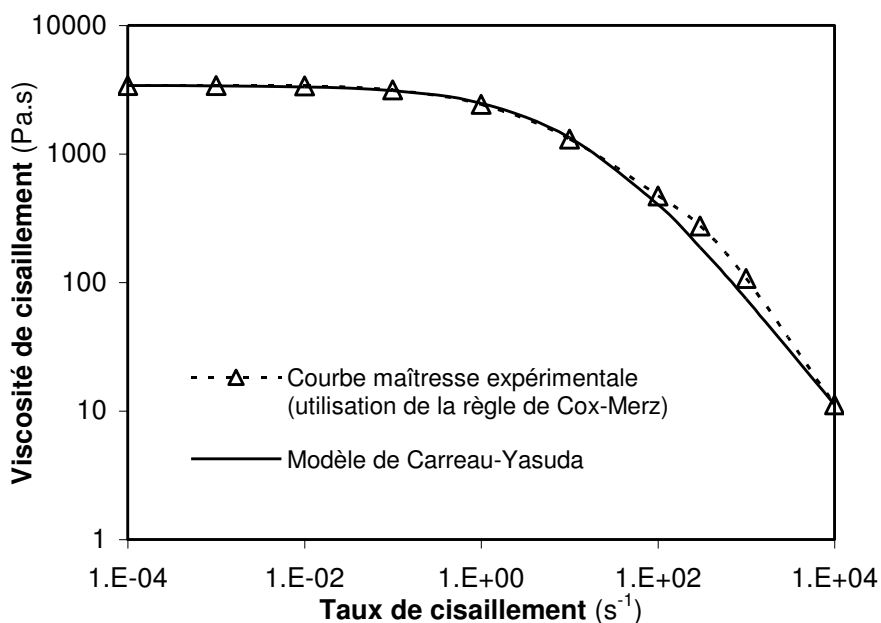


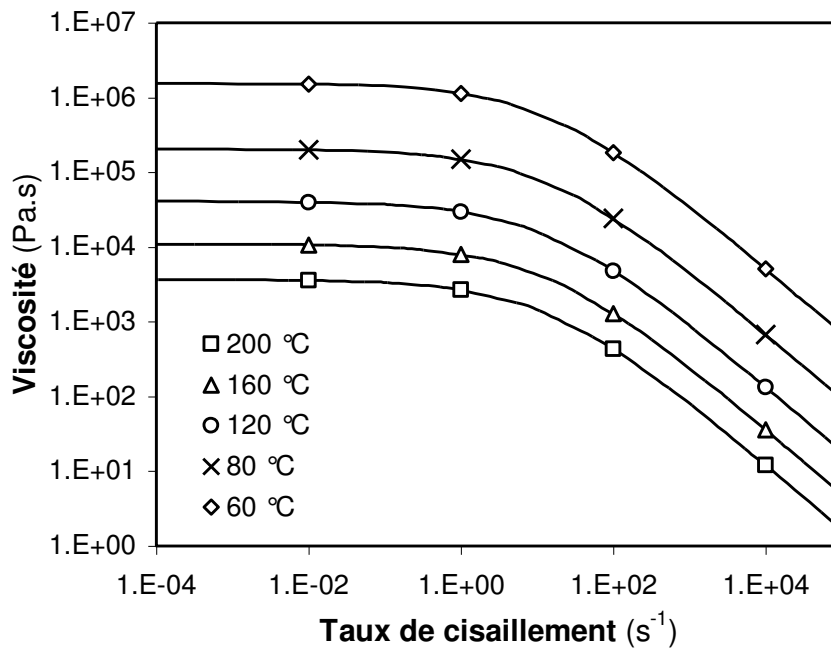
Figure 3.7 Viscosité de cisaillement stationnaire de l'iPP étudié ( $T_{ref} = 203$  °C). La courbe maîtresse expérimentale est obtenue à partir des données de la figure 3.6 en appliquant la règle de Cox-Merz. La courbe en trait continu représente le meilleur ajustement obtenu de la courbe expérimentale par la loi de Carreau-Yasuda, dont les paramètres numériques sont donnés au **tableau 3.3**.

La valeur de l'énergie d'activation  $E_a$  apparaissant dans la loi d'Arrhenius (3.48) est tirée de [Koscher et Fulchiron 2002]. Les effets respectifs du taux de déformation et de la température sur la viscosité, modélisés d'après les équations (3.47) et (3.48), sont représentés sur la **figure 3.8**. En particulier, il est remarquable que pour des températures inférieures à 60 °C, la

viscosité atteint des valeurs très élevées, de l'ordre de  $10^6$  Pa.s. Le comportement du polymère à ces températures sera alors similaire à celui d'une zone solide. Cela signifie qu'il n'y a pas nécessité d'introduire de température de non-écoulement dans le modèle, ce phénomène étant implicitement pris en compte par la loi de viscosité choisie.

Enfin, les paramètres du modèle de solidification due à la cristallisation sont les mêmes que ceux utilisés par [Zuidema et al. 2001] pour un polypropylène isotactique (**tableau 3.3**) :

$$\eta^V(\alpha) = \eta_{am}^V \exp(a_1 \alpha + a_2 \alpha^{a_3}) \quad (3.49)$$



**Figure 3.8** Effets de la température et du taux de cisaillement sur la viscosité (modèle de Carreau-Yasuda pour le comportement rhéofluidifiant et loi d'Arrhenius pour la superposition temps-température).

Symbole	Définition	Eq(s).	Unité	Valeur
$\eta_0$	Viscosité à cisaillement nul (modèle de Carreau-Yasuda)	(3.47)	Pa.s	3420
$\lambda_0$	Paramètre du modèle de Carreau-Yasuda	(3.47)	s	0.07
$n$	Paramètre du modèle de Carreau-Yasuda	(3.47)	...	0.13
$a$	Paramètre du modèle de Carreau-Yasuda	(3.47)	...	0.55
$E_a$	Energie d'activation (loi d'Arrhenius)	(3.48)	J.mol <sup>-1</sup>	45080
$R$	Constante des gaz	(3.48)	J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup>	8.31
$T_0$	Température de référence de la loi d'Arrhenius	(3.48)	K	476
$a_1$	Paramètre du modèle de solidification	(3.49)	...	2.5
$a_2$	Paramètre du modèle de solidification	(3.49)	...	0
$a_3$	Paramètre du modèle de solidification	(3.49)	...	0

**Tableau 3.3** Paramètres du modèle rhéologique Newtonien généralisé pour l'iPP



### 3.2.3. Cinétique de cristallisation

#### 3.2.3.1. Paramètres des modèles de germination thermique et de croissance cristalline

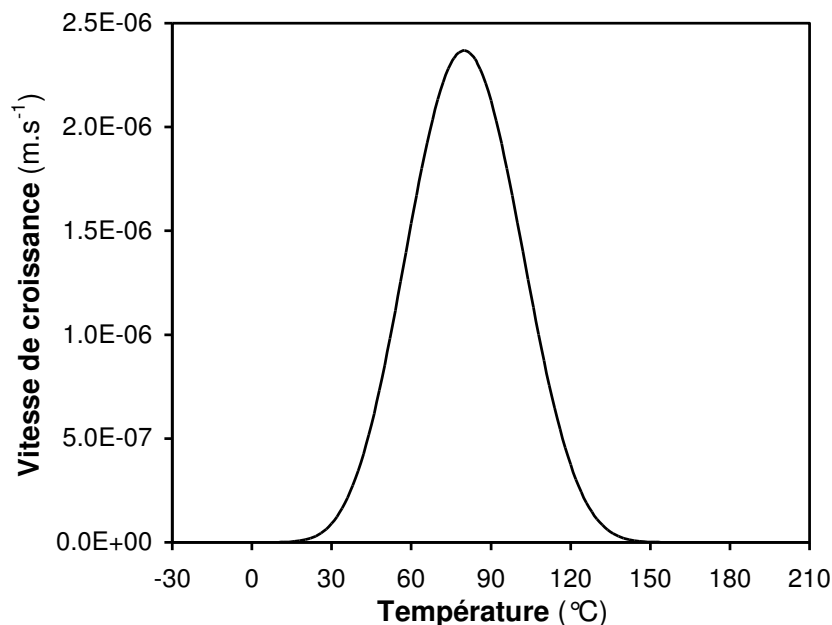
Les valeurs des paramètres décrivant la germination thermiquement induite (équation (3.50)) et la vitesse de croissance cristalline (équation (3.51), **figure 3.9**) ont été déterminées par [Koscher et Fulchiron 2002] au moyen d'expériences de suivi optique de cristallisation. Elles sont reportées dans le **tableau 3.4** :

$$N^T = \exp(b\Delta T + d) \quad (3.50)$$

$$G_T(T) = G_0 \exp\left(-\frac{U^*}{R(T-T_\infty)}\right) \exp\left(-\frac{K_g}{T\Delta T}\right) \quad (3.51)$$

Symbole	Définition	Eq(s).	Unité	Valeur
$b$	Paramètre du modèle de germination thermique	(3.50)	$K^{-1}$	$1.56 \times 10^{-1}$
$d$	Paramètre du modèle de germination thermique	(3.50)	...	$1.51 \times 10^1$
$C$	Paramètre du modèle de germination induite par l'écoulement	(3.52)	...	$1.13 \times 10^3$
$\rho$	Paramètre du modèle de germination induite par l'écoulement	(3.52)	...	1.8
$G_0$	Facteur pré-exponentiel (modèle de Hoffman-Lauritzen)	(3.51)	$m.s^{-1}$	$2.83 \times 10^2$
$U^*$	Energie d'activation	(3.51)	$J.mol^{-1}$	6270
$K_g$	Paramètre du modèle de Hoffman-Lauritzen	(3.51)	$K^2$	$5.50 \times 10^5$
$T_\infty$	Température de non-diffusion moléculaire	(3.51)	$^\circ C$	-34
$T_m^0$	Température de fusion thermodynamique	(3.51)	$^\circ C$	210

**Tableau 3.4** Paramètres du modèle de cinétique de cristallisation pour l'iPP : germination thermiquement induite, germination induite par l'écoulement, vitesse de croissance cristalline.



**Figure 3.9** Vitesse de croissance cristalline de l'iPP étudié d'après l'équation de Hoffman et Lauritzen ([Hoffman et Miller 1997]).

### 3.2.3.2. Paramètres du modèle de germination induite par l'écoulement

Notre modèle de germination induite par l'écoulement (équation (3.52)) comporte deux paramètres  $C$  et  $p$  à identifier à partir de données expérimentales :

$$\dot{N}^f = C \left[ \text{tr}(\boldsymbol{\tau}^{VE}) \right]^p \quad (3.52)$$

Les expériences de cristallisation isotherme sous cisaillement réalisées par [Koscher et Fulchiron 2002] donnent les temps de demi-cristallisation mesurés  $(t_{1/2})_i^{mes}$  pour 3 températures de cristallisation  $T_c$  (140 °C, 134 °C et 130 °C), après un cisaillement de durée  $t_s = 10$  s et à différents taux  $\dot{\gamma}$  compris entre 0.5 et 50 s<sup>-1</sup>. Les points de mesure sont au nombre de  $N_{mes} = 15$ .

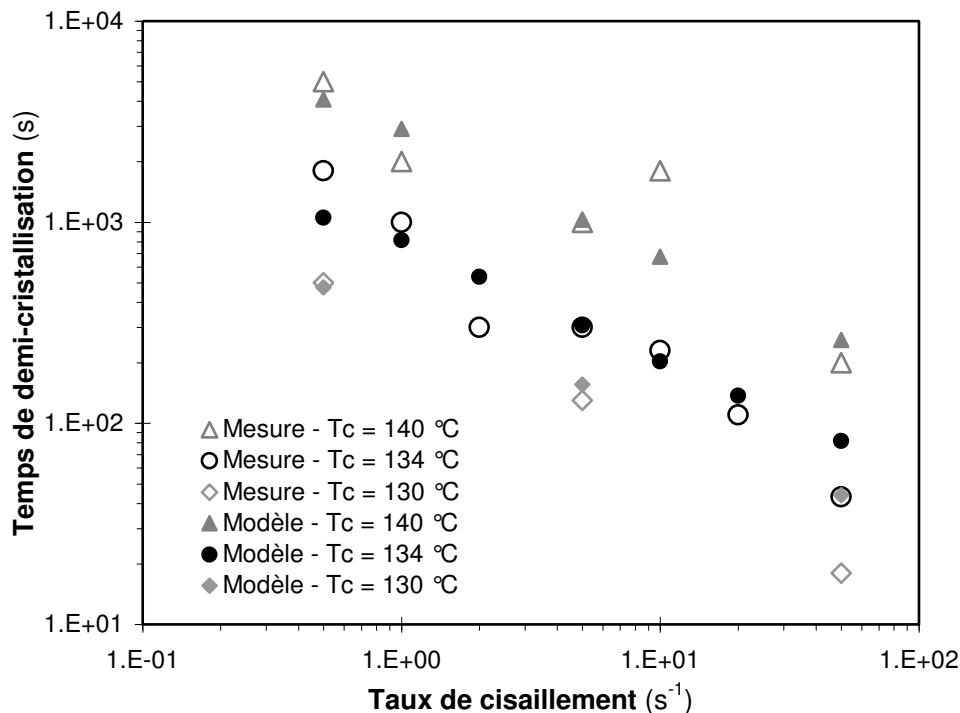
En supposant connus les paramètres de germination thermiquement induite et de vitesse de croissance (section 3.2.3.1), nous utilisons une version simplifiée du modèle global présenté au Chapitre 2 afin d'obtenir les temps de demi-cristallisation  $(t_{1/2}(C, p))_i^{calc}$  pour un jeu de paramètres  $(C, p)$  donné, à une température  $T_c$  donnée et pour un créneau de cisaillement de durée  $t_s$  et de taux  $\dot{\gamma}$  donné. Le modèle simplifié contient uniquement les équations des contraintes viscoélastiques et les équations de cinétique de cristallisation, en un point, pour la configuration de cisaillement pur (Couette). Il est inclus dans une boucle d'optimisation basée sur une méthode des moindres carrés de type Levenberg-Marquardt [Levenberg 1944, Marquardt 1963], dont le but est ici de minimiser la fonction objectif :

$$f(C, p) = \sum_{i=1}^{N_{mes}} \left[ (t_{1/2})_i^{mes} - (t_{1/2}(C, p))_i^{calc} \right]^2 \quad (3.53)$$

$f(C, p)$  représente la somme des écarts quadratiques entre les temps de demi-cristallisation mesurés et les temps de demi-cristallisation calculés par notre modèle simplifié. Lorsque l'algorithme converge,  $f$  est minimisée et les valeurs des paramètres trouvées correspondent au meilleur ajustement des points de mesure par le modèle. La comparaison des points calculés et des points de mesure est montrée sur la **figure 3.10**, et les valeurs des paramètres correspondantes sont reportées dans le **tableau 3.4**.

On notera que le nombre de points expérimentaux est assez faible (en particulier à 130 °C), ce qui implique une sensibilité importante des paramètres identifiés aux incertitudes de mesure. En effet, pour une température de cristallisation donnée, l'alignement des points expérimentaux est très approximatif, ce qui peut s'expliquer par la difficulté de réalisation de ces mesures. Toutefois, leur positionnement est tel que les points calculés par le modèle se répartissent de manière relativement équilibrée au dessus et en dessous des points expérimentaux, formant ainsi des « courbes moyennes » assez satisfaisantes compte tenu des données d'entrée.

Les paramètres du modèle étant identifiés, ce dernier est appliqué à des cas de cristallisations avec cisaillement et sous plusieurs types de conditions thermiques : cristallisations isothermes, cristallisation à vitesse de refroidissement constante et cristallisations anisothermes.



**Figure 3.10** Détermination des paramètres du modèle de germination induite par l'écoulement à partir des temps de demi-cristallisation mesurés par [Koscher et Fulchiron 2002] ( $t_s = 10$  s), représentés par les symboles évidés. Les symboles remplis représentent le meilleur ajustement obtenu des 15 points de mesure par notre modèle, avec les valeurs des paramètres  $C$  et  $p$  figurant dans le **tableau 3.4**.

### 3.3. Résultats de simulations

#### 3.3.1. Cristallisation isotherme

Dans cette section, nous comparons les résultats de notre modèle numérique avec des résultats issus de mesures expérimentales et de calculs effectués pour le même matériau suivant une autre approche de modélisation proposée par Zheng et Kennedy [Zheng et Kennedy 2004], en configuration de cristallisation isotherme avec pré-cisaillement. Le comportement du modèle en termes de prédiction de la contrainte normale et de la germination induite sera ensuite étudié. En particulier, nous examinerons l'influence de la prise en compte de la non-linéarité du comportement rhéologique sur l'évolution de ces variables. Enfin, nous analyserons la sensibilité du modèle aux paramètres du cisaillement (taux, durée) en regard des observations expérimentales reportées dans l'état de l'art.

La configuration de l'écoulement est celle présentée sur la **figure 3.1**. En conditions isothermes, la résolution de l'équation de l'énergie n'est pas nécessaire et les variables sont indépendantes de la position  $y$  ; c'est donc une version simplifiée du modèle qui est utilisée (calcul isotherme en un point).

##### 3.3.1.1. Temps de demi-cristallisation

Les effets du taux de cisaillement et de la température sur la cinétique de cristallisation sont montrés sur la **figure 3.11**. La durée du cisaillement étant fixée à 10 s, le temps de demi-cristallisation est calculé pour des taux de cisaillement allant de 0 à 1000  $s^{-1}$  et pour les trois

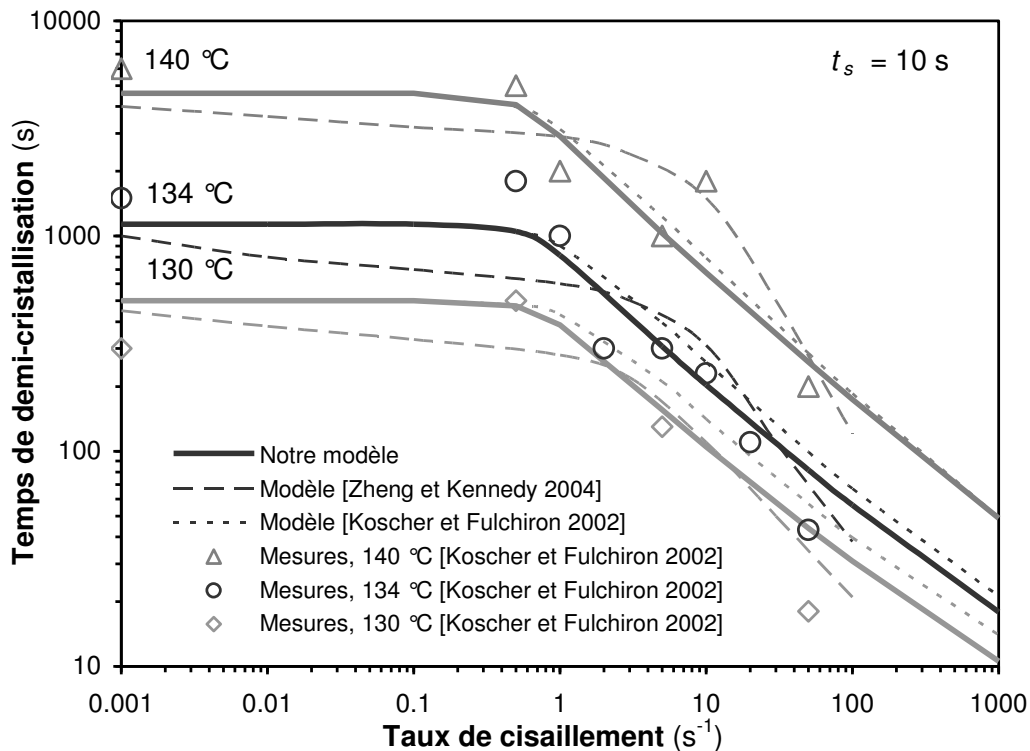
températures étudiées expérimentalement par Koscher et Fulchiron. Remarquons qu'à cisaillement élevé (au-delà de  $50 \text{ s}^{-1}$ ), les prédictions reposent totalement sur l'extrapolation du modèle de germination, lui-même calé grâce aux points de mesure disponibles à cisaillements modérés.

Deux observations essentielles peuvent être faites :

- d'une part, à faible taux de cisaillement, la cinétique reste identique à celle observée en conditions statiques : l'accélération de la cinétique de cristallisation ne devient significative que lorsque le taux de cisaillement dépasse une valeur comprise ici entre  $0.1$  et  $1 \text{ s}^{-1}$  (inflexion des courbes de  $t_{1/2}$ ), pouvant être considérée comme le taux de cisaillement critique évoqué dans la plupart des études expérimentales (voir Chapitre 1);
- d'autre part, la diminution de température provoque l'accélération de la cristallisation quel que soit le taux de cisaillement. Ceci s'explique conjointement par l'augmentation de la germination thermiquement induite et de la vitesse de croissance lorsque la température décroît.

Le bon accord des courbes simulées avec les points expérimentaux de Koscher et Fulchiron est normal, puisque c'est précisément à partir de ces points que les paramètres de notre modèle ont été déterminés. De même, nos résultats sont très proches de ceux obtenus par Koscher et Fulchiron avec leur modèle semi-analytique. Ceci était attendu, puisque nous avons utilisé des hypothèses de modélisation similaires aux leurs, ainsi que les mêmes paramètres matériau. Toutefois, contrairement à eux, nous avons pris en compte le comportement viscoélastique non-linéaire du polymère, ce qui nous a conduits à utiliser un modèle de germination induite différent du leur. Ceci peut expliquer l'écart entre les deux modèles lorsque le taux de cisaillement augmente. Leurs résultats montrent une légère surestimation des temps de demi-cristallisation par rapport aux nôtres, qui semblent plus proches des points de mesure. Ceci est d'autant plus visible que la température de cristallisation est plus basse.

Nous avons également reporté sur la **figure 3.11** les résultats numériques obtenus par Zheng et Kennedy [Zheng et Kennedy 2004] avec leur propre approche, pour le même polypropylène isotactique. De toute évidence, le comportement des deux modèles diffère car ils ne sont pas basés sur les mêmes hypothèses de modélisation (voir tableau de synthèse des modèles, Chapitre 1). Ainsi, les prédictions de Zheng et Kennedy montrent une accélération de la cinétique de cristallisation effective même pour des taux de cisaillement très faibles. A l'instar des nôtres, leurs courbes comportent une rupture de pente correspondant au taux de cisaillement critique. Pour les trois températures, ils obtiennent une valeur du taux de cisaillement critique plus élevée que la nôtre d'environ un ordre de grandeur. En outre, à cisaillement élevé, leur modèle prédit une accélération de la cinétique plus prononcée que la nôtre. Toutefois, sur l'ensemble de la plage de taux de cisaillement étudiée, l'écart global entre les mesures et les résultats donnés par les deux modèles est équivalent.



**Figure 3.11** Evolution du temps de demi-cristallisation en fonction du taux de cisaillement et de la température de cristallisation. Durée du cisaillement : 10 s.

### 3.3.1.2. Relation contrainte – germination : comportement viscoélastique non-linéaire

Dans l'approche que nous proposons, l'effet de l'écoulement est pris en compte par une augmentation de la germination liée à la trace du tenseur des extra-contraintes, c'est-à-dire la contrainte normale en cisaillement pur. La **figure 3.12** et la **figure 3.13** illustrent clairement la relation entre l'évolution de la contrainte normale viscoélastique générée par le cisaillement et l'augmentation de la densité réelle de germes.

La valeur du taux de cisaillement ainsi que les modes viscoélastiques linéaires déterminent la vitesse d'augmentation de la contrainte dans les premiers instants de l'écoulement. Rappelons que la relaxation des contraintes se fait selon deux mécanismes supposés indépendants :

- la relaxation linéaire, dépendante du temps ;
- la relaxation non-linéaire, dépendante de la déformation.

Dès que la déformation cumulée  $\dot{\gamma}t$  commence à croître, le processus de relaxation non-linéaire dû à la déformation (modélisé par la fonction d'amortissement) entre en jeu et provoque une diminution du module. La contrainte croît de moins en moins rapidement. Si le cisaillement est maintenu suffisamment longtemps, la contrainte atteint alors un maximum, puis décroît jusqu'à s'annuler asymptotiquement. Lorsque le cisaillement est arrêté ( $t = t_s$ ), la déformation n'augmente plus et la contrainte est relaxée plus rapidement. La cinétique de relaxation dépend du modèle choisi pour décrire le comportement rhéologique du polymère. Ici, elle se fait suivant les modes linéaires du modèle de Maxwell (décroissance exponentielle).

L'évolution de la densité de germes activés découle directement de cette évolution de la contrainte. En effet, la fréquence de germination induite par le cisaillement est liée à la contrainte normale par une loi de type puissance. Dès lors qu'il existe une contrainte non nulle, de nouveaux germes apparaissent continuellement. Si le cisaillement est maintenu suffisamment longtemps, la densité de germes activés tendra progressivement et lentement vers une valeur constante, jusqu'à ce que la fin de la cristallisation bloque cette évolution. En revanche, si le cisaillement est arrêté avant la fin de la cristallisation, la relaxation rapide de la contrainte se traduira par une rupture de pente de la courbe de germination. La densité de germes activés atteindra alors très vite une valeur constante et seul le mécanisme de croissance des germes existants se poursuivra jusqu'à la fin de la cristallisation

Sous des conditions isothermes, la densité de germes thermiquement activés et la vitesse de croissance cristalline sont supposées constantes. Par conséquent, le temps de cristallisation est uniquement déterminé par la densité de germes induits par l'écoulement. La **figure 3.13** montre bien que plus la densité finale de germes activés est élevée, plus la cristallisation est rapide (sur le tracé log-log, les points de fin de cristallisation sont parfaitement alignés sur une droite).

Ainsi, pour des cisaillements de taux et de durées différents générant une même densité de germination, le temps de cristallisation sera exactement le même. La **figure 3.13** présente notamment l'exemple d'une cristallisation après un cisaillement de 1 s à 50 s<sup>-1</sup> et d'une cristallisation après un cisaillement de 200 s à 10 s<sup>-1</sup>. Bien que la déformation totale soit de 50 dans le premier cas contre 2000 dans le second cas, les densités de germination et les temps de cristallisation sont identiques. Ceci signifie en outre que l'influence du taux de cisaillement est prépondérante sur celle de la durée du cisaillement, comme l'ont montré plusieurs travaux expérimentaux (voir Chapitre 1). Nous y reviendrons un peu plus loin.

### 3.3.1.3. Relation contrainte – germination : comportement viscoélastique linéaire

Il est maintenant intéressant de voir dans quelle mesure la prise en compte de la non-linéarité du comportement viscoélastique affecte les évolutions de la contrainte et de la germination prédites par le modèle. En effet, rappelons que dans l'étude réalisée par Koscher et Fulchiron [Koscher et Fulchiron 2002], le comportement du polymère était considéré comme linéaire. Ceci reviendrait, dans notre approche, à fixer comme constante la valeur de la fonction d'amortissement :  $h = 1$ .

Compte tenu de cette hypothèse, les paramètres du modèle de germination induite ont de nouveau été identifiés à partir des temps de demi-cristallisation expérimentaux ; les valeurs suivantes ont été obtenues :  $C = 6 \times 10^5$ ,  $p = 1$ . Remarquons que ces valeurs sont en accord avec l'hypothèse de Koscher et Fulchiron qui consiste à lier proportionnellement la fréquence de germination induite à la 1<sup>ère</sup> différence des contraintes normales.

L'évolution de la contrainte normale pour plusieurs taux et temps de cisaillement est représentée sur la **figure 3.14**. Contrairement au cas non-linéaire, l'ordre de grandeur de la contrainte calculée varie fortement en fonction du taux de cisaillement : de 10<sup>7</sup> Pa pour 10 s<sup>-1</sup> à 10<sup>9</sup> Pa pour 100 s<sup>-1</sup>. Seul le mécanisme de relaxation dépendant du temps intervient ici : l'augmentation de la déformation n'induit aucune relaxation. La contrainte augmente tant que le cisaillement se poursuit et les valeurs atteintes sont donc logiquement bien supérieures à celles obtenues en tenant compte de la non-linéarité.

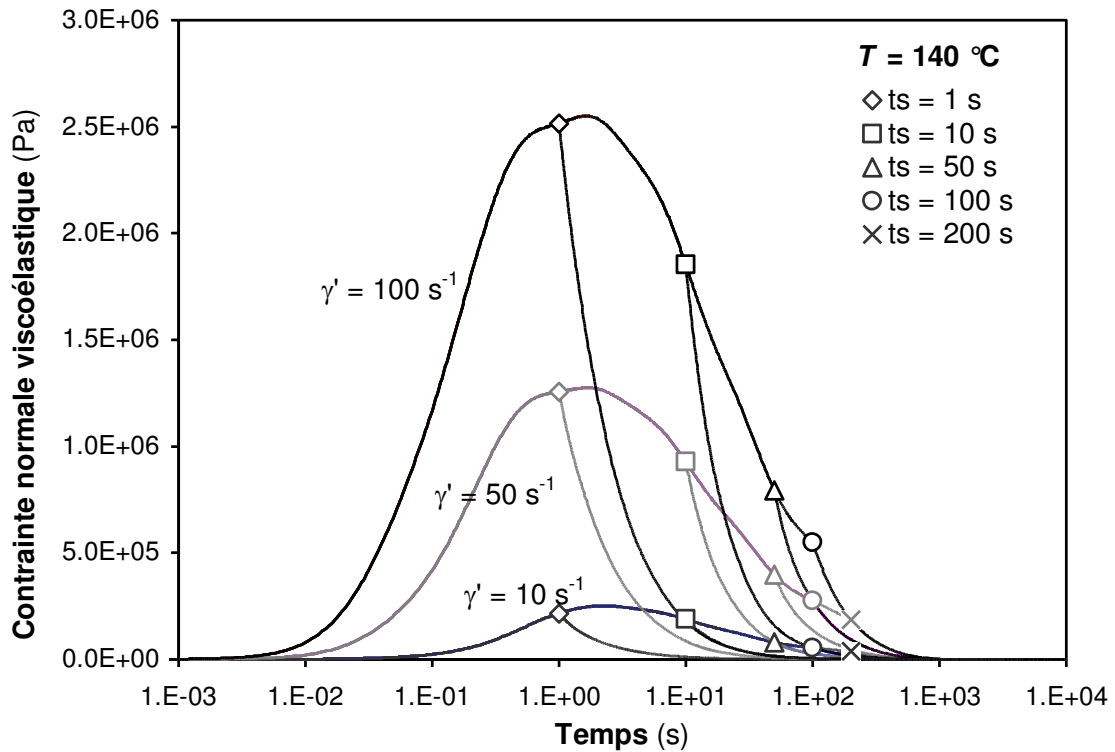


Figure 3.12 Evolution de la contrainte normale viscoélastique en cristallisation isotherme, pour plusieurs taux et temps de cisaillement, en supposant un **comportement viscoélastique non linéaire**. Les symboles matérialisent le temps de fin du cisaillement.

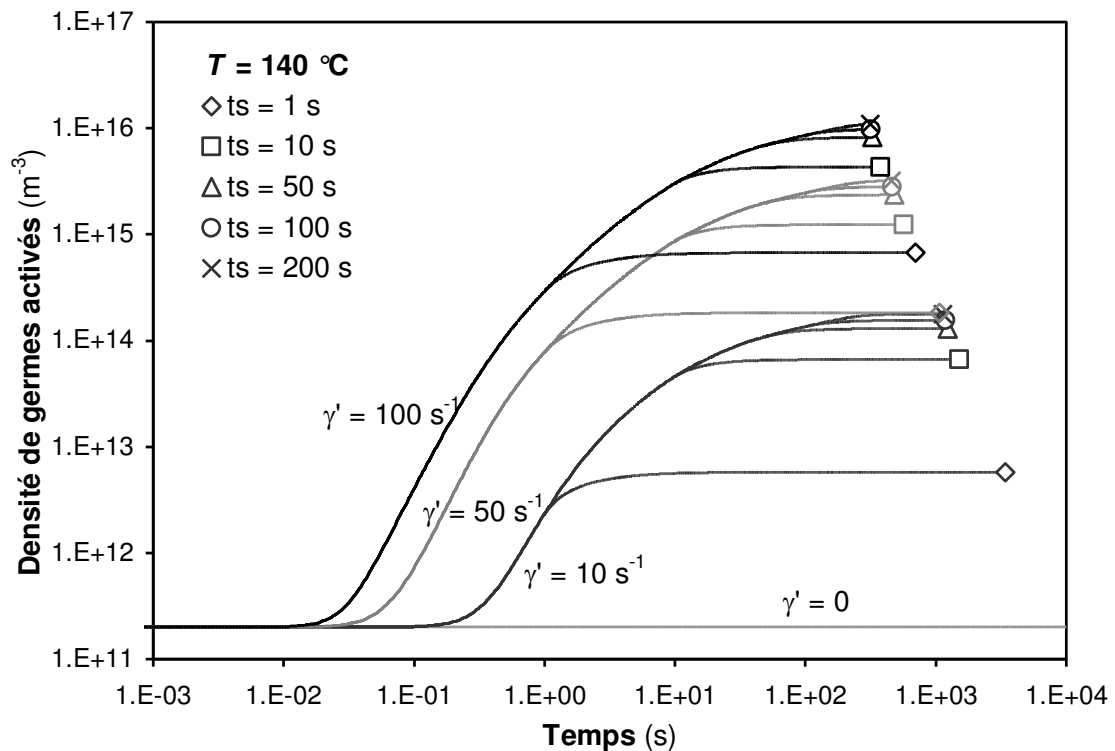


Figure 3.13 Evolution de la densité réelle de germes activés en cristallisation isotherme, pour plusieurs taux et temps de cisaillement, en supposant un **comportement viscoélastique non linéaire**. Les symboles matérialisent la fin de la cristallisation.

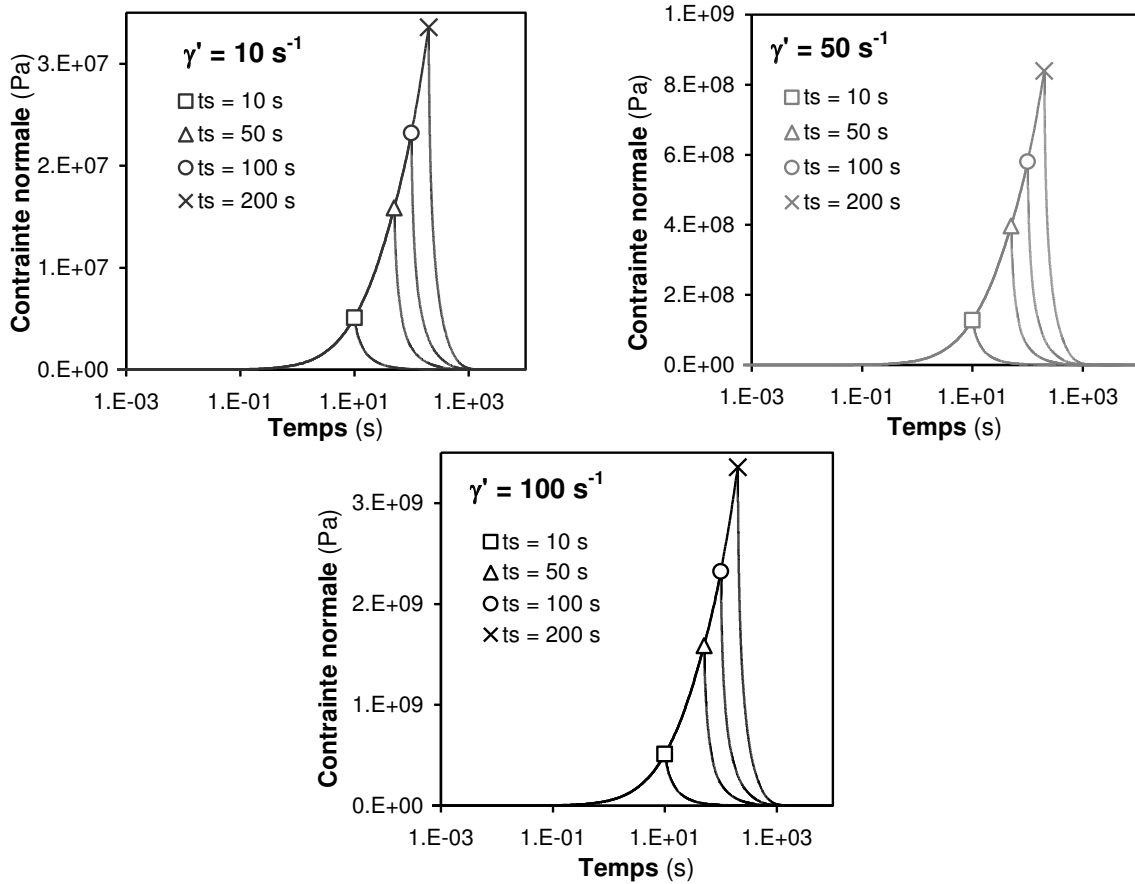


Figure 3.14 Evolution de la contrainte normale viscoélastique en cristallisation isotherme, pour plusieurs taux et temps de cisaillement, en supposant un **comportement viscoélastique linéaire**. Les symboles matérialisent le temps de fin du cisaillement.

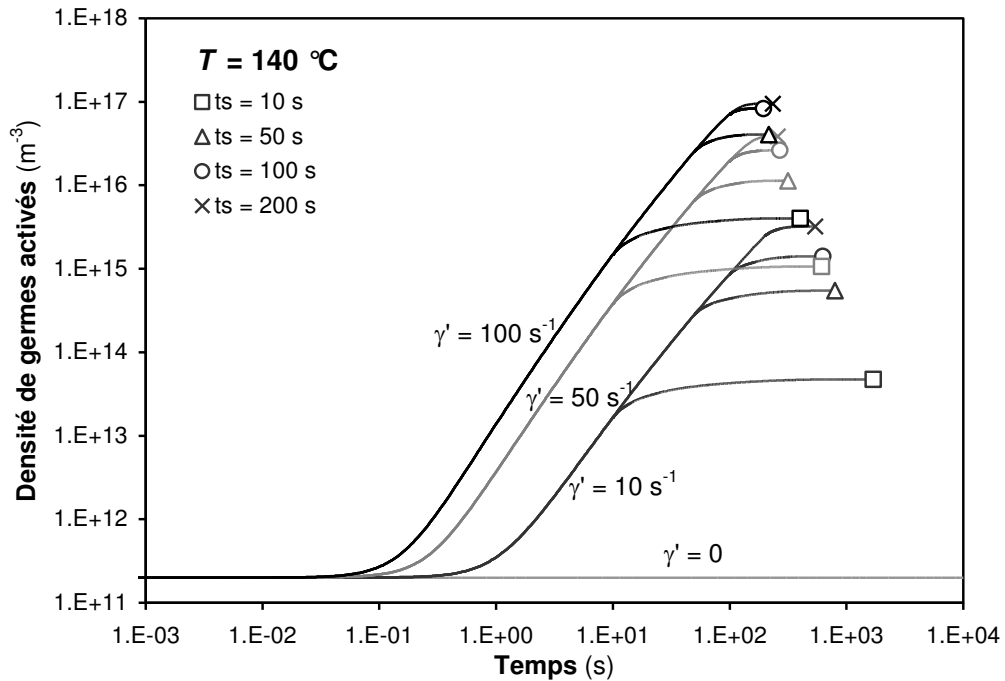


Figure 3.15 Evolution de la densité réelle de germes activés en cristallisation isotherme, pour plusieurs taux et temps de cisaillement, en supposant un **comportement viscoélastique linéaire**. Les symboles matérialisent la fin de la cristallisation.



A l'arrêt du cisaillement, la contrainte normale est relaxée suivant une composition d'exponentielles décroissantes caractéristique du modèle de Maxwell multimodes. L'évolution correspondante de la densité réelle de germes activés est illustrée par la **figure 3.15** : tant que le temps de fin de cisaillement n'est pas atteint, de nouveaux germes sont créés à une fréquence de plus en plus élevée (augmentation exponentielle qui se traduit par une évolution linéaire sur le tracé log-log) car la contrainte ne cesse de croître. A l'arrêt du cisaillement, la densité de germination tend vers une valeur constante, ce qui signifie que la cristallinité progresse alors essentiellement par croissance des germes existants. Comme pour le cas non-linéaire, les temps de fin de cristallisation sont d'autant plus faibles que les densités de germination sont plus importantes.

Les valeurs des densités de germinations finales dans les cas linéaire et non-linéaire sont similaires pour  $t_s = 10$  s, car les paramètres  $C$  et  $p$  du modèle de germination induite ont été déterminés à partir de temps de demi-cristallisation mesurés pour cette durée de cisaillement. En revanche, avec d'autres valeurs de  $t_s$ , la différence entre les deux modèles apparaît clairement, tant sur les densités de germination que sur les temps de demi-cristallisation. Le modèle linéaire ayant tendance à surestimer la densité de germes activés par rapport au modèle non-linéaire, la cristallisation se termine plus tôt. A titre d'exemple, pour un cisaillement de 100 s à un taux de 100  $s^{-1}$ , le modèle linéaire prédit une fin de cristallisation à 195 s contre 314 s pour le modèle non-linéaire.

#### 3.3.1.4. Influence des paramètres de cisaillement : taux et durée

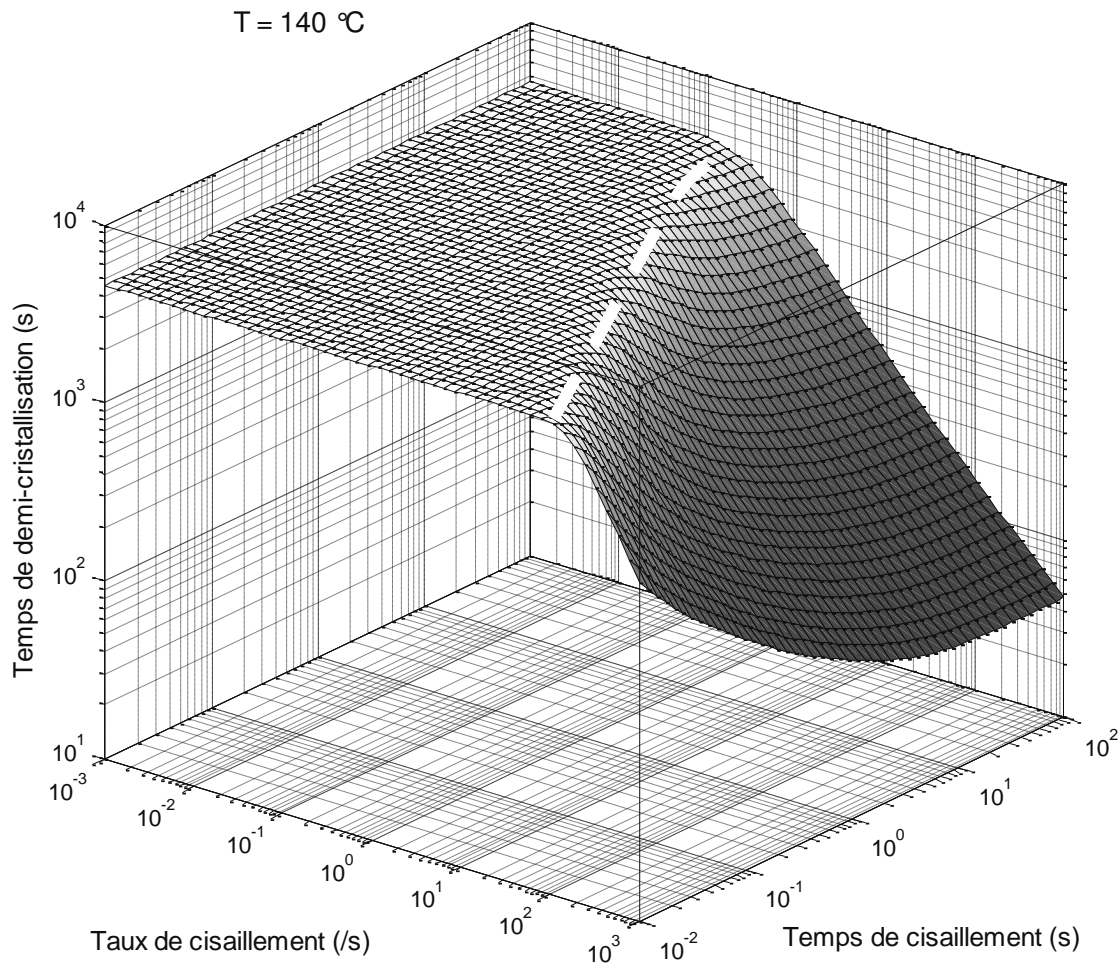
Afin de visualiser clairement l'influence respective du taux et de la durée du cisaillement sur la cinétique de cristallisation isotherme, nous avons calculé les temps de demi-cristallisation pour un grand nombre de couples  $(\dot{\gamma}, t_s)$  (250 points) et une température constante de 140 °C. L'ensemble des points  $t_{1/2}(\dot{\gamma}, t_s, T = 140 \text{ °C})$  forme la surface représentée sur la **figure 3.16**.

Pour les plus petites valeurs de  $\dot{\gamma}$  et  $t_s$ , la surface présente un plateau, le temps de demi-cristallisation reste identique à sa valeur à l'état statique : l'effet d'orientation sur les chaînes macromoléculaires n'est pas suffisant pour induire la création de germes cristallins additionnels. Cela signifie qu'il existe non seulement un taux de cisaillement critique, mais également un temps de cisaillement critique. Les deux valeurs sont liées : lorsque le taux de cisaillement augmente, le temps de cisaillement critique diminue. De même, lorsque le temps de cisaillement augmente, le taux de cisaillement critique diminue. L'ensemble des combinaisons critiques forme la ligne représentée en pointillés blancs sur la **figure 3.16**.

D'une part, une analyse du graphe dans un plan  $(\dot{\gamma}, t_{1/2})$  donne des courbes similaires à celles de la **figure 3.11** : l'augmentation du taux de cisaillement au-delà de la valeur critique conduit à une diminution quasi-exponentielle du temps de demi-cristallisation (voir section 3.3.1.1). D'autre part, une analyse dans un plan  $(t_s, t_{1/2})$  donne les courbes des **figure 3.17**, **figure 3.18**, **figure 3.19** et **figure 3.20**. Ces courbes présentent en général 3 parties successives :

- en dessous du temps de cisaillement critique (dépendant, rappelons-le, du taux de cisaillement), la cinétique de cristallisation n'est pas affectée ;
- au dessus du temps de cisaillement critique, l'effet de l'écoulement sur l'alignement des macromolécules est suffisant pour induire la formation d'un nombre conséquent de germes supplémentaires : il en résulte une diminution du temps de demi-cristallisation ;

- au-delà d'une seconde valeur remarquable du temps de cisaillement, le temps de demi-cristallisation ne diminue plus et se stabilise pour tendre vers une valeur constante.

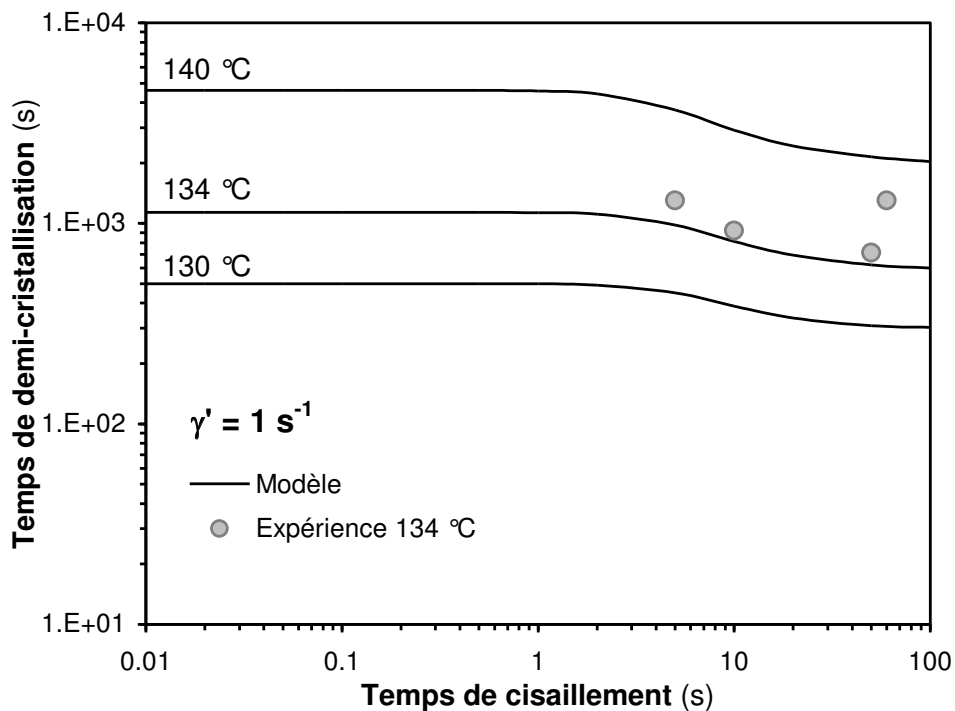


**Figure 3.16** Influence des paramètres taux de cisaillement et temps de cisaillement sur le temps de demi-cristallisation isotherme, à  $T = 140 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . La ligne en pointillés blancs correspond à l'ensemble des combinaisons critiques des deux paramètres.

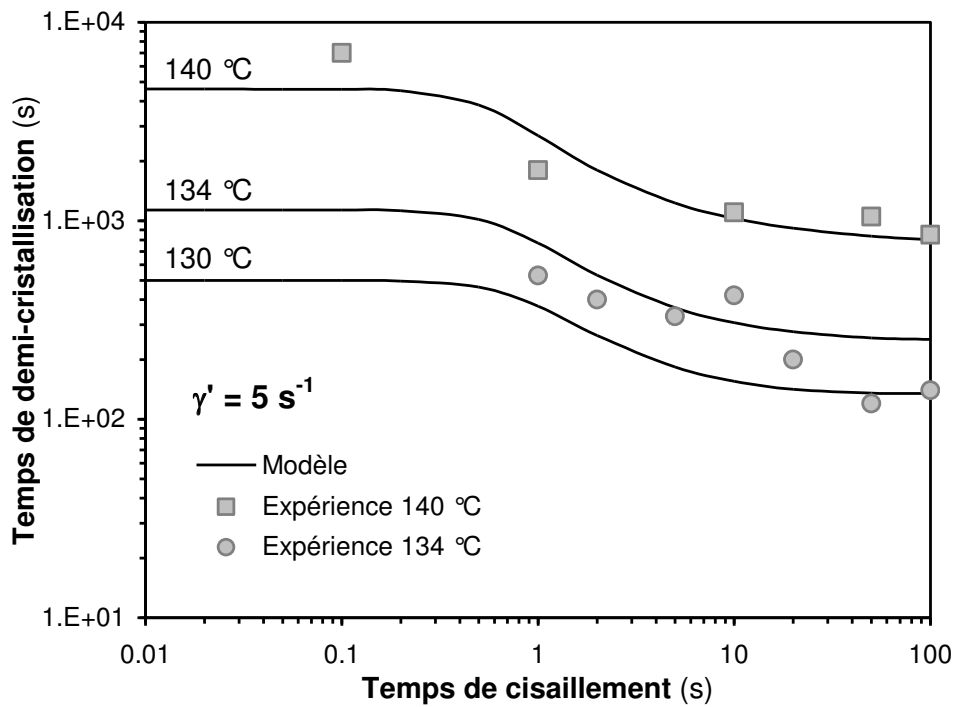
Ce dernier point peut s'expliquer en revenant aux **figure 3.12** (évolution de la contrainte) et **figure 3.13** (évolution de la germination) : si le temps de cisaillement est suffisamment long, après le passage par un maximum, la contrainte normale est relaxée, notamment à cause des effets non-linéaires liés à la déformation (fonction d'amortissement). Or, la fréquence de germination diminue conjointement à la contrainte, ce qui a pour effet de stabiliser la densité de germes à une valeur quasi-constante. Dans cette plage de contraintes relativement faibles, l'allongement du temps de cisaillement ne fait augmenter que de très peu la densité de germes : il y a saturation de la cinétique de cristallisation. Rappelons (voir Chapitre 1) que cet effet de saturation correspond à un fait observé expérimentalement, notamment par Kumaraswamy et al. [Kumaraswamy et al. 1999a]. Il est associé à un étirement maximal des chaînes moléculaires (conséquence microscopique de l'augmentation de la déformation) ce qui est cohérent avec notre interprétation basée sur la relaxation de la contrainte.

Le modèle reproduit donc bien, qualitativement tout au moins, des comportements connus de l'expérience. Mais qu'en est-il d'un point de vue plus quantitatif ? Nous avons reporté sur les **figure 3.17**, **figure 3.18** et **figure 3.19** les temps de demi-cristallisation expérimentaux obtenus pour cet iPP par [Koscher et Fulchiron 2002], à 140°C et 134 °C, pour différents temps de cisaillement allant de 1 s<sup>-1</sup> à 100 s<sup>-1</sup>. L'accord est globalement bon. Malheureusement, les points ne sont pas nombreux et sont mal répartis entre les différentes conditions de cristallisation. De plus, certains points ne semblent pas cohérents avec l'évolution globale des valeurs.

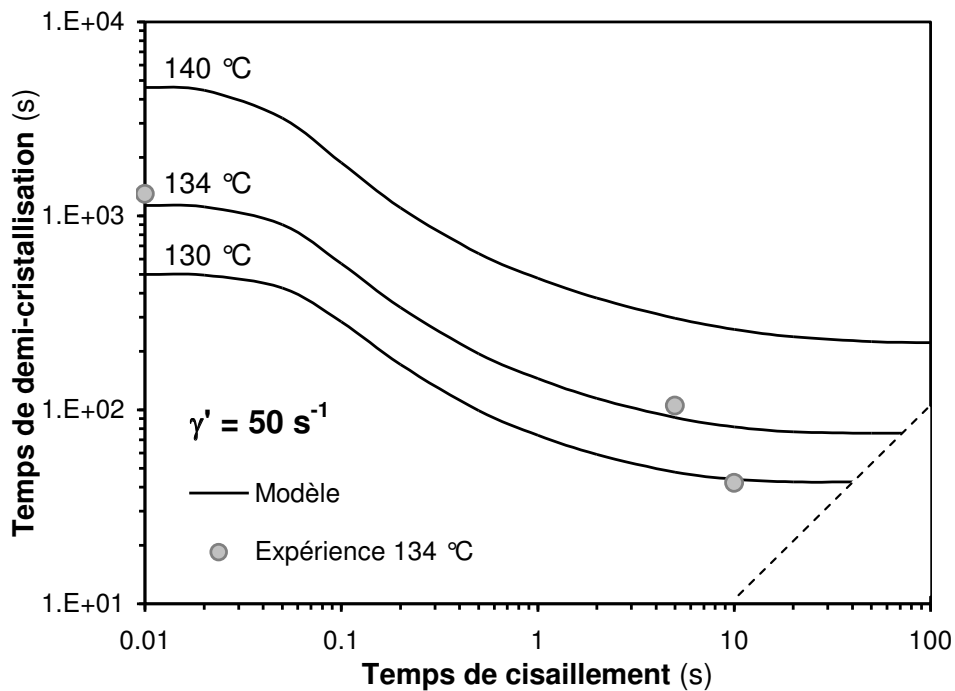
Soulignons que nous n'avons pas utilisé ces points expérimentaux pour déterminer les paramètres  $C$  et  $p$  de notre modèle, ce qui nous autorise à les prendre comme références pour la comparaison. Bien évidemment, ceci ne constitue pas une validation rigoureuse, mais confirme que les tendances et les ordres de grandeur prédits par notre modèle sont très réalistes.



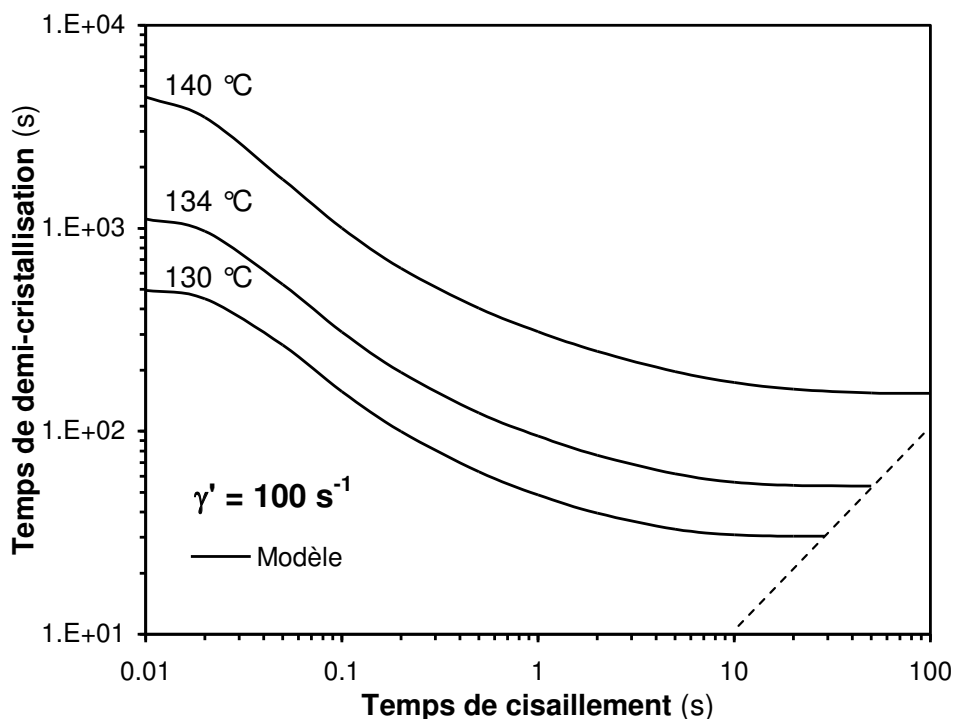
**Figure 3.17** Influence de la durée du cisaillement sur le temps de demi-cristallisation, pour un taux de cisaillement = 1 s<sup>-1</sup>. Comparaison avec les points expérimentaux de [Koscher et Fulchiron 2002].



**Figure 3.18** Influence de la durée du cisaillement sur le temps de demi-cristallisation, pour un taux de cisaillement =  $5 \text{ s}^{-1}$ . Comparaison avec les points expérimentaux de [Koscher et Fulchiron 2002].



**Figure 3.19** Influence de la durée du cisaillement sur le temps de demi-cristallisation, pour un taux de cisaillement =  $50 \text{ s}^{-1}$ . Comparaison avec les points expérimentaux de [Koscher et Fulchiron 2002]. Les pointillés délimitent la zone pour laquelle  $t_{1/2} > t_s$ .



**Figure 3.20** Influence de la durée du cisaillement sur le temps de demi-cristallisation, pour un taux de cisaillement =  $100 \text{ s}^{-1}$ . Les pointillés délimitent la zone pour laquelle  $t_{1/2} > t_s$ .

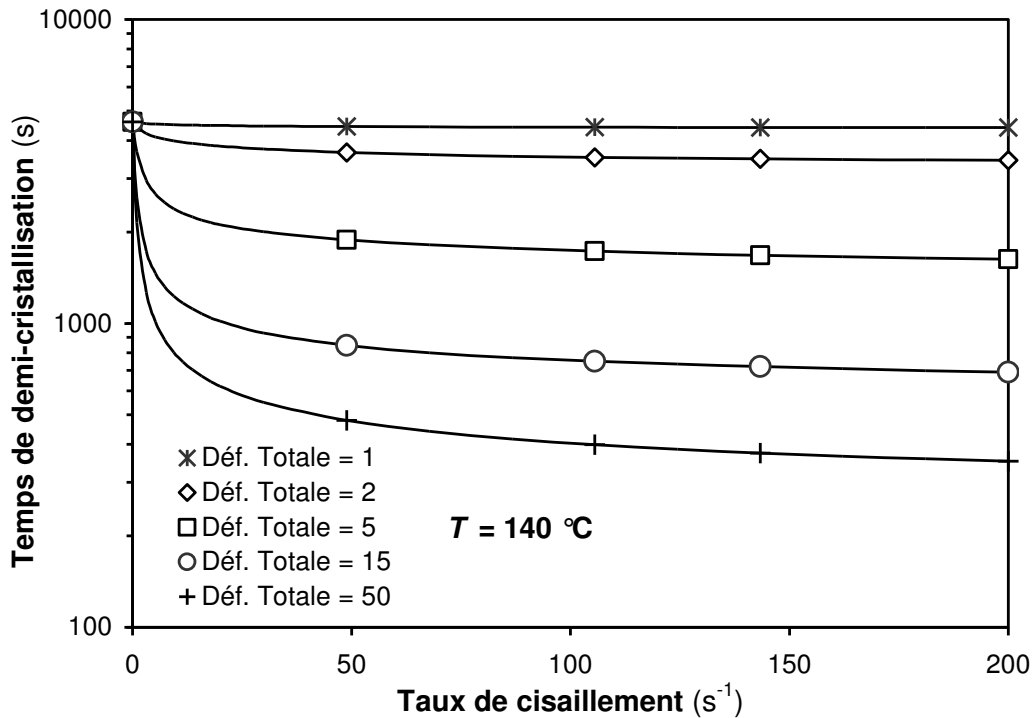
### 3.3.1.5. Cristallisations à déformation constante

Il a été relevé à plusieurs reprises dans des travaux expérimentaux (voir Chapitre 1) que le paramètre qui influence le plus fortement la cinétique de cristallisation est le taux de cisaillement. L'effet de la durée du cisaillement est moindre.

Somani et al. [Somani et al. 2000] ont notamment réalisé des expériences de cristallisation d'un iPP à  $140 \text{ °C}$  sous plusieurs taux de cisaillement, la durée du cisaillement étant choisie de manière à obtenir pour chaque essai une déformation finale d'environ 15 unités. Les résultats obtenus ont été présentés au Chapitre 1, **figure 1.20** (a) : le temps de demi-cristallisation diminue avec l'augmentation du taux de cisaillement.

En nous inspirant de leur étude, nous avons calculé l'évolution du demi-temps de cristallisation en fonction du taux de cisaillement pour plusieurs déformations imposées, afin de voir si notre modèle était capable de reproduire qualitativement cette tendance.

La **figure 3.21** montre que même pour des cisaillements de très courte durée (par exemple, une déformation de 2 correspond à un cisaillement de  $0.02 \text{ s}$  à  $100 \text{ s}^{-1}$ ), un effet sur la cinétique de cristallisation est détectable dès lors que le taux de cisaillement est suffisant. Plus la déformation finale est grande, plus le temps de demi-cristallisation sous cisaillement diminue fortement par rapport à sa valeur statique (limite à  $\dot{\gamma} = 0$ ), i.e. plus l'effet du taux de cisaillement devient prépondérant.



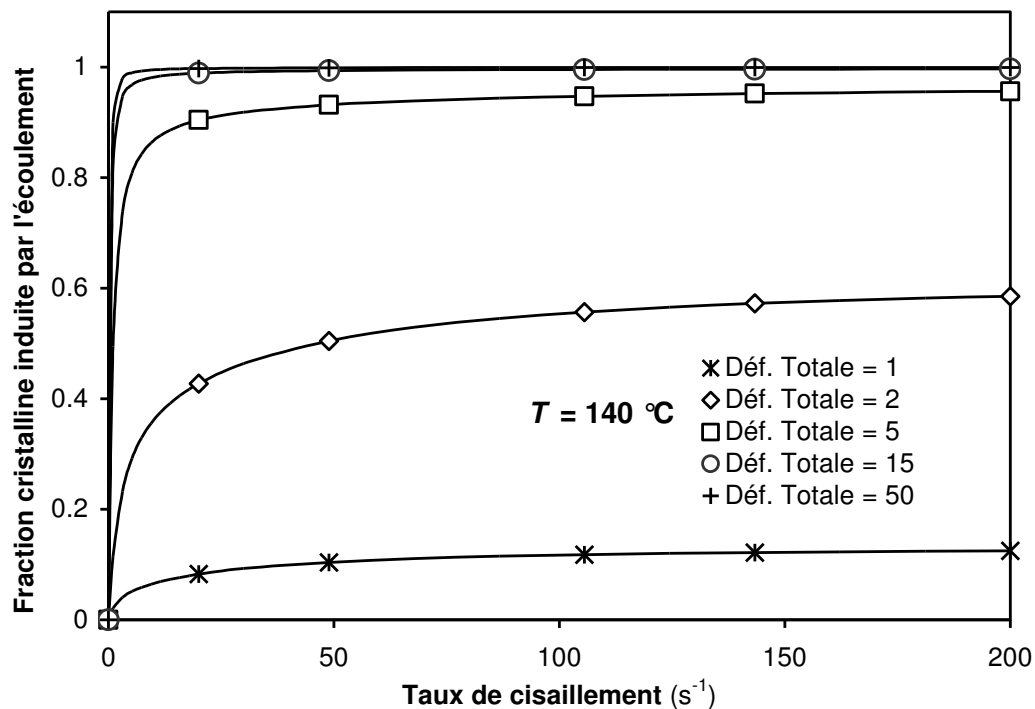
**Figure 3.21** Influence du taux de cisaillement sur la cinétique de cristallisation à déformation totale constante pour l'iPP, à 140 °C

Du point de vue qualitatif, les évolutions de cinétique calculées sont similaires à celles observées par [Somani et al. 2000], **figure 1.20** (a). La comparaison des valeurs est difficile, car les matériaux ne sont pas strictement les mêmes, or la sensibilité de la cinétique de cristallisation au cisaillement dépend fortement de caractéristiques intrinsèques comme la distribution des masses moléculaires.

Dans la même étude, Somani et al. observent l'évolution de la fraction cristalline orientée en fonction du taux de cisaillement, pour une déformation totale constante : ils mettent en évidence une augmentation de la fraction orientée lorsque  $\dot{\gamma}$  augmente. Notre modèle ne donne pas explicitement la fraction orientée (l'orientation moléculaire n'intervient pas dans sa formulation), mais il permet le calcul de la fraction cristalline  $\alpha^f$  induite par l'écoulement, c'est-à-dire du pourcentage du volume cristallin qui s'est développé à partir des germes additionnels induits par l'écoulement. Compte tenu du fait que les cristallites orientés sont issus de germes induits par l'écoulement (mais tous les germes induits par l'écoulement ne donnent pas forcément des cristallites orientés), la fraction cristalline induite par l'écoulement  $\alpha^f$  est une « approximation majorante » de la fraction orientée.

Les simulations montrent qu'en fin de cristallisation, la fraction cristalline induite par l'écoulement augmente globalement avec la déformation totale imposée, et que pour une valeur de déformation donnée, elle augmente avec le taux de cisaillement. Cette dernière tendance est qualitativement cohérente avec les expérimentations de Somani et al. Comme précédemment, une comparaison qualitative n'est pas significative puisque les propriétés de cristallisation sont très variables d'un matériau à l'autre. Les valeurs de la fraction orientée données par Somani et al. sont vraisemblablement exprimées en cristallinité absolue (directement accessibles expérimentalement). Nos simulations donnent des valeurs en

crystallinité relative, qu'il faut donc multiplier par la cristallinité absolue finale  $X_{\infty}$  avant d'effectuer la comparaison.



**Figure 3.22** Influence du taux de cisaillement sur la fraction cristalline finale induite par l'écoulement (en cristallinité relative), à déformation totale constante, pour l'iPP à  $140 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Grâce à ces simulations de cristallisations isothermes, nous avons pu analyser le comportement de notre modèle dans des cas où la cinétique thermique n'interfère pas avec la cristallisation, et de le confronter à des données expérimentales quantitatives – lorsqu'elles existent pour un matériau identique – ou à défaut, des tendances qualitatives. Les prédictions du modèle sont en accord avec l'expérience, ce qui nous permet de le valider.

Afin de nous rapprocher des conditions rencontrées dans les procédés industriels et d'introduire l'effet des cinétiques thermiques, une étude basée sur des simulations à température variable (vitesse de refroidissement constante) va être présentée dans la section suivante.

### 3.3.2. Cristallisation à vitesse de refroidissement constante

Dans cette configuration, la température du polymère est supposée homogène (pas de gradient de température) et évolue selon une loi de décroissance linéaire :

$$T(y, t) = T_0 - V_{cool} t \quad (3.54)$$

avec  $T_0 = 210 \text{ }^{\circ}\text{C}$  la température initiale et  $V_{cool}$  la vitesse de refroidissement. La température étant connue à tout instant et en tout point, il n'est pas nécessaire de résoudre l'équation de l'énergie. A l'instant où le refroidissement commence, le polymère est soumis à un cisaillement de courte durée ( $t_s = 5 \text{ s}$ ), à l'issue duquel il poursuit sa cristallisation à l'état statique.

Afin de quantifier l'influence relative des sollicitations mécaniques et thermiques sur la cristallisation, la répartition finale de la cristallinité relative est examinée. Dans ce but, la fraction cristalline thermiquement induite  $\alpha^T$  et la fraction cristalline induite par l'écoulement  $\alpha^f$  sont calculées grâce aux relations suivantes :

$$\alpha^T(t) = \int_0^t (1 - \alpha(t')) d\varphi_0^T \quad (3.55)$$

$$\alpha^f(t) = \int_0^t (1 - \alpha(t')) d\varphi_0^f \quad (3.56)$$

Ces quantités sont liées à la cristallinité (relative) globale  $\alpha$  par :

$$\alpha = \alpha^T + \alpha^f \quad (3.57)$$

Les évolutions de la cristallinité globale et des fractions cristallines pour deux vitesses de refroidissement différentes (5 °C/min et 50 °C/min) et plusieurs taux de cisaillement allant de 10 à 100 s<sup>-1</sup> sont montrées sur la **figure 3.23**. Contrairement au cas isotherme, où la cinétique de cristallisation est uniquement influencée par les paramètres du cisaillement, les temps de cristallisation sont ici fortement liés aux vitesses de refroidissement. Connaissant ces dernières, nous pouvons estimer les températures de cristallisation (c'est-à-dire les températures auxquelles la croissance cristalline, et donc l'augmentation de  $\alpha$ , se produisent) approximativement entre 150 °C et 100 °C. Néanmoins, une légère accélération de la cinétique de cristallisation, lorsque le taux de cisaillement augmente, reste observable. Par exemple, à 5 °C/min, le temps de demi-cristallisation diminue de 8 % quand le taux de cisaillement passe de 10 à 100 s<sup>-1</sup> (**figure 3.23a** et **figure 3.23d**).

De manière générale, la fraction volumique des cristallites thermiquement induits est prédominante à faible taux de cisaillement. En effet, la contrainte normale résultant de l'écoulement ne suffit pas à générer une densité de germes significative en regard de celle qui résulte de la germination d'origine thermique. Lorsque le taux de cisaillement augmente, la germination induite par l'écoulement s'intensifie et la fraction volumique correspondante devient prépondérante (**figure 3.23b**). La cristallinité induite par l'écoulement finit par tendre vers 100 % pour les taux de cisaillement les plus élevés (**figure 3.23d**). A l'opposé, une augmentation de la vitesse de refroidissement va fortement amplifier la cristallisation thermiquement induite.

Ceci est illustré par la **figure 3.23c** et la **figure 3.23g** : pour les mêmes paramètres de cisaillement (5 s à un taux de 50 s<sup>-1</sup>), la fraction cristalline thermiquement induite passe de 15 % à 55 % lorsque la vitesse de refroidissement s'élève de 5 °C/min à 50 °C/min.

Ces résultats peuvent être mis en relation avec les phénomènes observés dans les procédés industriels de plasturgie, notamment l'injection et l'extrusion, au cours desquels le polymère fondu s'écoule sous des conditions anisothermes. Dans la zone centrale de l'écoulement, le cisaillement est faible et le refroidissement reste lent en raison de la faible diffusivité thermique du polymère : ces conditions sont illustrées par la **figure 3.23a**. La microstructure sera donc vraisemblablement constituée essentiellement de sphérolites d'origine thermique.



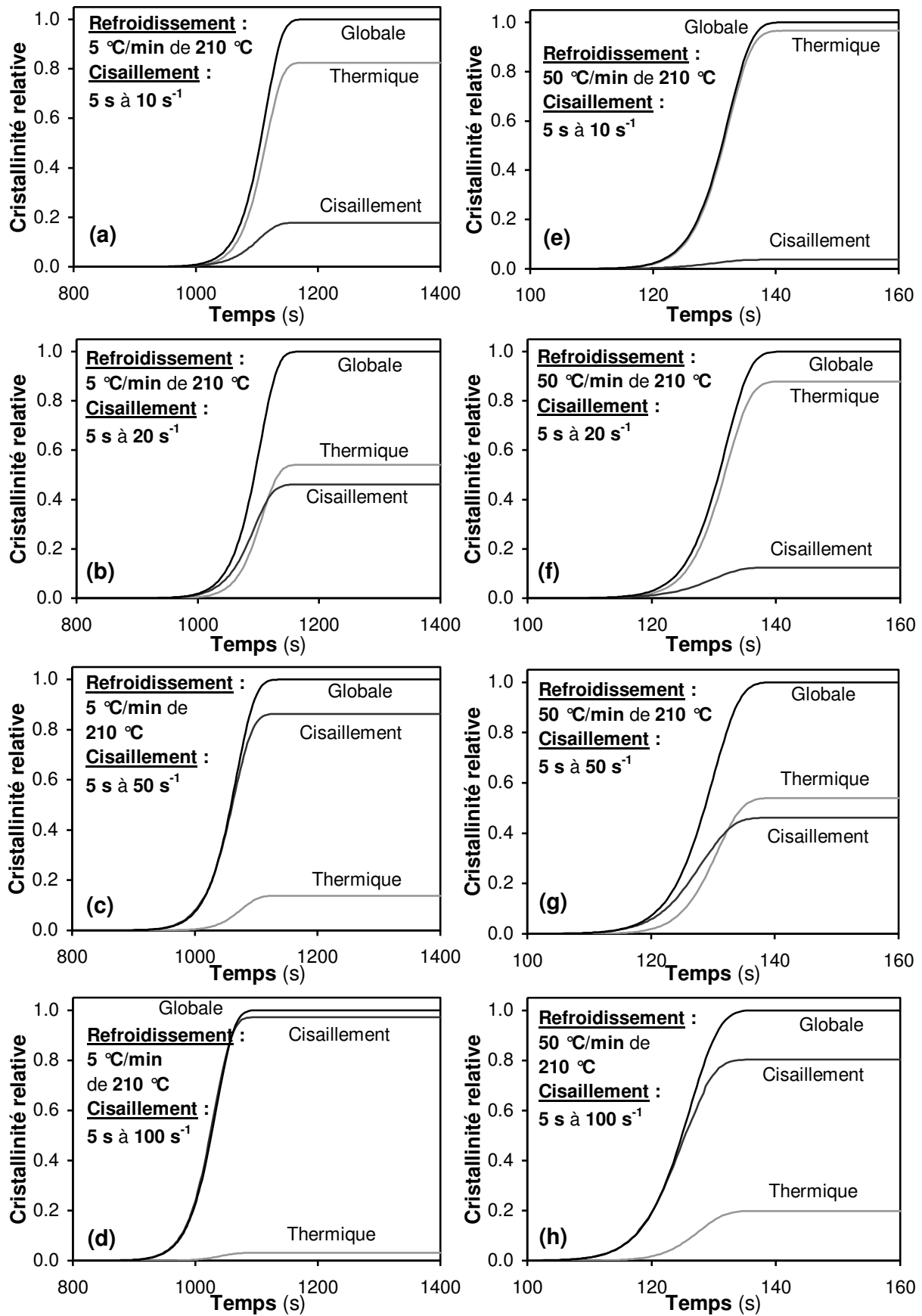


Figure 3.23 Evolution de la répartition de la cristallinité (fraction thermiquement induite, fraction induite par l'écoulement, cristallinité globale) pour des cinétiques thermiques lente (a, b, c, d) et rapide (e, f, g, h), à plusieurs taux de cisaillement.

Dans la couche dite de cisaillement, en se déplaçant de la zone centrale vers la zone proche de la paroi, le cisaillement et la vitesse de refroidissement sont de plus en plus intenses (**figure 3.23b**, **figure 3.23c** et **figure 3.23h**) et la fraction cristalline induite par l'écoulement augmente.

Enfin, proche des parois, la cinétique de refroidissement est tellement rapide que le polymère se solidifie quasi instantanément (effet de trempe) ; par conséquent, le temps de cisaillement réel peut être très inférieur aux 5 secondes imposées dans ces simulations. Cette zone est appelée « couche de peau ». Dans la section suivante, des simulations de cristallisations en conditions réellement anisothermes, dont l'évolution thermique résulte des conditions imposées aux limites et présentant donc des gradients de températures, sont effectuées. Elles permettent en particulier de reproduire les conditions de formation de cette couche de peau.

### 3.3.3. Cristallisation anisotherme

Dans les procédés industriels de mise en forme, le polymère chaud entre souvent en contact avec des parties métalliques refroidies (parois des moules d'injection, filières d'extrusion), ce qui induit un fort gradient de température entre l'interface polymère-métal et le cœur du polymère. De plus, les contraintes mécaniques générées par l'écoulement sont fortement dépendantes des propriétés rhéologiques du matériau, elles mêmes affectées par la température. La diversité des conditions thermomécaniques se traduit, à la fin du refroidissement, par une hétérogénéité de la microstructure finale, en termes de nature, densité et taille des cristallites formés.

#### 3.3.3.1. Configuration étudiée

L'application de notre modèle à la configuration d'écoulement de cisaillement de Couette, dans les conditions anisothermes, fournit des informations utiles sur la manière dont les processus de germination et croissance cristallines sont affectés par les conditions de mise en forme.

La configuration géométrique de l'écoulement est celle de la **figure 3.1**, avec les conditions aux limites et initiales suivantes :

- à  $y = 0$ , la paroi n° 1 est supposée fixe :  $U_1 = 0$ . La condition limite thermique est un échange convectif :  $T_\infty = 50\text{ °C}$  et coefficient d'échange de  $5000\text{ W/m}^2\text{K}$  ;
- à  $y = w$ , la paroi n° 2 est animée d'une vitesse  $U_2$  pendant un temps de cisaillement  $t_s$ , comme exprimé par les équations (3.1) et (3.2). En outre, la paroi n° 2 est supposée adiabatique :  $\Phi_2 = 0$  ;
- à  $t = 0$ , le champ de vitesse dans le fluide est supposé nul et sa température égale à la température de fusion à l'équilibre  $T_m^0$ .

Ces conditions nous permettent d'étudier une configuration unidimensionnelle proche de celle rencontrée dans les procédés de mise en forme, à savoir l'écoulement de Poiseuille d'un polymère fondu entre des parois refroidies. A la paroi n° 2, les conditions imposées modélisent une symétrie afin de simuler, en première approximation, la zone centrale d'un écoulement de Poiseuille, que l'on désignera par « cœur » dans l'analyse des résultats. La différence majeure est que le profil de taux de cisaillement s'annule au centre d'un écoulement 2D, ce qui n'est pas le cas avec notre hypothèse de symétrie. Après le

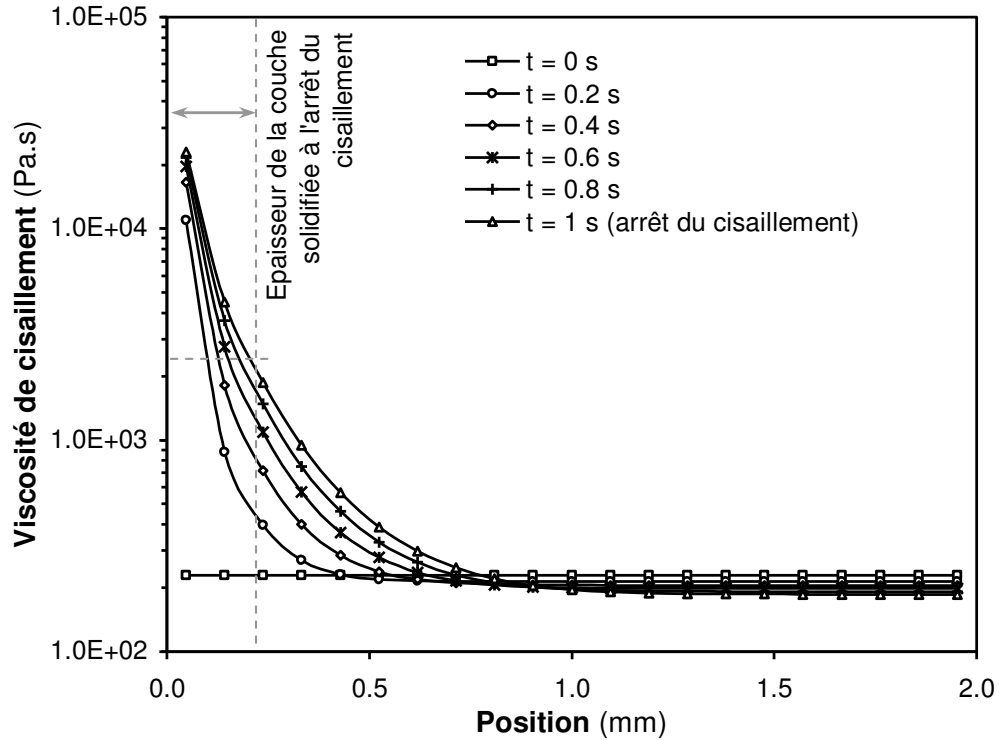
cisaillement de courte durée, le polymère achève son refroidissement et sa cristallisation sous conditions statiques.

### 3.3.3.2. Profils de viscosité et de vitesse pendant le cisaillement

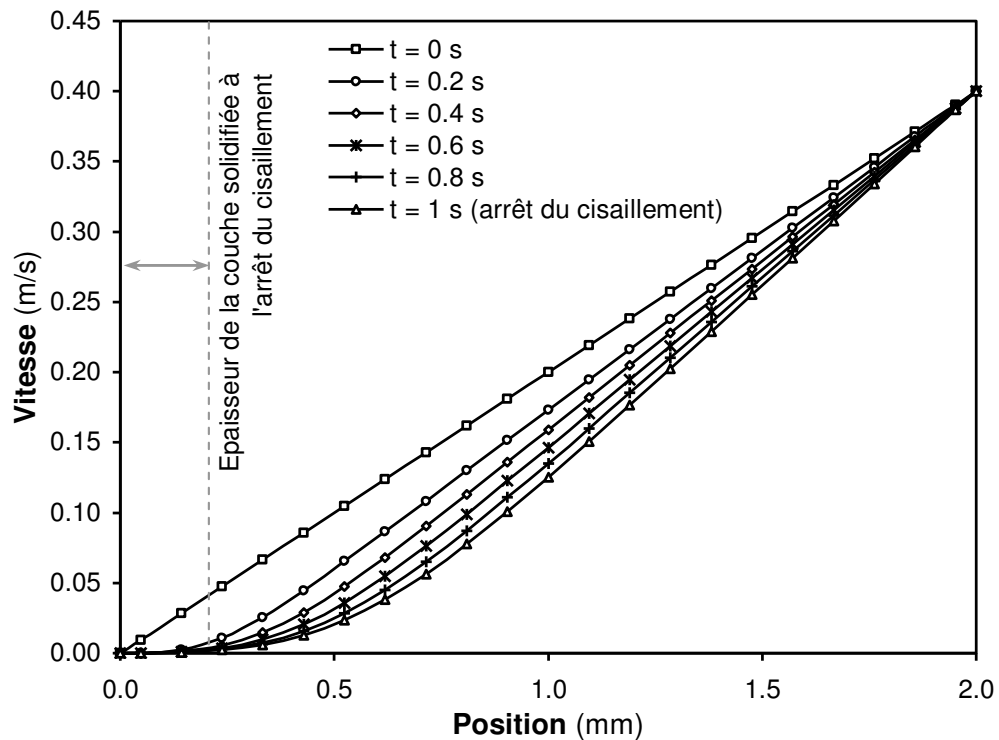
Le polymère fondu ayant un comportement non Newtonien, les profils de vitesse et de viscosité de cisaillement sont totalement dépendants l'un de l'autre. En effet, pour notre configuration de Couette, un gradient transversal de viscosité induira un gradient de résistance à l'écoulement et donc une déviation du profil de vitesse par rapport au profil linéaire initial. Réciproquement, l'effet rhéofluidifiant aura pour effet de réduire la viscosité dans les zones où le gradient transversal de vitesse est élevé. A ceci s'ajoutent les effets conjugués du refroidissement et de la cristallisation, qui tendent à faire augmenter considérablement localement la viscosité.

L'évolution du profil de viscosité du polymère fondu pendant la durée du cisaillement est tracée sur la **figure 3.24**, et les profils de vitesse correspondants sur la **figure 3.25**. A l'instant initial  $t = 0^+$ , dès que l'écoulement s'établit, la température est homogène et la cristallisation n'a pas débuté : la viscosité est donc également homogène et le profil de vitesse est linéaire. En raison de l'effet de trempes thermique au voisinage de la paroi ( $y = 0$ ), la viscosité s'élève rapidement. Le profil de vitesse s'infléchit et la distribution du taux de cisaillement (gradient transversal de la vitesse) s'en trouve modifiée : l'écoulement se fige proche de la paroi, tandis que le taux de cisaillement augmente dans la zone de cœur, entraînant une diminution de la viscosité. Lorsque le cisaillement s'arrête ( $t = 1$  s), on peut évaluer l'épaisseur de la couche solidifiée à environ 0.2 mm en prenant comme critère une augmentation de viscosité d'au moins une décade par rapport à la valeur initiale. Dans les procédés industriels, en particulier le procédé d'injection, la formation de la gaine solide est un phénomène crucial car elle entraîne une réduction de la section de passage du polymère encore fluide (perte de charge supplémentaire) et donc une augmentation de la pression lors de la phase de remplissage du moule.

L'influence de la cinématique de l'écoulement sur la cristallisation est primordiale. En effet, dans notre approche numérique, le profil de vitesse est la donnée d'entrée nécessaire au calcul du tenseur des contraintes viscoélastiques et donc de la germination induite par l'écoulement.



**Figure 3.24** Evolution du profil de viscosité pendant le cisaillement ( $1 \text{ s à } 200 \text{ s}^{-1}$ ), due à la solidification sous l'effet de la température et de la cristallisation. La couche solidifiée est définie comme la zone pour laquelle la viscosité augmente d'au moins une décade par rapport à la viscosité initiale.



**Figure 3.25** Evolution du profil de vitesse pendant le cisaillement ( $1 \text{ s à } 200 \text{ s}^{-1}$ ), due à la solidification sous l'effet de la température et de la cristallisation

### 3.3.3.3. Evolution de la contrainte viscoélastique et de la germination induite

L'évolution de la trace du tenseur des extra-contraintes viscoélastiques  $\text{tr}(\boldsymbol{\tau}^{VE})$ , qui se résume pour cet écoulement à la contrainte normale  $\tau_{xx}^{VE}$ , est représentée sur la **figure 3.26** pour plusieurs positions dans l'épaisseur du polymère. Dans un souci de clarté, le tracé se limite aux 10 premières secondes, celles pendant lesquelles l'essentiel de la germination induite par le cisaillement se produit (**figure 3.27**).

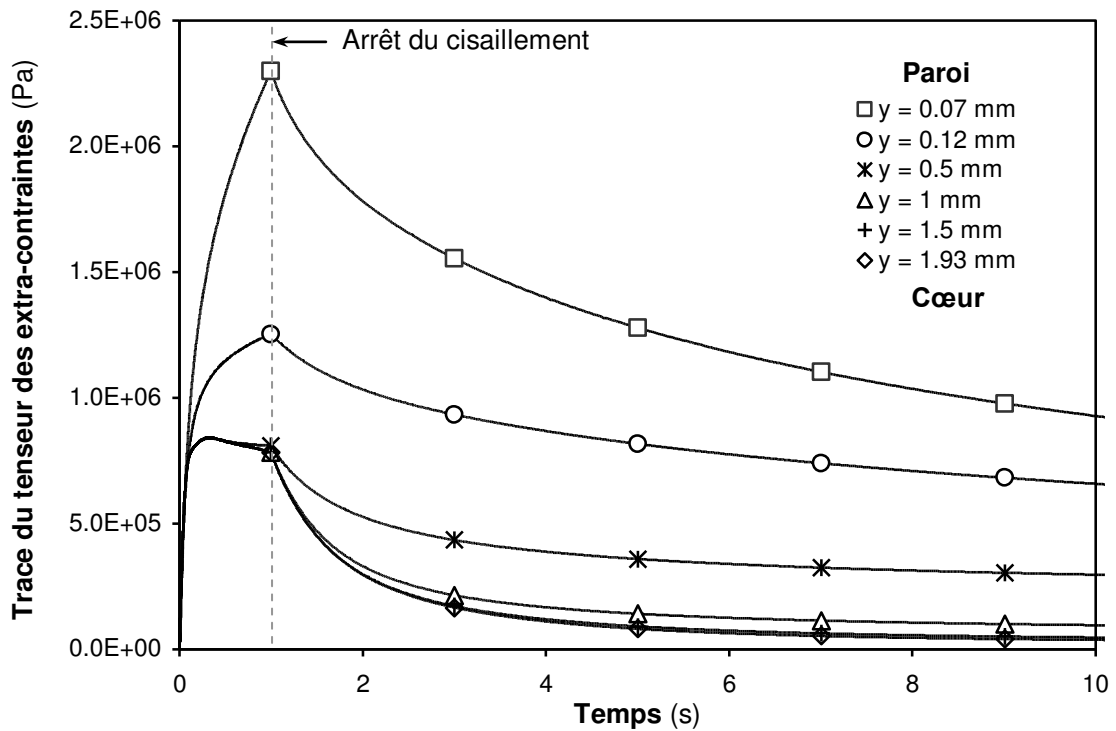
La contrainte normale atteint sa valeur la plus élevée dans la zone la plus proche de la paroi. En effet, c'est dans cette zone que se produit d'abord la chute de température et donc l'augmentation des fonctions rhéologiques (temps de relaxation, modules, viscosité) et ceci pendant que le cisaillement est appliqué. De plus, il s'agit de la zone de l'écoulement dans laquelle la déformation est la plus faible : l'effet de la relaxation non-linéaire, modélisé par la fonction d'amortissement  $h(\gamma)$ , y est très peu marqué. La conséquence de cette valeur de contrainte importante dans la zone pariétale est la formation d'un grand nombre de germes cristallins induits par l'écoulement.

On remarquera qu'au moment de l'arrêt du cisaillement, la densité réelle de germination induite par l'écoulement n'a atteint que 40 % de sa valeur finale. Paradoxalement, la plus grande partie de la germination induite par l'écoulement se produit donc à l'état statique. Ceci illustre bien le rôle important joué par la viscoélasticité dans le processus de cristallisation. Dans cette zone, la germination induite cesse complètement vers 3 - 4 secondes car la cristallisation y arrive à sa fin (voir **figure 3.29**) : il n'y a plus de volume amorphe disponible.

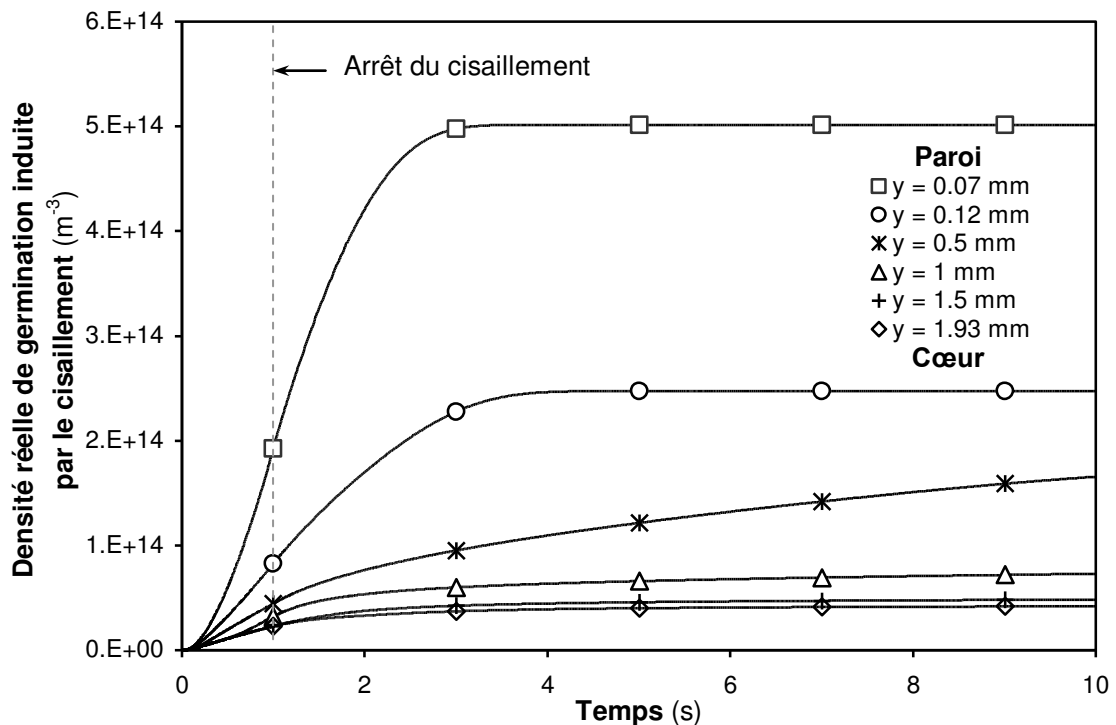
En se rapprochant du centre de l'écoulement, les valeurs de contrainte atteintes sont plus réduites, et les mécanismes de relaxation ont plus d'influence : la déformation augmentant plus rapidement que dans la zone pariétale, les effets non-linéaires entrent en jeu plus tôt et la contrainte commence à décroître bien avant l'arrêt du cisaillement. Il en résulte une germination induite beaucoup plus faible.

Enfin, à cœur, la germination induite par le cisaillement est très lente, mais se poursuit plus longtemps car la cristallisation s'y termine en dernier lieu, après une trentaine de secondes.

Nous verrons par la suite que les zones comportant les plus grandes densités de germes induits ne sont pas forcément celles qui exhibent la cristallinité induite finale la plus élevée. En effet, il ne faut pas perdre de vue la « compétition » entre les deux types de germination (induite par la thermique / induite par l'écoulement) pour l'occupation du volume amorphe disponible. La répartition cristalline finale en un point donné, en termes de fractions volumiques, dépendra donc du rapport entre les densités de germination des deux types, et non de leurs valeurs absolues.



**Figure 3.26** Evolution de la trace du tenseur des extra-contraintes viscoélastiques (égale à la contrainte normale dans cette configuration) pendant les 10 premières secondes de la cristallisation, à plusieurs positions dans l'épaisseur (cisaillement : 1 s à 200 s<sup>-1</sup>)



**Figure 3.27** Evolution de la densité réelle de germination induite par le cisaillement  $N^{*f}$ , pendant les 10 premières secondes de la cristallisation, à plusieurs positions dans l'épaisseur (cisaillement : 1 s à 200 s<sup>-1</sup>)

#### 3.3.3.4. Evolution de la température et des différentes fractions cristallines

L'évolution de la température à 3 positions caractéristiques dans l'épaisseur du polymère (paroi, mi-épaisseur, cœur) est représentée sur la **figure 3.28**, après un cisaillement de 1 s à  $200 \text{ s}^{-1}$ . Les évolutions de la cristallinité globale  $\alpha$  et de la cristallinité induite par l'écoulement  $\alpha^f$  correspondantes sont reportées sur la **figure 3.29**. La cristallisation complète prend environ 33 s, et l'homogénéité thermique (refroidissement complet) est atteinte en un peu plus de 60 s. Remarquons que le cisaillement est déjà arrêté lorsque l'augmentation de la cristallinité commence à être visible. Cela signifie que dans ce cas, contrairement à celle de la température, l'influence de la cristallisation sur les caractéristiques rhéologiques est négligeable.

Dans la zone pariétale ( $y = 0$ ), le polymère est soumis à un effet de trempe : sa température chute extrêmement rapidement et il cristallise en environ 4 s. L'écoulement est sans effet sur la cristallisation, comme l'indique la valeur nulle de  $\alpha^f$ . A cœur, avant la cristallisation, la vitesse de refroidissement moyenne est d'environ  $180 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Vers  $t = 25 \text{ s}$ , la courbe de température se stabilise pendant quelques secondes autour de  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  : ce plateau correspond au dégagement de chaleur latente causé par la cristallisation. La structure cristalline finale à cœur est formée à 45 % de cristallites induits par l'écoulement et à 55 % de cristallites induits par la thermique (sphérolites). A la position intermédiaire  $y = 1 \text{ mm}$ , le polymère cristallise en 20 s et présente une cristallinité finale induite par l'écoulement d'environ 60 %.

En complément de ces aspects cinétiques, étudions maintenant plus en détail les microstructures obtenues en fin de cristallisation, et notamment l'influence du taux de cisaillement sur celles-ci.

#### 3.3.3.5. Microstructure cristalline finale : influence du taux de cisaillement

Les profils de cristallinité induite par l'écoulement en fin de cristallisation ( $\alpha = 1$  atteint sur toute l'épaisseur), après application de cisaillements de 1 s à différents taux, sont montrés sur la **figure 3.30**. Près de la paroi refroidie, il se forme quasi-exclusivement des cristallites d'origine thermique en raison de la chute très rapide de température. Lorsqu'on se déplace vers le cœur, la fraction cristalline induite par l'écoulement  $\alpha^f$  augmente. A durée identique, plus le taux de cisaillement est élevé, plus  $\alpha^f$  se rapproche de 100 %. Notons que dans le cas présent, un taux de cisaillement de inférieur à  $10 \text{ s}^{-1}$  n'a quasiment aucun effet sur la cristallisation.

Un maximum de  $\alpha^f$  est observé autour de 0.65 mm quel que soit le taux de cisaillement. Comme nous l'avons évoqué section 3.3.3.3, cette position ne correspond pas au maximum de densité de germination induite par l'écoulement, qui se trouve, lui, dans une zone plus proche de la paroi et complètement dominée par les effets thermiques.

Deux paramètres géométriques peuvent être utilisés afin de caractériser la microstructure cristalline obtenue : le nombre de cristallites par unité de volume de matériau (c'est la densité réelle de germination  $N^*$ ) et leur taille. Selon le mécanisme de croissance sphérolitique, lorsque les cristallites entrent en contact (*impingement*), le processus de croissance n'est plus sphérique mais dépend de l'espace amorphe disponible dans une direction donnée.

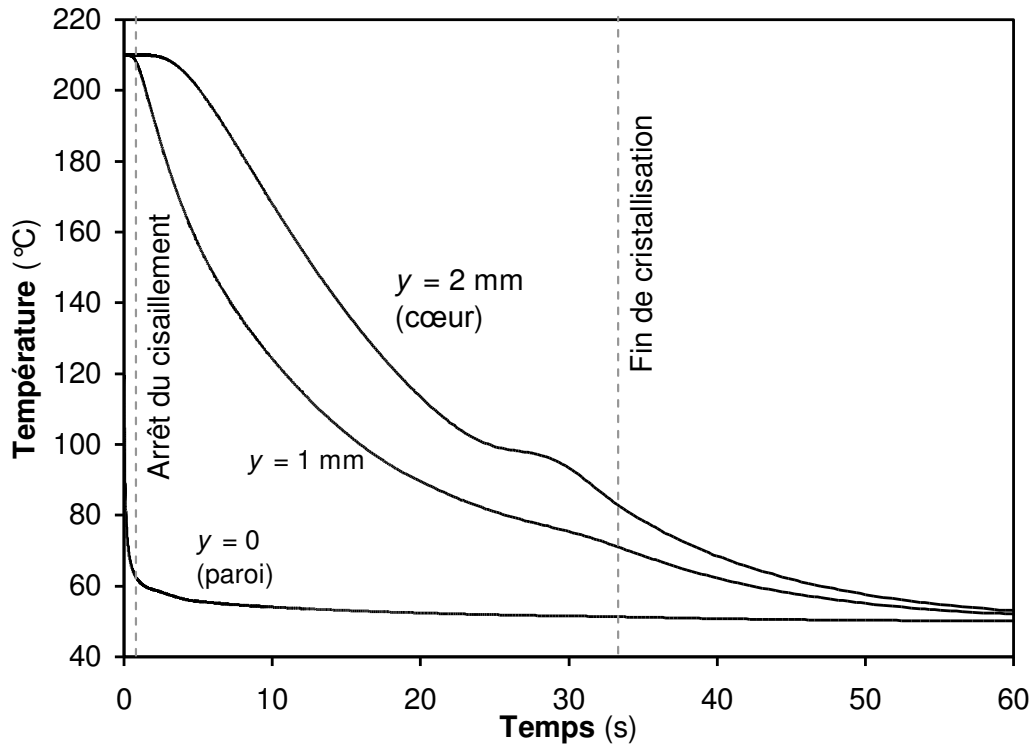


Figure 3.28 Evolution de la température pour plusieurs positions dans l'épaisseur (cisaillement : 1 s à 200 s<sup>-1</sup>)

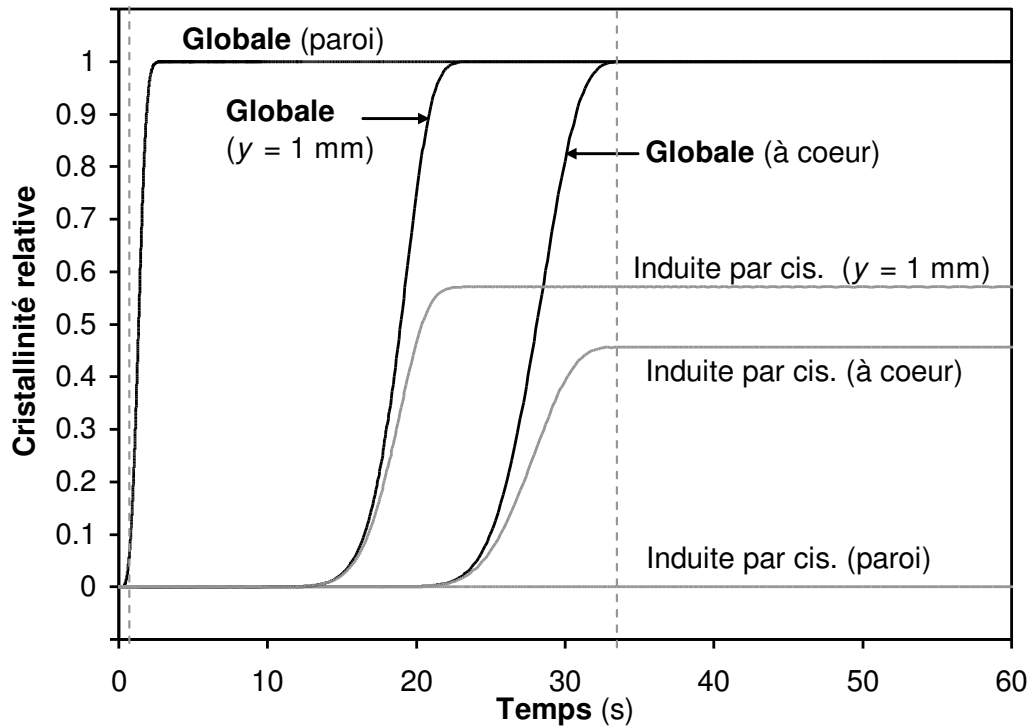
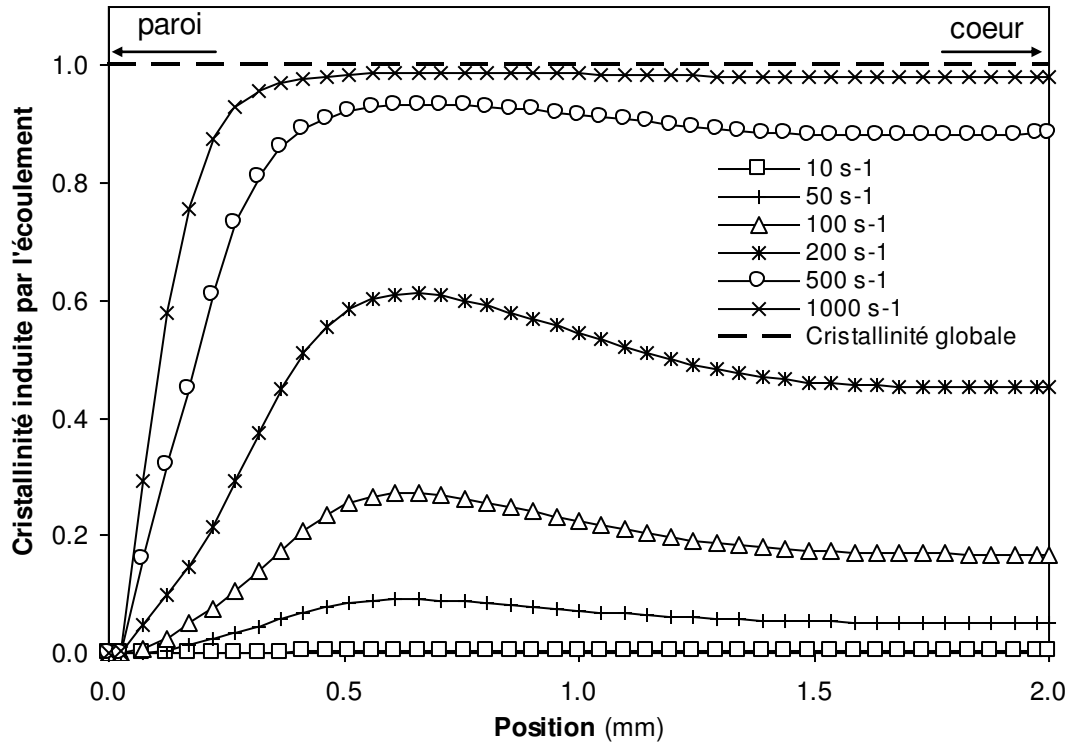


Figure 3.29 Evolution de la cristallinité globale et de la cristallinité induite par le cisaillement pour plusieurs positions dans l'épaisseur (cisaillement : 1 s à 200 s<sup>-1</sup>)





**Figure 3.30** Profil de la fraction cristalline induite par l'écoulement  $\alpha$  obtenue à la fin de la cristallisation (cristallinité globale  $\alpha = 1$ ) pour plusieurs taux de cisaillement et un temps de cisaillement  $t_s = 1$  s

La taille des sphérolites doit donc être caractérisée par un paramètre moyenné : le rayon équivalent moyen, c'est-à-dire le rayon d'une sphère moyenne dont le volume, multiplié par la densité de germination, donnerait localement la fraction cristallisée  $\alpha$ . Ce paramètre peut être défini pour les deux types de cristallinité, d'où les exposants  $T$  et  $f$  :

$$N^{*T,f} \frac{4\pi}{3} (R^{T,f})^3 = \alpha^{T,f} \quad (3.58)$$

ce qui conduit à :

$$R^{T,f} = \left( \frac{3}{4\pi} \frac{\alpha^{T,f}}{N^{*T,f}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.59)$$

Il a été considéré ici que les entités sphériques modélisant les cristallites sont des entités semi-cristallines : elles sont formées à la fois de matériau cristallisé et de matériau amorphe, à raison de la proportion donnée par la cristallinité finale  $X_\infty$ . C'est pourquoi  $X_\infty$  n'apparaît pas dans le calcul des rayons moyens. En d'autres termes, cela signifie dans notre modèle que la croissance de ces entités sphériques se fait toujours jusqu'à l'impingement, indépendamment de la cristallinité finale. Cette dernière n'aura donc une influence que sur la composition des entités cristallines, mais pas sur leur géométrie.

Les profils de densité réelle de germes induits par la thermique et induits par l'écoulement, à la fin de la cristallisation, sont représentés respectivement sur la **figure 3.31** et la **figure 3.33**. Les profils de rayon moyen correspondants sont donnés par la **figure 3.32** et la **figure 3.34**.

Près de la paroi, la densité de cristallites thermiquement induits est maximale (plus de  $5 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$ ) et leur taille est minimale. En revanche, la densité de cristallites induits par l'écoulement est négligeable en comparaison (moins de  $10^{14} \text{ m}^{-3}$ ). Dans cette zone, une microstructure à grains très fins, appelée « couche de peau » est obtenue. Dans les procédés industriels de fabrication, lorsque le polymère fondu s'écoule à proximité de parties métalliques refroidies (moule, filières), cette couche se solidifie quasi-instantanément sous les effets conjugués du refroidissement et de la cristallisation et se caractérise par de très nombreux sites de germination. Ici, l'épaisseur de la couche de peau apparaît indépendante du taux de cisaillement et peut être estimé à environ 0.15 mm (**figure 3.31**).

En s'éloignant de la paroi, en raison de la très mauvaise diffusivité thermique du polymère, l'effet de trempe est fortement réduit et l'effet de l'écoulement devient significatif. La densité de cristallites induits par le cisaillement augmente au détriment des cristallites d'origine thermique. Comme on pouvait s'y attendre, plus le taux de cisaillement est élevé, plus ces germes induits sont nombreux.

Dans notre modèle, la vitesse de croissance cristalline ne dépend explicitement que de la température ; toutefois, les paramètres du cisaillement affectent indirectement les valeurs des rayons des cristallites (**figure 3.32** et **figure 3.34**) : plus le taux de cisaillement est important, plus les cristallites obtenus sont de petite dimension, quel que soit leur type. En effet, un taux de cisaillement élevé induit une plus grande quantité de germes ; la cristallinité globale finale étant toujours égale à 1, d'après l'équation (3.59), les rayons moyens sont nécessairement plus petits.

A cœur, la densité de sphérolites thermiquement induits atteint sa valeur minimale (jusqu'à 1000 moins nombreux que dans la couche de peau). On remarquera que la densité de cristallites induits par l'écoulement peut être jusqu'à 20 fois plus importante que celle des cristallites d'origine thermique, à condition que le cisaillement ait été suffisamment intense ( $1000 \text{ s}^{-1}$  dans cet exemple). Quoi qu'il en soit, les rayons moyens des deux types de cristallites atteignent leur valeur maximale dans cette zone. La microstructure à cœur est donc caractérisée par des cristallites plutôt espacés, mais de grandes dimensions.

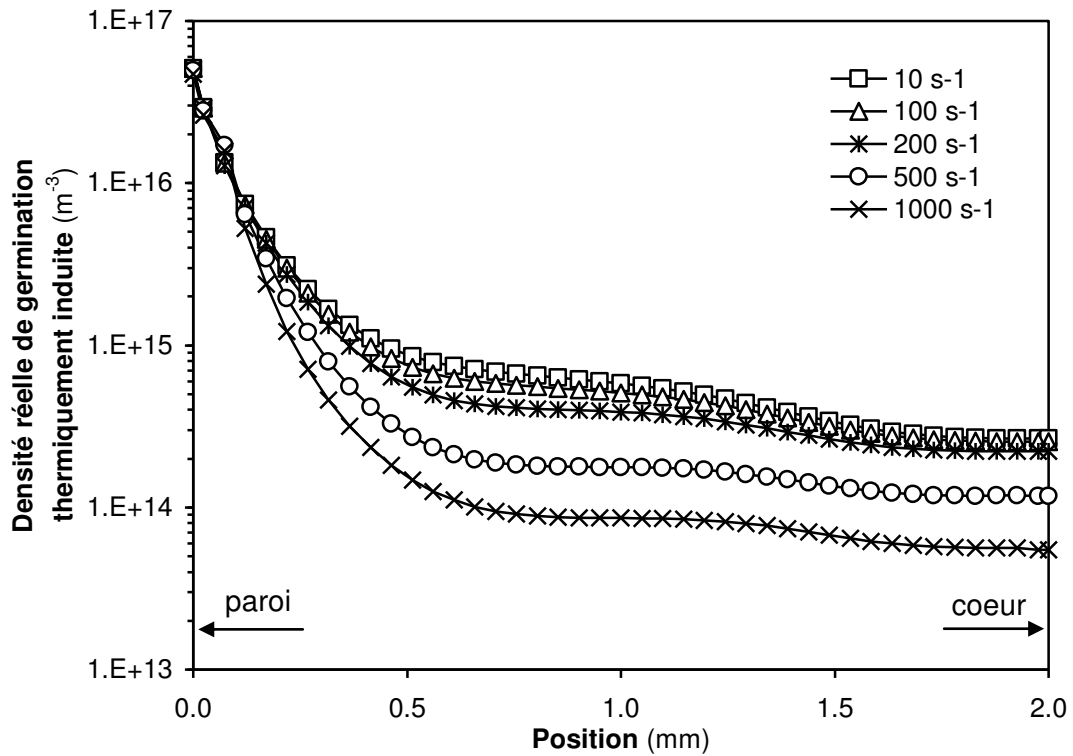


Figure 3.31 Profil de la densité réelle de germination induite par la thermique  $N^{*T}$  obtenue à la fin de la cristallisation pour plusieurs taux de cisaillement et un temps de cisaillement  $t_s = 1$  s.

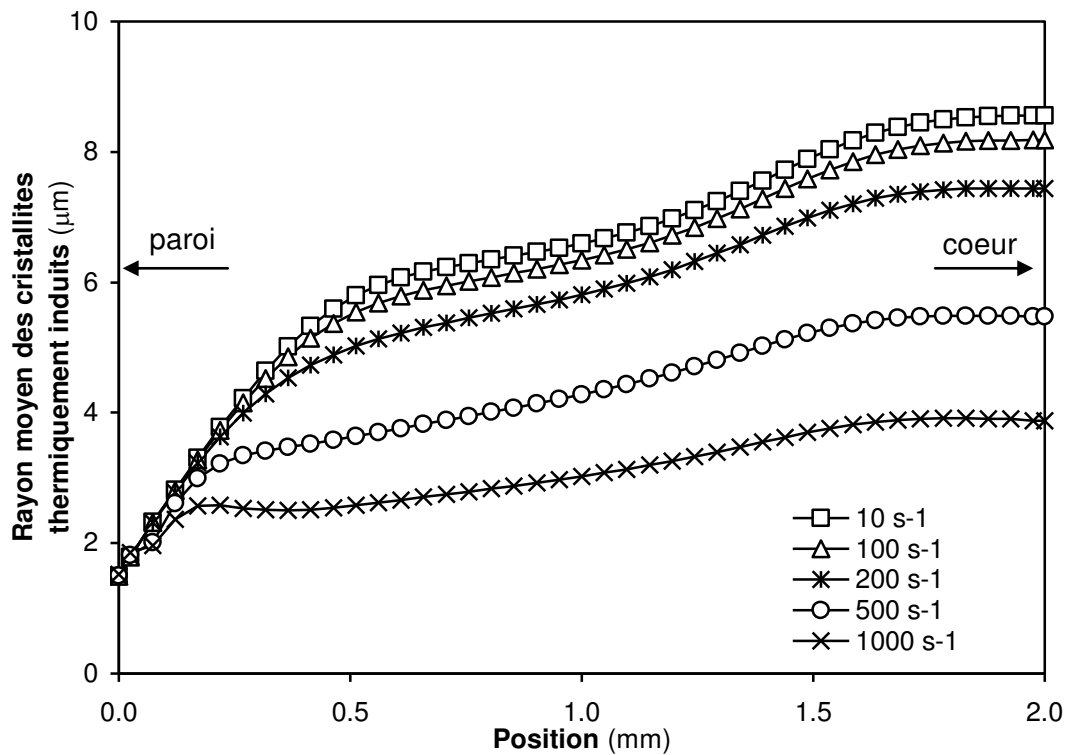


Figure 3.32 Profil du rayon moyen des cristallites induits par la thermique  $R^T$  obtenu à la fin de la cristallisation pour plusieurs taux de cisaillement et un temps de cisaillement  $t_s = 1$  s.

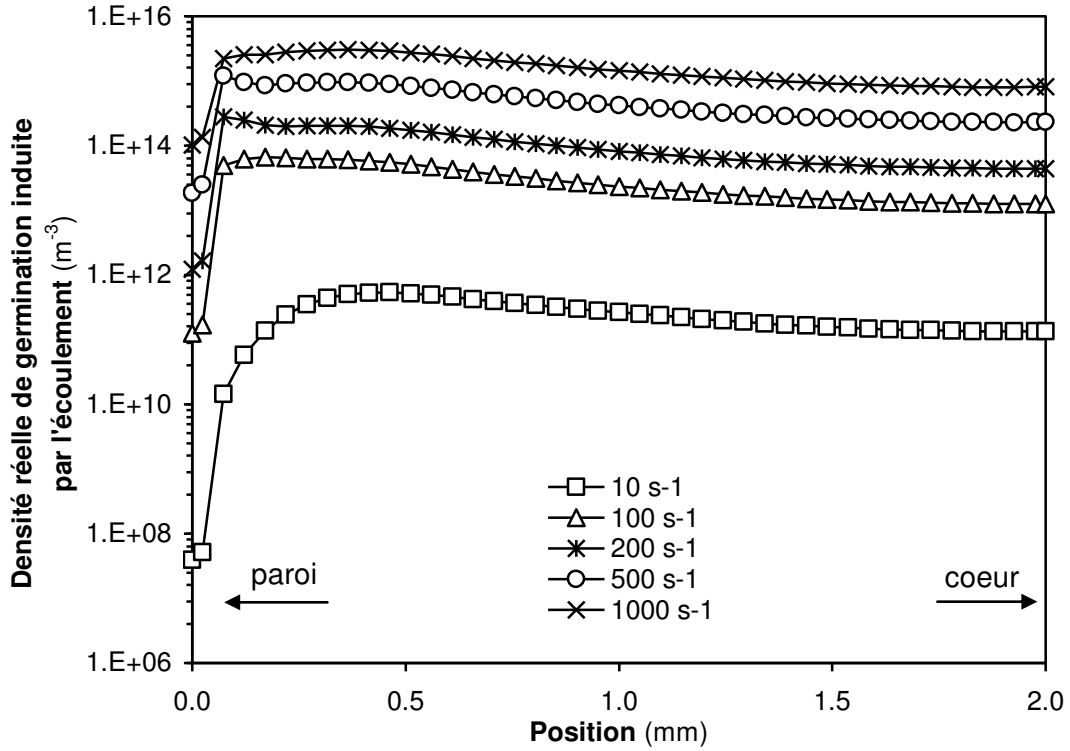


Figure 3.33 Profil de la densité réelle de germination induite par l'écoulement  $N^*$  obtenue à la fin de la cristallisation pour plusieurs taux de cisaillement et un temps de cisaillement  $t_s = 1$  s.

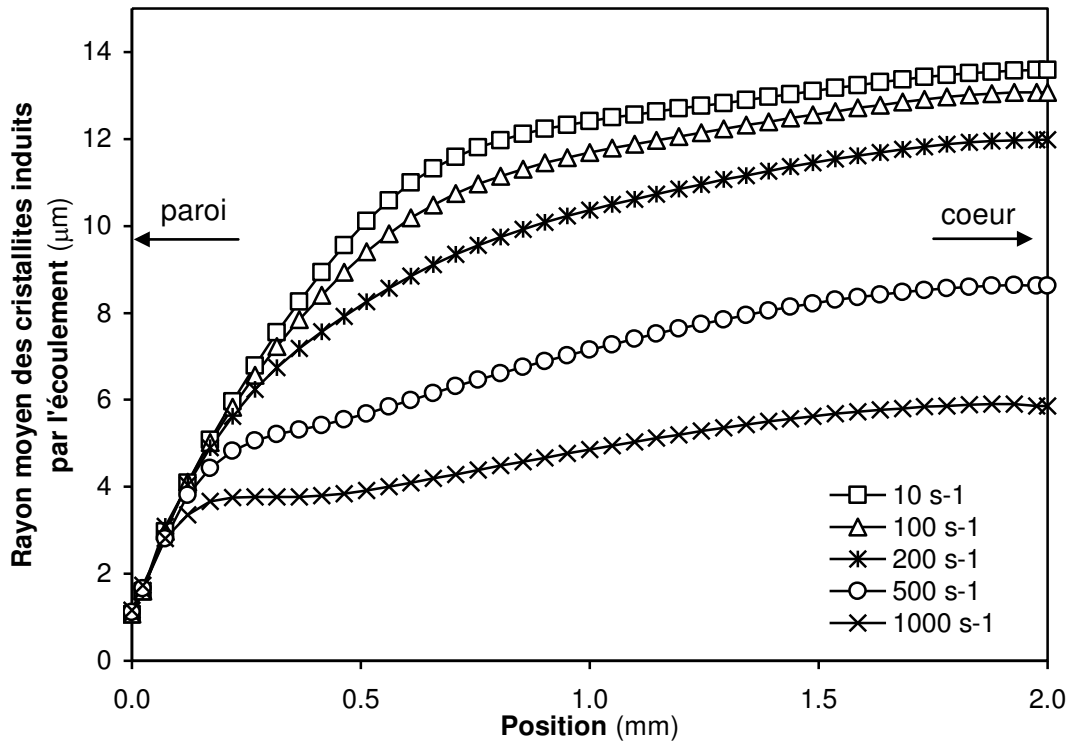


Figure 3.34 Profil du rayon moyen des cristallites induits par l'écoulement  $R$  obtenue à la fin de la cristallisation pour plusieurs taux de cisaillement et un temps de cisaillement  $t_s = 1$  s.

### 3.4. Conclusion : mise en relation avec le procédé industriel

Le modèle développé est appliqué à la cristallisation d'un iPP dans une configuration d'écoulement de Couette, sous plusieurs types de conditions thermiques. Dans le cas isotherme et à température constante, il prédit une diminution du temps de cristallisation dès que le taux et la durée du cisaillement atteignent une combinaison de valeurs critiques. Lorsque la durée du cisaillement dépasse une certaine valeur, la cinétique de cristallisation n'est plus accélérée (effet de saturation). Ces comportements sont comparables à ce qui a été observé expérimentalement.

Dans le cas du refroidissement à température homogène, la cinétique de refroidissement est imposée et les évolutions des taux de cristallinité (global, induit par la thermique, induit par l'écoulement) sont comparées pour différents taux de cisaillement. D'une part, pour une vitesse de refroidissement donnée, les simulations montrent clairement un temps de cristallisation plus court ainsi qu'une augmentation de la cristallinité induite par l'écoulement lorsque le taux de cisaillement augmente. D'autre part, si le taux de cisaillement est fixé, l'augmentation de la vitesse de refroidissement a un effet d'amplification de la cristallisation thermiquement induite. Cette configuration peut représenter ce qui se passe localement dans les procédés industriels de mise en forme. Un cisaillement modéré combiné à un refroidissement lent correspond aux conditions auxquelles le polymère est soumis dans la zone centrale d'une pièce injectée. Il en résulte une cristallisation presque totalement gouvernée par les effets thermiques. Plus près des parois, la couche dite de cisaillement se caractérise par une vitesse de refroidissement plus élevée et un cisaillement plus intense ; la plupart des cristallites formées sont alors induites par l'écoulement.

Enfin, le cas anisotherme a pour but de mettre en évidence l'effet de forts gradients de température et de vitesses de refroidissement hétérogènes sur la microstructure obtenue à la fin de la cristallisation. Les caractéristiques telles que la densité locale de germes et les rayons moyens de cristallites sont calculées. Ce cas s'approche de ceux rencontrés dans les procédés industriels ; la principale différence concerne le profil de vitesse, initialement linéaire dans le cas de l'écoulement de Couette, mais plus complexe dans les écoulements en conduites ou en canaux plans. Par conséquent, l'effet de l'écoulement dépendra du taux de cisaillement, donc de la position dans l'épaisseur (cœur, zone pariétale). De plus, les procédés tels que l'injection se caractérisent par d'importantes variations de pression au cours du cycle, ayant un effet significatif sur les mécanismes de cristallisation.

A cela, il faut ajouter l'effet de l'écoulement du front de matière, se produisant pendant la phase de remplissage du procédé d'injection : l'effet fontaine induit une déformation de type élongationnel de la couche de polymère qui entre en contact avec les parois de la cavité moulante pour former la couche de peau. Néanmoins, la cinétique thermique extrêmement rapide dans cette zone masque complètement l'effet de la germination induite par l'écoulement. Le résultat sera donc très semblable à ce que prédit notre modèle dans le cas simple de l'écoulement de Couette : une couche de peau présentant une structure cristalline à germes très nombreux et très petits, essentiellement d'origine thermique.

Les caractéristiques d'une couche de cisaillement de pièce injectée sont obtenues dans la zone intermédiaire de notre configuration (à partir de 0.3 mm) jusqu'au centre pour les valeurs de taux de cisaillement élevées ( $1000 \text{ s}^{-1}$ ) : une forte densité de cristallites induits par l'écoulement et une densité de cristallites thermiquement induites inférieure d'environ un

ordre de grandeur. La répartition exacte dépend de la cinétique thermique, donc de l'éloignement par rapport à la paroi.

Enfin, la zone à cœur, composée de sphérolites d'origine thermique et de grandes dimensions, est elle aussi retrouvée pour des cisaillements modérés, de l'ordre de  $10 \text{ s}^{-1}$ . Toutefois, dans une pièce injectée, la germination induite par l'écoulement serait moins importante en raison d'un cisaillement quasi-nul au centre.



---

# Chapitre 4

## Validation d'une instrumentation thermique pour moule d'injection

---

<b>4.1. Développement de l'instrumentation .....</b>	<b>125</b>
<b>4.2. Matériel d'essai.....</b>	<b>126</b>
4.2.1. Presse à injecter .....	126
4.2.2. Pièce injectée et moule d'injection.....	126
4.2.3. Système d'acquisition des données.....	128
4.2.4. Conditions d'injection.....	128
<b>4.3. Méthodologie de traitement des mesures.....</b>	<b>129</b>
4.3.1. Correction d'offset des températures mesurées .....	129
4.3.2. Filtrage des températures mesurées .....	129
4.3.3. Inversion .....	129
<b>4.4. Résultats de mesure .....</b>	<b>132</b>
4.4.1. Influence du type de polymère sur la signature thermique : mise en évidence de la cristallisation .....	134
4.4.2. Influence des paramètres d'injection sur la signature thermique.....	135
4.4.2.1. Influence du débit d'injection.....	135
4.4.2.2. Influence de la pression de maintien.....	136
4.4.2.3. Influence de la température d'injection .....	137
4.4.2.4. Influence de la température de régulation de l'outillage.....	138
4.4.3. Validation d'un modèle thermique du refroidissement .....	139
<b>4.5. Conclusions .....</b>	<b>144</b>

---





## Chapitre 4

# Validation d'une instrumentation thermique pour moules d'injection

*L'ouvrier qui veut bien faire son travail doit commencer par aiguïser ses instruments.*

CONFUCIUS, *Entretiens*, XV.9

La cristallisation est un des phénomènes de transformation intervenant dans le matériau au cours de sa mise en forme dans les procédés industriels. Nous avons démontré qu'il existait une forte interaction entre la cristallisation et les autres phénomènes physiques (écoulement, transferts thermiques). La mesure des transferts thermiques est par conséquent un outil essentiel à la compréhension de ces interactions. L'étude de la résistance thermique de contact (RTC) polymère/ moule est un exemple de problématique faisant fortement appel à l'instrumentation thermique du procédé d'injection : on peut notamment citer les travaux de [Delaunay et al. 2000a], [Le Goff et al. 2005] ou encore [Bendada et al. 2004].

Plus spécifiquement à notre contexte, les codes de calcul développés au cours du projet OSOTO doivent être validés expérimentalement sur des outillages d'injection équipés d'une instrumentation thermique pour la mesure précise des températures et flux de chaleur cédés par le polymère lors du cycle. Les essais effectués et présentés ici ont pour but de valider l'outil de mesure pour une mise en œuvre future, sur des moules de production, de la technologie développée.

### 4.1. Développement de l'instrumentation

Pour des raisons de confidentialité liées au dépôt d'un brevet, aucune information ne peut être donnée concernant la solution technologique mise en œuvre pour l'instrumentation. Retenons simplement les points-clés suivants :

- l'objectif est de pouvoir connaître à tout instant du cycle d'injection la température et la densité de flux thermique à l'interface moule-matière en un point donné ;
- il est impossible de placer des moyens de mesure par contact (thermocouples) à l'interface même, pour des raisons de tenue mécanique des capteurs d'une part et pour éviter de perturber les phénomènes physiques à l'interface ;
- des mesures de température sont donc effectuées dans la masse du moule à différentes profondeurs et permettent, par l'utilisation d'un algorithme numérique (méthode inverse de conduction 1D de la chaleur dite de « retour vers la surface », [Raynaud et Bransier 1986]) de

calculer l'évolution de la température de surface du moule ainsi que de la densité de flux surfacique au cours du cycle d'injection ;

Dans le cadre d'un projet BQR (Bonus Qualité Recherche) INSA, plusieurs étudiants ingénieurs de l'INSA de Lyon en « Projets de Fin d'Etudes » ont contribué au développement de cette instrumentation. Suite à ces études, en collaboration avec le Pôle Européen de Plasturgie pour les moyens de fabrication, un fluxmètre sous forme d'insert de moule a été réalisé afin de valider la solution technologique : résistance et tenue des thermocouples lors de la fabrication, fiabilité à l'utilisation, sensibilité et résolution temporelle de la mesure.

Des essais sur presse à injecter industrielle ont été effectués au Site de Plasturgie de l'INSA de Lyon en utilisant un moule déjà existant et aménagé pour recevoir l'insert. Nous nous limiterons à présenter la méthodologie d'essais et de validation de cette instrumentation, ainsi qu'une synthèse des résultats obtenus suite à ces essais.

## 4.2. Matériel d'essai

### 4.2.1. Presse à injecter

La presse utilisée est une machine de marque Billion, type Hercule H470 200T, à fonctionnement hydro-mécanique (fermeture à genouillère). La force de fermeture assurée par cette machine s'élève à 2010 kN.

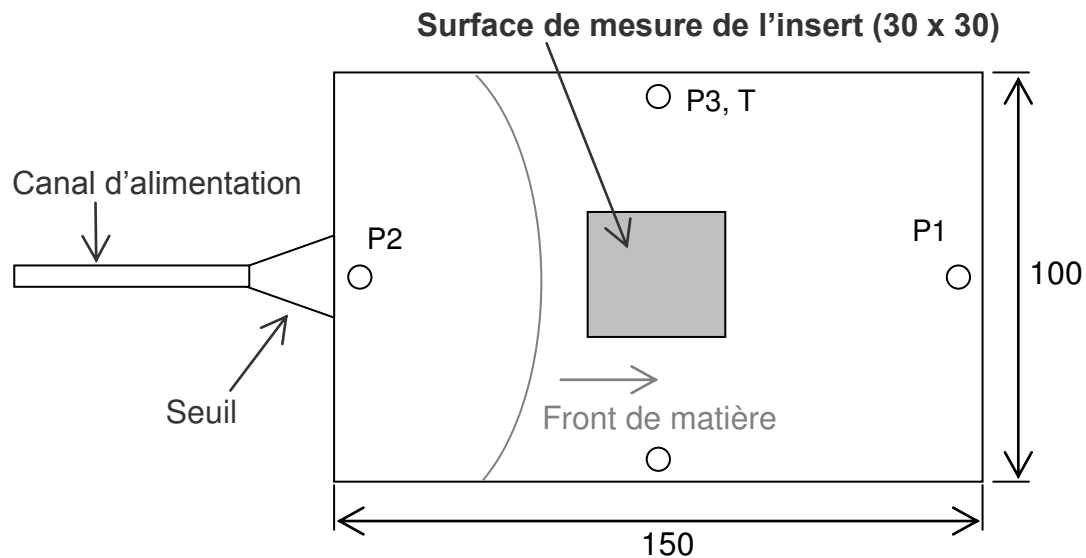


Figure 4.1 Presse à injecter Billion Hercule H470 200T du Site de Plasturgie de l'INSA de Lyon

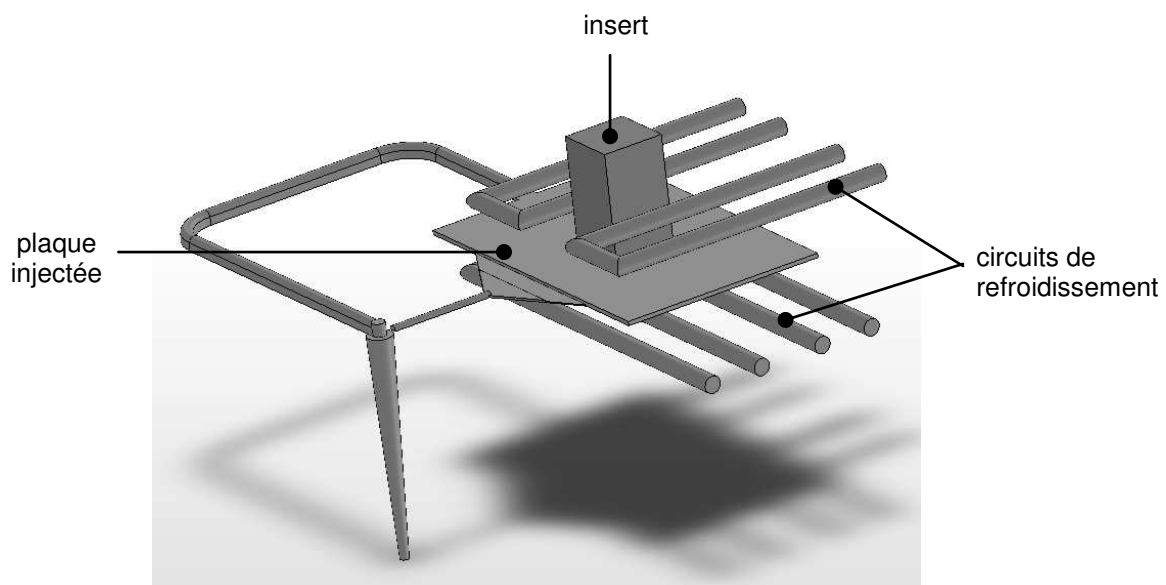
### 4.2.2. Pièce injectée et moule d'injection

Nous avons utilisé un moule préexistant développé et utilisé dans le cadre de travaux précédents ([Chailly 2007]). Il permet l'injection d'une plaque rectangulaire de dimensions

150 mm × 100 mm × 2 mm (**figure 4.2**). Dans la partie mobile, une lumière (à l'origine destinée à recevoir un insert parallélépipédique de mesure de pression) permet le montage de l'insert fluxmétrique à tester, positionné en regard de la surface la plus grande de la plaque, en son milieu. Deux points d'injection sont disponibles sur cette empreinte, mais afin d'obtenir l'écoulement le plus unidirectionnel possible, nous utilisons uniquement le point d'injection positionné sur le petit côté de la pièce. En effet, la largeur d'écoulement plus faible dans cette direction permet d'obtenir un front de matière faiblement incurvé plus rapidement. Le circuit d'alimentation matière ainsi que les circuits de refroidissement sont schématisés sur la **figure 4.3**.



**Figure 4.2** Géométrie de la plaque injectée avec le point d'injection utilisé.  
Positionnement de l'insert et des capteurs de pression.



**Figure 4.3** Géométrie de la plaque injectée, avec le positionnement de l'insert, le canal d'alimentation matière et les canaux de refroidissement. Le deuxième seuil d'injection, inutilisé ici, est visible au premier plan.

### 4.2.3. Système d'acquisition des données

Les signaux analogiques issus des thermocouples (et de capteurs de pression utilisés à titre d'informations qualitatives, mais dont les mesures ne sont pas exploitées) sont acquis par une platine de conditionnement Kistler. Celle-ci est équipée d'un module amplificateur de tension à 4 voies, pour la connexion de thermocouples de type K ou J, avec entrée différentielle et compensation de soudure froide. Les plages de mesure disponibles sont (I) : 0 à 400 °C (erreur < 0.5 %) ou (II) : 0 à 200 °C (erreur < 0.2 %). La platine dispose également d'un module amplificateur de charge à 4 voies, pour les capteurs piézoélectriques. Les données sont finalement numérisées pour traitement sur PC grâce au logiciel Kistler Dataflow.

### 4.2.4. Conditions d'injection

Les injections ont été effectuées avec 3 matériaux différents : un polybutylène téréphtalate (PBT, très semi-cristallin), un polypropylène (PP, moyennement semi-cristallin) et un polystyrène (PS, amorphe). Diverses conditions d'injection ont été testées en modifiant les paramètres suivants : débit d'injection, pression de maintien, température matière et température de régulation de moule.

Le principal objectif a été la validation du fonctionnement du capteur de manière globale, c'est à dire la capacité à effectuer des mesures des températures exploitables pour le calcul des températures et flux surfaciques. Il s'agissait également de vérifier que la résolution temporelle de la mesure était suffisante pour représenter les différentes phases du cycle d'injection, en particulier la phase de remplissage. De plus, certaines conditions d'injection ont été choisies de manière à induire des défauts sur les pièces (incomplets, retassures...), afin de déterminer s'ils pouvaient être corrélés à des « signatures thermiques » particulières du procédé. Le plan d'expériences a consisté à se placer dans les conditions d'injection standard menant à une « pièce bonne », puis à faire varier les paramètres un par un autour des valeurs standard, tout en restant dans la limite de faisabilité de l'injection. Pour chaque série, une dizaine d'essais après mise en régime du moule ont été effectués. Au cours de ces essais, les 3 types de polymères ont pu être injectés avec une très bonne reproductibilité des mesures. Les paramètres d'injection utilisés sont reportés dans le **tableau 4.1**.

N° série	Matière	Débit inj. (cm <sup>3</sup> /s)		T matière (°C)	P maintien (bar)	T régul. (°C)
PP_02	Total Petrochemicals Polypropylene PPH 7060	40		220	750	40
PP_03	Total Petrochemicals Polypropylene PPH 7060	40		220	100	40
PP_04	Total Petrochemicals Polypropylene PPH 7060	40		220	900	40
PP_05	Total Petrochemicals Polypropylene PPH 7060	20		220	750	40
PP_06	Total Petrochemicals Polypropylene PPH 7060	80		220	750	40
PP_07	Total Petrochemicals Polypropylene PPH 7060	40		260	750	40
		<i>Palier 1</i>	<i>Palier 2</i>			
PBT_01	DSM Arnite T06 202 (PBT)	23 (1.2 s)	18 (0.4 s)	270	800	100
PBT_02	DSM Arnite T06 202 (PBT)	23 (1.2 s)	18 (0.4 s)	270	300	100
PBT_03	DSM Arnite T06 202 (PBT)	23 (1.2 s)	18 (0.4 s)	270	300	120
PBT_04	DSM Arnite T06 202 (PBT)	23 (1.2 s)	18 (0.4 s)	270	800	120
PBT_05	DSM Arnite T06 202 (PBT)	23 (1.2 s)	18 (0.4 s)	285	800	100
PS_01	BP Polystyrene 5300 (PS choc)	15		220	600	40
PS_02	BP Polystyrene 5300 (PS choc)	15		220	100	40
PS_03	BP Polystyrene 5300 (PS choc)	5		220	600	40
PS_04	BP Polystyrene 5300 (PS choc)	100		220	600	40
PS_05	BP Polystyrene 5300 (PS choc)	15		250	600	40

**Tableau 4.1** Matériaux et paramètres d'injection utilisés au cours des essais

## 4.3. Méthodologie de traitement des mesures

### 4.3.1. Correction d'offset des températures mesurées

Au cours du fonctionnement de la chaîne de mesure, il apparaît un décalage par rapport au zéro des mesures de températures données par chacun des thermocouples, vraisemblablement lié à l'échauffement des composants électroniques de la platine de conditionnement.

Afin de ramener les mesures à la même référence, il est donc nécessaire de connaître la valeur de ce décalage (ou offset). Pour cela, nous laissons le moule au repos pendant une durée suffisamment longue pour considérer que l'équilibre thermique est atteint (i.e. la température du moule est homogène). La platine de conditionnement étant également supposée avoir atteint un régime thermique établi, nous relevons l'écart de température mesuré entre chaque thermocouple et un thermocouple de référence (choisi arbitrairement). Lors du traitement des données acquises au cours des cycles d'injection, nous appliquons alors à chaque mesure de température une correction égale à la valeur d'offset déterminée pour chacun de thermocouples, généralement de l'ordre de 0.1 à 0.4 °C.

### 4.3.2. Filtrage des températures mesurées

Les mesures brutes de température acquises par la platine de conditionnement présentent un bruit trop important pour que l'étape suivante du traitement, c'est-à-dire le calcul de flux surfacique par résolution du PICC, donne des résultats exploitables. Il est donc indispensable d'effectuer au préalable un filtrage (ou lissage) des mesures. La résolution temporelle d'acquisition étant relativement élevée (500 Hz), un filtre glissant peut être appliqué sans entraîner une dégradation trop importante de la résolution temporelle des mesures par rapport aux temps caractéristiques du procédé.

Si  $L$  est la largeur du filtre glissant, chaque point du profil de température filtré  $T_i^{filtrée}$  est calculé comme la moyenne arithmétique des températures brutes situées dans l'intervalle  $[i - L ; i + L]$  :

$$T_i^{filtrée} = \frac{1}{2L + 1} \sum_{j=i-L}^{i+L} T_j^{brute} \quad (4.1)$$

Nous avons utilisé ici une largeur de filtre  $L = 120$ . La **figure 4.8** montre les températures acquises par les thermocouples pendant un cycle d'injection et la **figure 4.9** présente les courbes de températures corrigées (offset) et filtrées utilisées pour l'inversion.

### 4.3.3. Inversion

L'algorithme mis en œuvre pour résoudre le problème inverse de conduction de la chaleur est basé sur la méthode unidimensionnelle de retour vers la surface, développée par [Raynaud et Bransier 1986].

Les paramètres numériques de l'algorithme d'inversion doivent être déterminés de manière à obtenir une bonne stabilité (c'est-à-dire un résultat peu bruité) tout en assurant une dégradation minimale de la résolution temporelle des mesures (lissage non excessif).

Ces paramètres numériques sont au nombre de 3 : le pas de temps d'inversion  $\Delta t$ , le nombre de pas d'espace dans la zone inverse  $m$  et le nombre de pas d'espace dans la zone directe  $n$ . Les valeurs choisies ( $\Delta t = 0.01$  s,  $m = 30$  et  $n = 40$ ) sont validées en simulant les mesures au moyen d'un modèle numérique direct et en utilisant ces mesures simulées pour une inversion, afin d'obtenir la température de surface et la densité de flux. Ces dernières sont alors comparées à la température de surface et la densité de flux obtenues par le modèle direct (**figure 4.4** et **figure 4.5**). On peut dès à présent remarquer que les courbes de température de surface se superposent parfaitement, mais que le maximum de densité de flux est légèrement sous-estimé. Il est alors vérifié que la résolution temporelle n'est pas excessivement dégradée par l'inversion.

La **figure 4.6** met en évidence les écarts introduits par l'algorithme de filtrage et d'inversion entre la densité de flux calculée par le modèle direct et la densité de flux retrouvée par inversion pour la partie du cycle qui comporte la cinétique thermique la plus rapide ; on constate notamment :

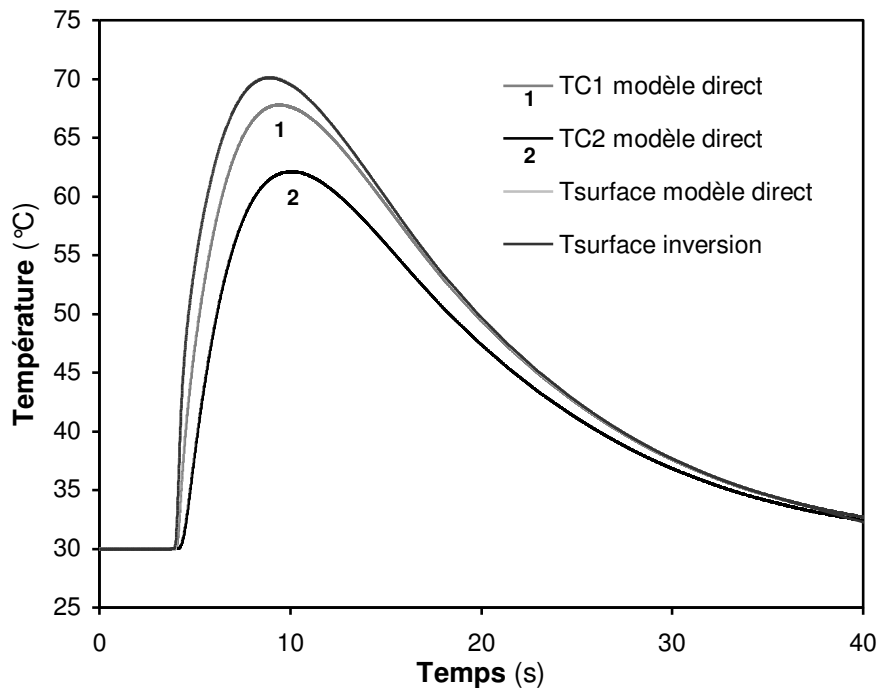
- un léger retard des valeurs inversées par rapport aux valeurs directes ; le décalage temporel sur le maximum de densité de flux est de l'ordre de 0.1 s ;
- une sous-estimation de la valeur maximale de la densité de flux (écart inférieur à 4%).

Les erreurs réduites sur la température de surface et sur la densité de flux surfacique calculées par inversion (**figure 4.7**) sont données par :

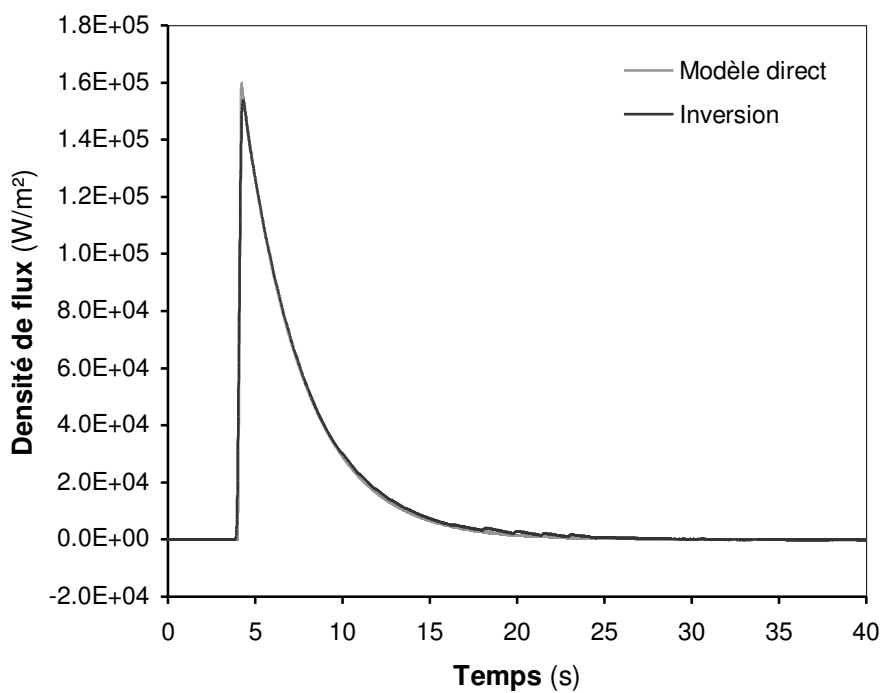
$$\varepsilon_T = \frac{T_{inversion} - T_{direct}}{\Delta T_{max}} \quad (4.2)$$

$$\varepsilon_\varphi = \frac{\varphi_{inversion} - \varphi_{direct}}{\Delta \varphi_{max}} \quad (4.3)$$

avec  $\Delta T_{max}$  et  $\Delta \varphi_{max}$  les amplitudes maximales de la variation de température et de densité de flux au cours du cycle. A l'instant du passage du front de matière devant le capteur, les valeurs des erreurs réduites sont relativement importantes : jusqu'à 1.5 % sur les températures, et jusqu'à 18 % pour la densité de flux. Ces valeurs sont à relativiser : elles correspondent au décalage temporel (moins de 0.1 s) déjà mis en évidence. Dans la mesure où l'erreur sur la valeur maximale (lissage) reste faible, ce décalage temporel, limité à une très petite partie du cycle, n'est pas problématique.



**Figure 4.4** Validation des paramètres numériques de la méthode inverse : températures capteurs simulées par le modèle direct, température de surface simulée par le modèle direct, température de surface calculée par inversion.



**Figure 4.5** Densités de flux simulée par le modèle direct et calculée par inversion : cycle complet



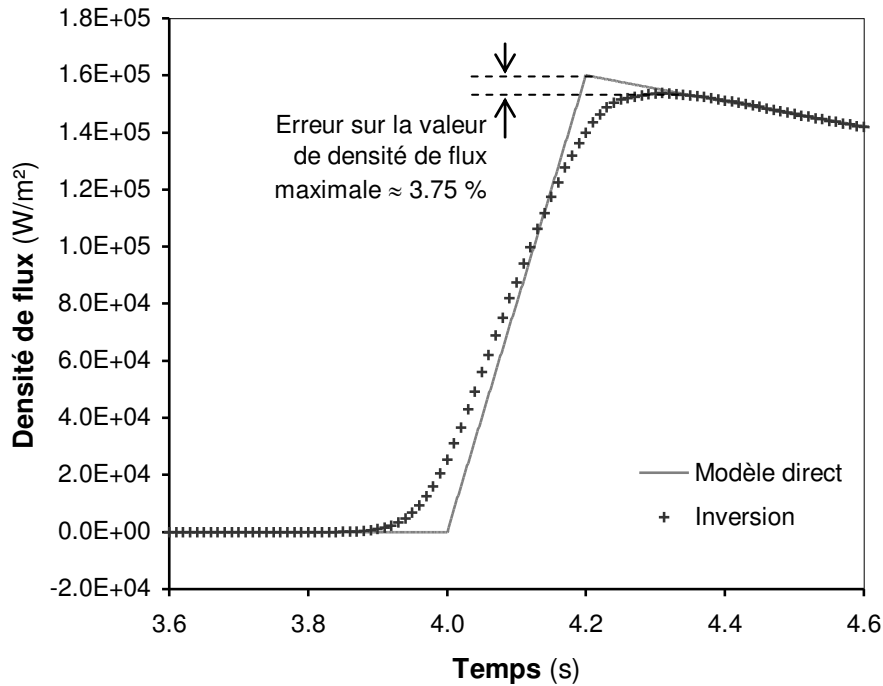


Figure 4.6 Densités de flux simulée par le modèle direct et calculée par inversion : pic de densité de flux

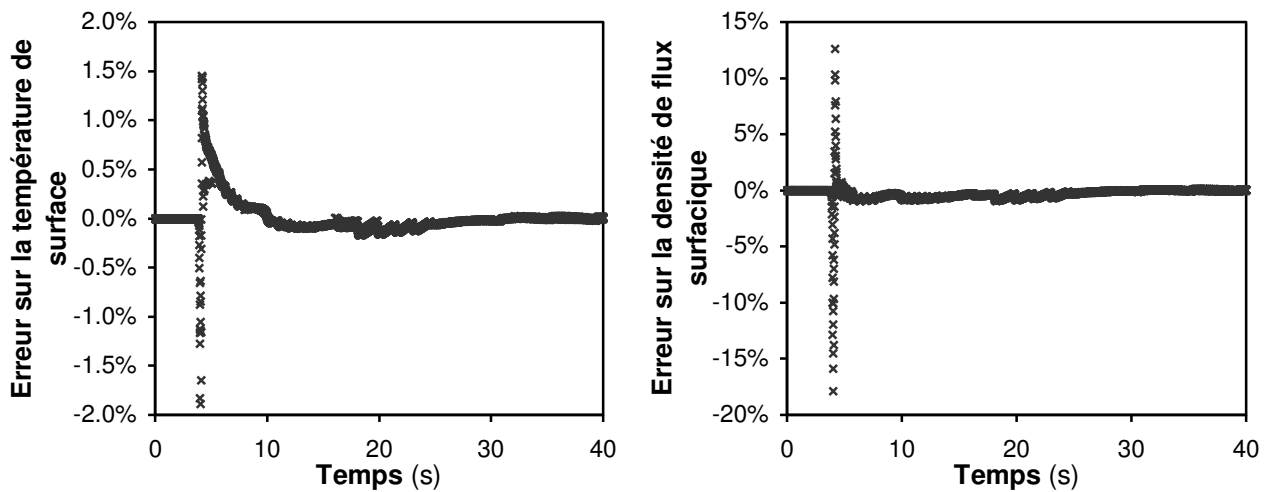
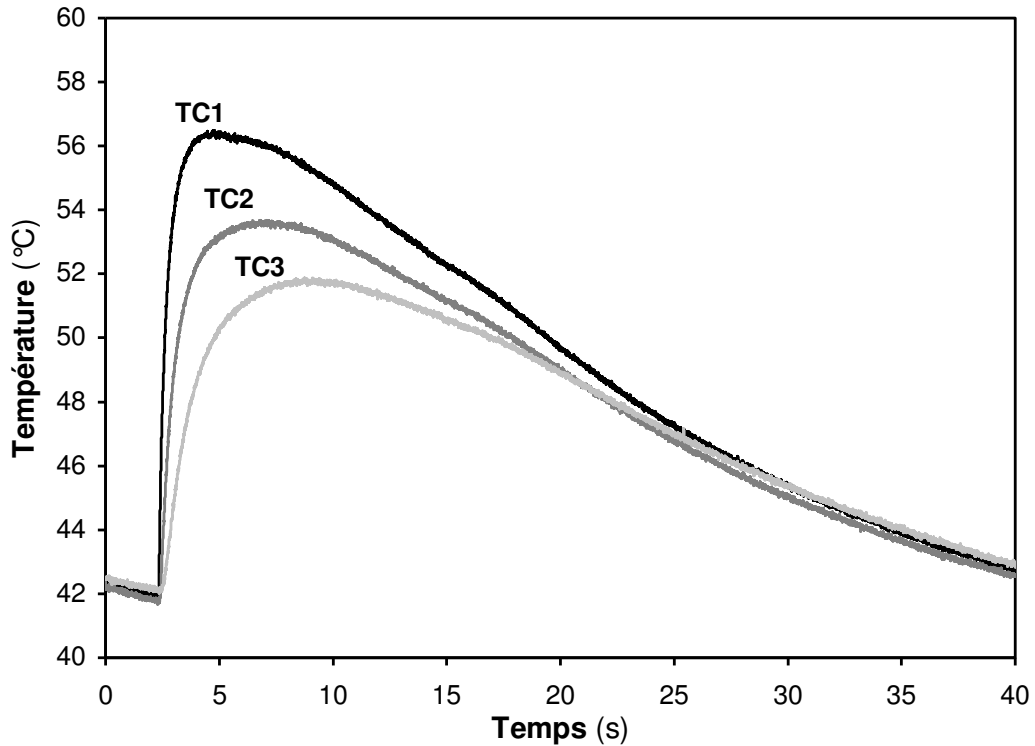


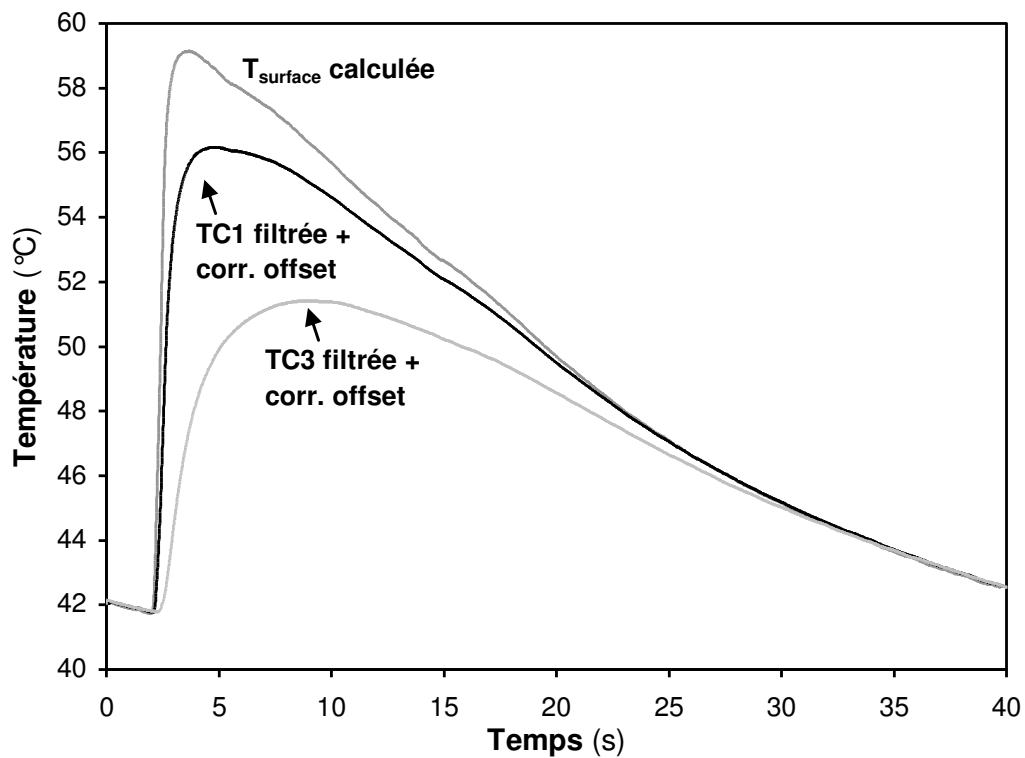
Figure 4.7 Erreurs réduites sur la température de surface et la densité de flux surfacique obtenues par inversion à partir des températures capteurs simulées par le modèle direct.

#### 4.4. Résultats de mesure

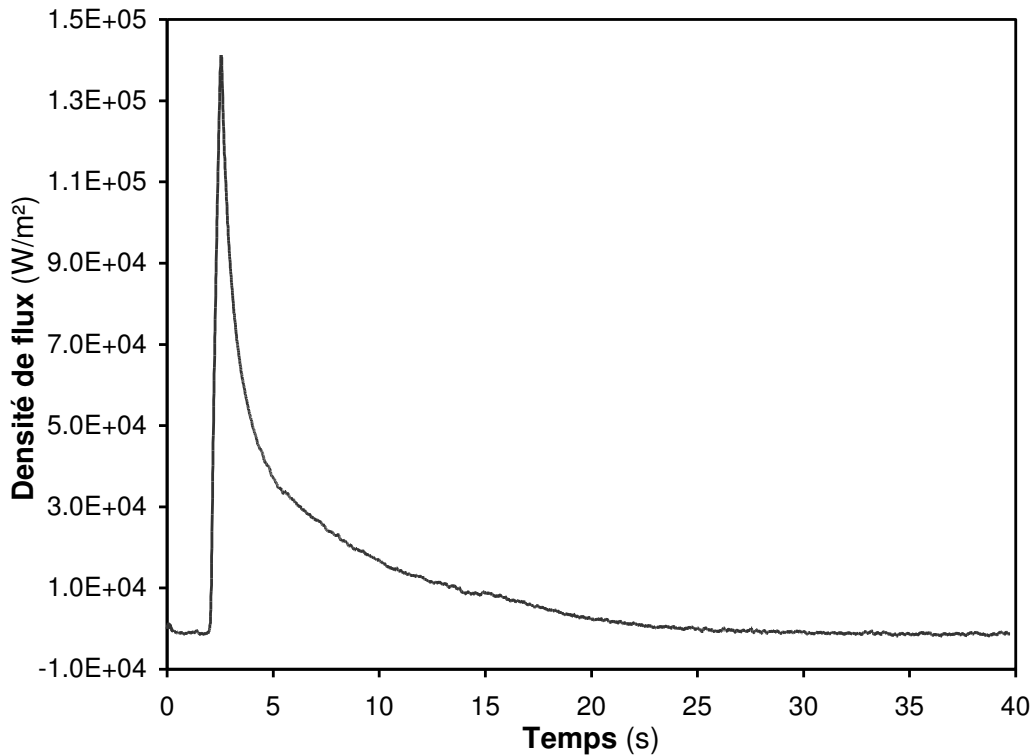
Les résultats de chaque série d'essais sont donnés en **annexe**. Les **figure 4.8** à **figure 4.10** présentent, à titre d'exemple, les mesures brutes et les résultats d'inversion obtenus après correction d'offset des thermocouples et lissage pour un cycle d'injection. L'évolution de la densité de flux est conforme à ce qui a été reporté dans la littérature [Delaunay et al. 2000a, Le Goff 2006]. On peut vérifier que le bruit de mesure est modéré, et que la résolution temporelle après lissage et inversion reste largement suffisante pour représenter l'augmentation brutale de la densité de flux due à l'arrivée du front de matière sur la surface du capteur.



**Figure 4.8** Mesures de températures brutes obtenues pour l'iPP (essai PP\_02), pour un cycle d'injection. TC1, TC2 et TC3 : thermocouples de l'insert, du plus proche au plus éloigné de l'interface polymère-moule. Fréquence d'acquisition : 500 Hz.



**Figure 4.9** Température de surface calculée après correction d'offset, filtrage et inversion des températures mesurées par les thermocouples le plus proche (TC1) et le plus éloigné de la surface (TC3), pour un cycle d'injection.

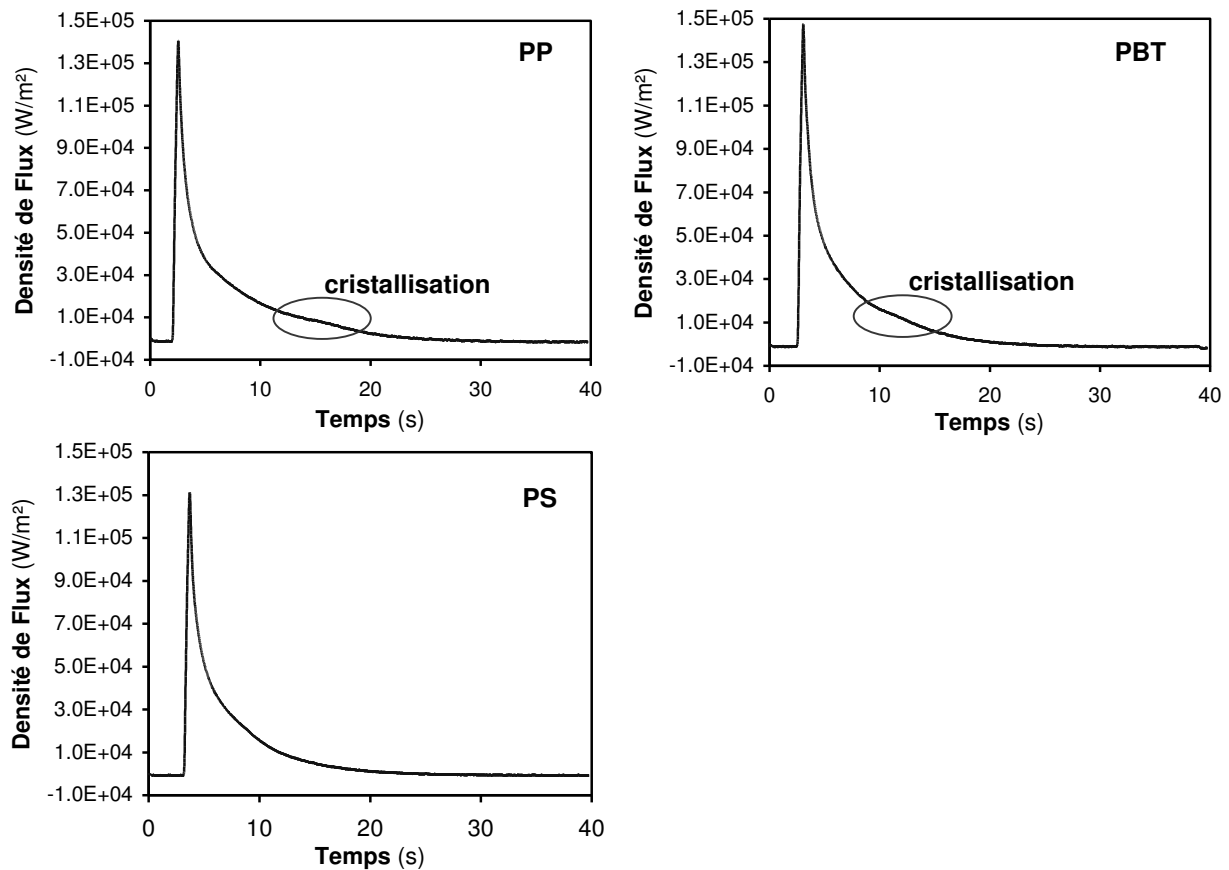


**Figure 4.10** Densité de flux surfacique calculée après correction d'offset, filtrage et inversion des températures mesurées par les thermocouples le plus proche (TC1) et le plus éloigné de la surface (TC3), pour un cycle d'injection.

#### 4.4.1. Influence du type de polymère sur la signature thermique : mise en évidence de la cristallisation

La cristallisation des polymères est un phénomène exothermique : au cours du refroidissement, une certaine quantité de chaleur, appelée chaleur latente de cristallisation, est dégagée (en plus de la chaleur spécifique) proportionnellement à la vitesse de cristallisation. On peut donc s'attendre à ce que la densité de flux mesurée à l'interface moule-matière soit affectée par cette source de chaleur dans le cas des semi-cristallins.

La **figure 4.11** montre des courbes de densité de flux obtenues pour chacun des 3 polymères étudiés. Pour les 2 polymères semi-cristallins (PP et PBT), la décroissance de la densité de flux est ralentie pendant quelques secondes, alors que pour l'amorphe (PS), cette décroissance est plus régulière. Ceci peut être relié à l'exothermie de la cristallisation, qui vient ralentir ponctuellement le refroidissement.



**Figure 4.11** Mise en évidence de la chaleur latente de cristallisation sur les courbes de densités de flux surfaciques obtenues pour chacun des 3 polymères étudiés (essais PP\_02, PBT\_01 et PS\_01).

#### 4.4.2. Influence des paramètres d'injection sur la signature thermique

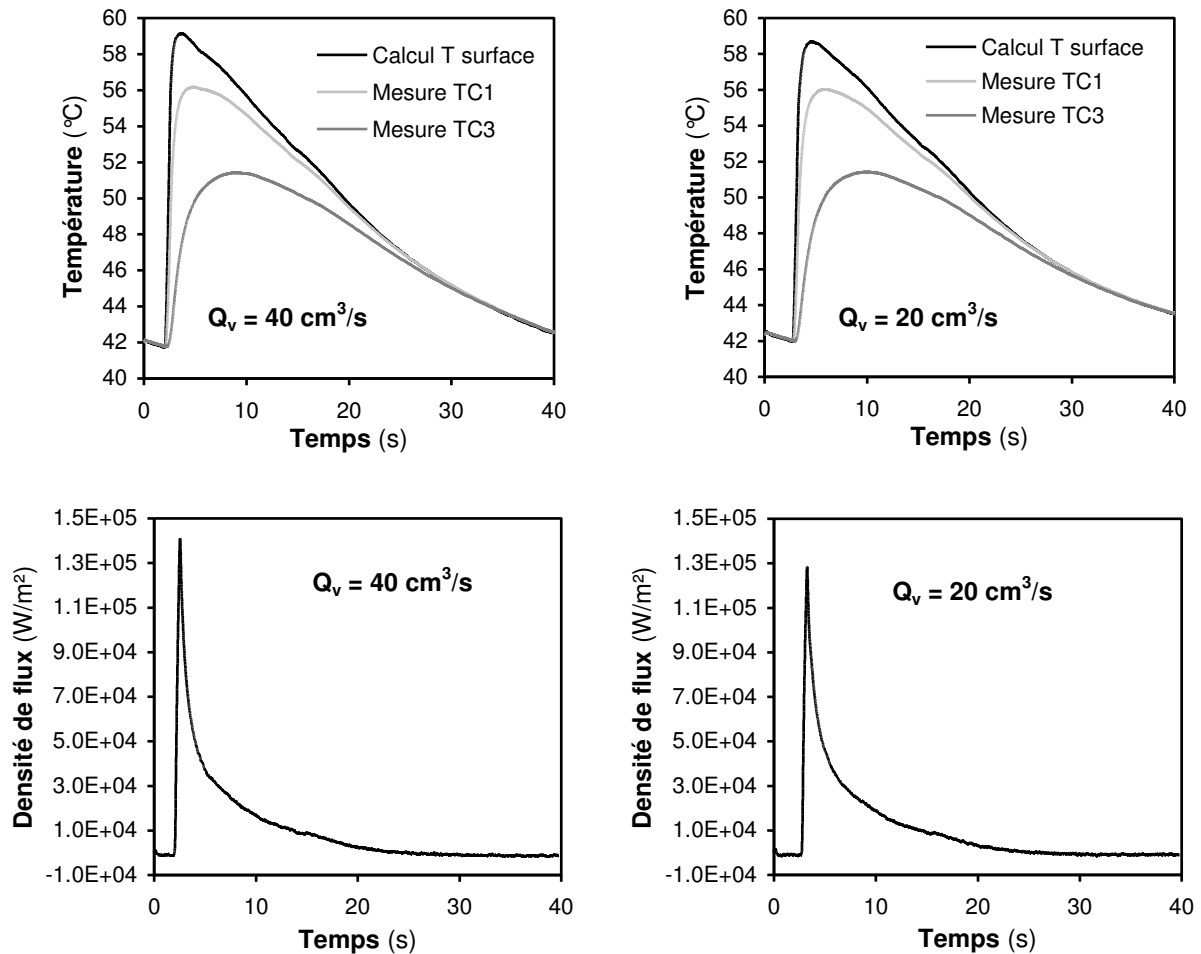
Comme attendu, l'influence des différents paramètres d'injection est bien visible sur les courbes de température et de flux surfaciques.

##### 4.4.2.1. Influence du débit d'injection

La **figure 4.12** illustre l'influence d'une réduction du débit d'injection. Celle-ci se traduit par :

- un décalage dans le temps du pic de flux / température (vitesse du front plus faible) ;
- une diminution de la variation maximale de température de surface et de la densité de flux (échauffement visqueux moindre) ;
- une diminution de l'intégrale sur la durée du cycle de la densité de flux (quantité d'énergie cédée par le polymère par unité de surface) également liée à un moindre échauffement visqueux ;

Ces observations sont quantifiées par les valeurs numériques reportées dans le **tableau 4.2**.



**Figure 4.12** Influence du débit d'injection sur l'évolution de la température et du flux surfacique au cours d'un cycle (essais PP\_02 et PP\_05).

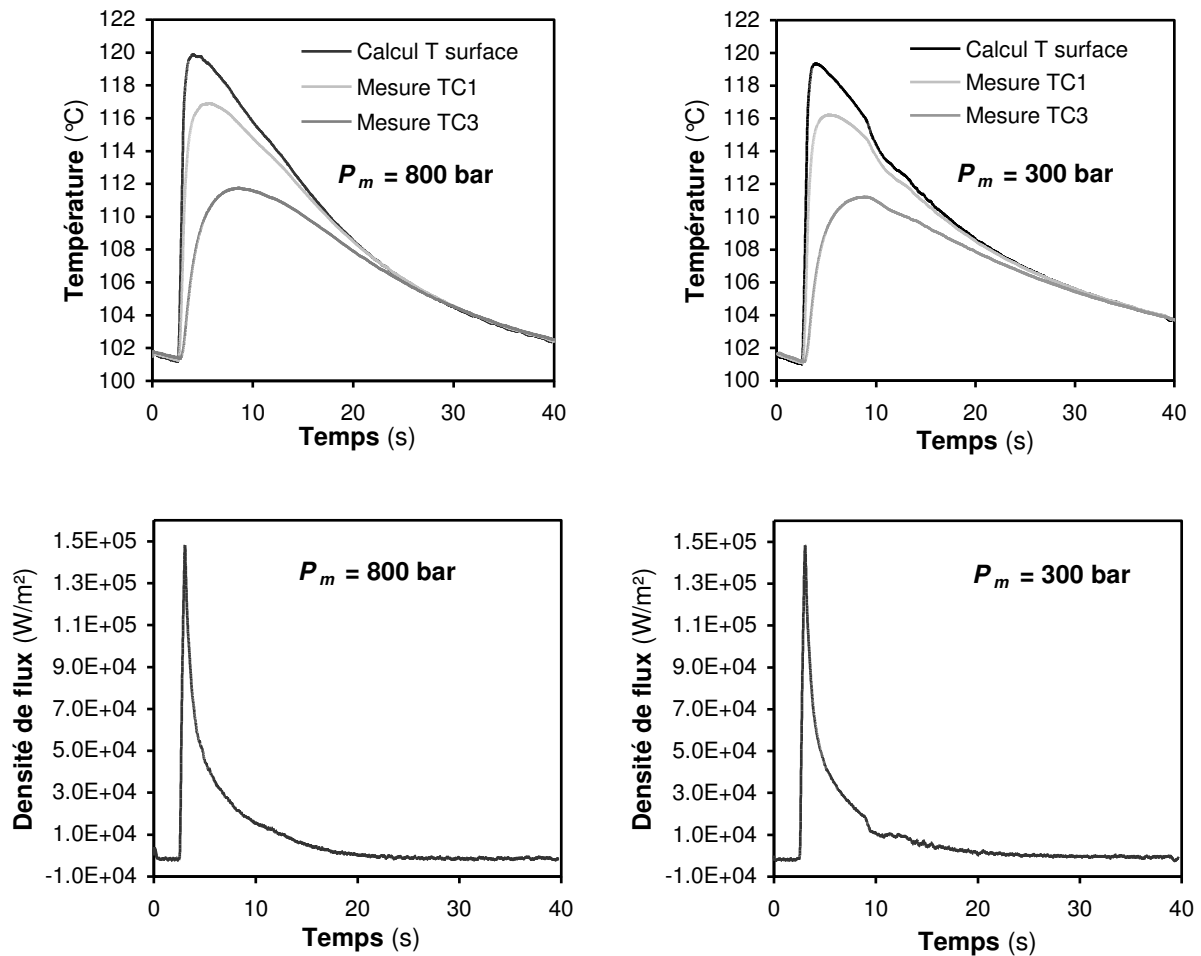
Critère	$Q_v = 40 \text{ cm}^3/\text{s}$	$Q_v = 20 \text{ cm}^3/\text{s}$
Retard passage du front (s)	0	0.72
$\Delta T_{\text{surface}} \text{ maxi } (^\circ\text{C})$	17.2	16.3
$\varphi_{\text{surface}} \text{ maxi } (\text{W}/\text{m}^2)$	$1.40 \times 10^5$	$1.28 \times 10^5$
Intégrale de $\varphi$ ( $\text{J}/\text{m}^2$ )	$4.55 \times 10^5$	$4.40 \times 10^5$

**Tableau 4.2** Influence du débit d'injection sur quelques critères représentatifs des évolutions de température et de flux mesurées (essais PP\_02 et PP\_05)

#### 4.4.2.2. Influence de la pression de maintien

La réduction de la pression de maintien (**figure 4.13**) a une influence non négligeable sur les mesures de température et de flux lorsqu'elle se traduit par un retrait trop important du matériau, entraînant des retassures. Au cours du refroidissement, la pièce se décolle localement du moule, entraînant une augmentation de la résistance thermique, donc une diminution brusque de la densité de flux. De ce fait, la température du moule chute plus

rapidement. Ce phénomène apparaît clairement pour les deux polymères semi-cristallins (PP et PBT), mais pas pour le polymère amorphe (PS) dont la masse volumique varie peu au cours du refroidissement.



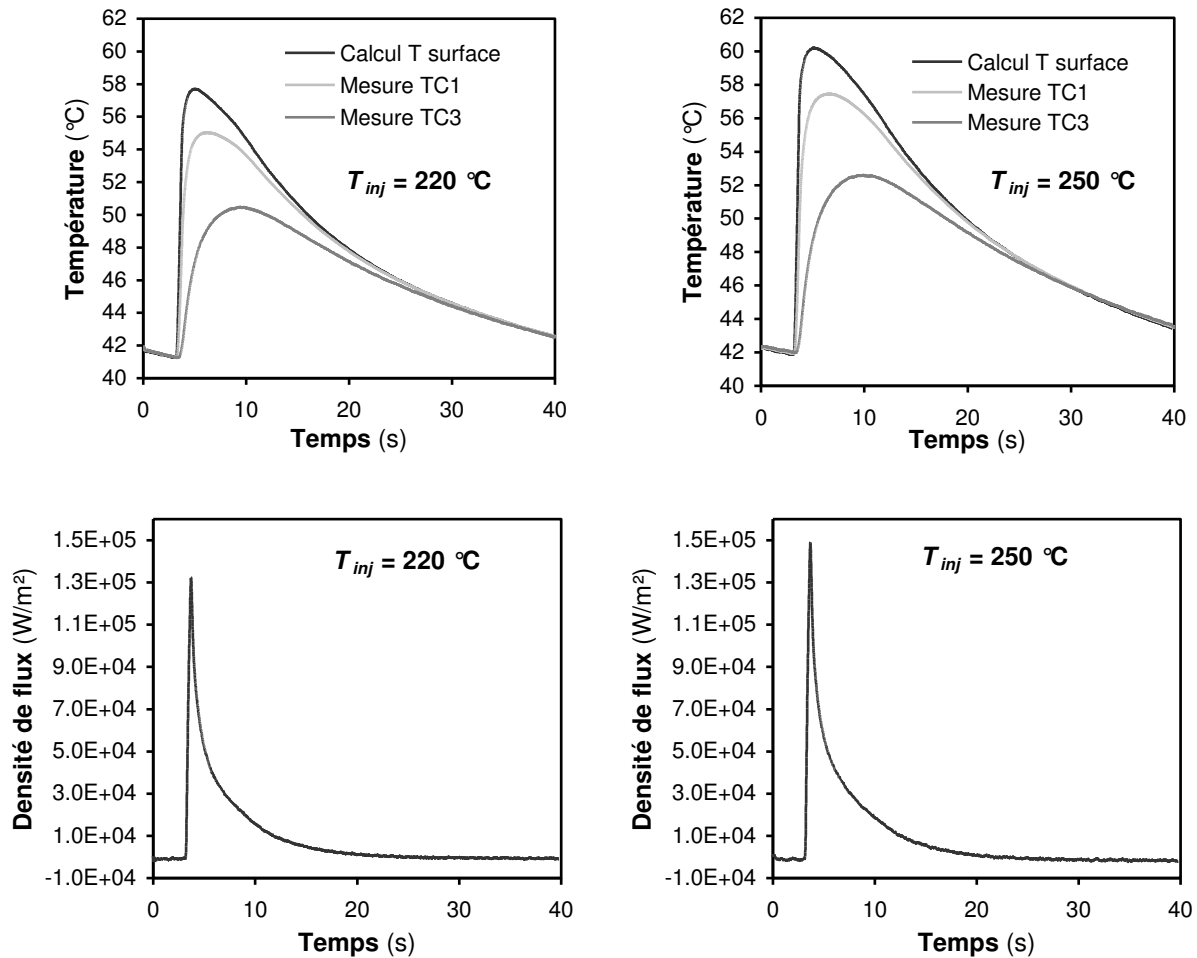
**Figure 4.13** Influence de la pression de maintien sur l'évolution de la température et du flux surfacique au cours d'un cycle (essais PBT\_01 et PBT\_02).

#### 4.4.2.3. Influence de la température d'injection

L'effet d'une augmentation de la température d'injection du polymère est représenté sur la **figure 4.14**. L'échauffement de la surface du moule est plus important, ainsi que la densité de flux maximale et l'intégrale de la densité de flux sur la durée du cycle (**tableau 4.3**). En effet, la quantité d'énergie apportée par la matière est d'autant plus élevée que sa température est plus haute.

Critère	$T_{inj} = 220 \text{ °C}$	$T_{inj} = 250 \text{ °C}$
$\Delta T_{\text{surface}} \text{ maxi (°C)}$	16.0	18.0
$\varphi_{\text{surface}} \text{ maxi (W/m}^2\text{)}$	$1.31 \times 10^5$	$1.48 \times 10^5$
Intégrale de $\varphi$ (J/m <sup>2</sup> )	$3.68 \times 10^5$	$4.11 \times 10^5$

**Tableau 4.3** Influence de la température d'injection sur quelques critères représentatifs des évolutions de température et de flux mesurées (essais PBT\_01 et PBT\_05)



**Figure 4.14** Influence de la température d'injection du polymère sur l'évolution de la température et du flux surfacique au cours d'un cycle (essais PS\_01 et PS\_05).

#### 4.4.2.4. Influence de la température de régulation de l'outillage

L'augmentation de la température de régulation de l'outillage entraîne l'effet contraire (**figure 4.15, tableau 4.4**) : la différence de température entre le polymère et le moule étant plus faible, l'échauffement du moule lors du contact est moindre. Ceci se traduit par une valeur maximale de densité de flux ainsi qu'une quantité d'énergie surfacique moins élevées.

Critère	$T_{reg} = 100 \text{ °C}$	$T_{reg} = 120 \text{ °C}$
$\Delta T_{surface} \text{ maxi (°C)}$	18.5	16.2
$\varphi_{surface} \text{ maxi (W/m}^2\text{)}$	$1.49 \times 10^5$	$1.29 \times 10^5$
Intégrale de $\varphi \text{ (J/m}^2\text{)}$	$4.28 \times 10^5$	$3.82 \times 10^5$

**Tableau 4.4** Influence de la température de régulation d'outillage sur quelques critères représentatifs des évolutions de température et de flux mesurées (essais PBT\_01 et PBT\_04)

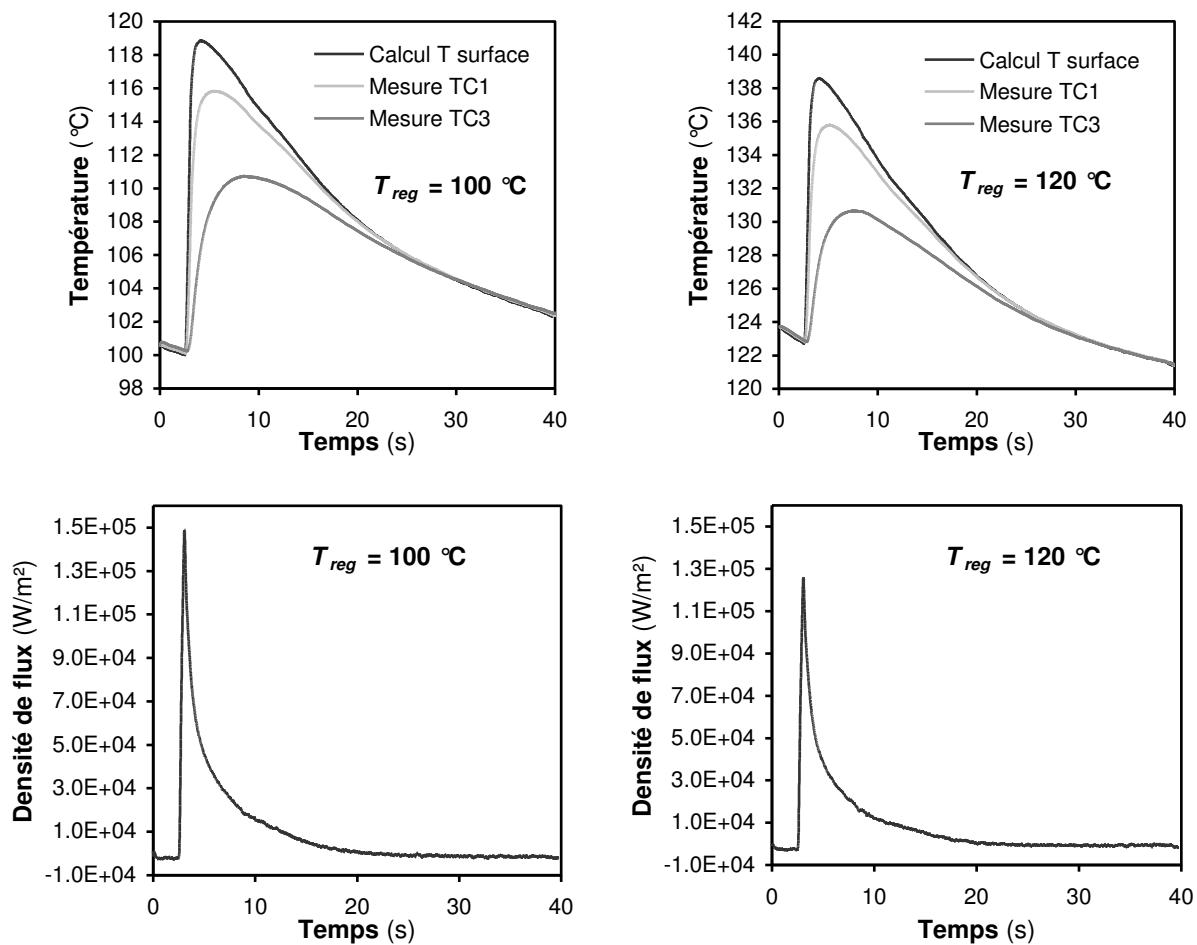


Figure 4.15 Influence de la température de régulation du moule sur l'évolution de la température et du flux surfacique au cours d'un cycle (essais PBT\_01 et PBT\_04).

#### 4.4.3. Validation d'un modèle thermique du refroidissement

Dans la démarche numérique d'optimisation thermique des outillages, les concepteurs sont fréquemment amenés à simuler le transfert thermique entre la pièce injectée et les parties métalliques de l'outillage. Dans le cas de l'approche inverse du refroidissement optimal envisagée dans le projet OSOTO, il n'est pas envisageable d'effectuer la simulation du cycle d'injection complet, étant donné que le calcul est répété un grand nombre de fois à l'intérieur d'une boucle d'optimisation.

C'est donc une simulation partielle qui doit être faite, basée sur un certain nombre d'hypothèses simplificatrices. Généralement, on simule la mise en contact soudaine du polymère à température d'injection avec le moule à température de régulation, sans prendre en compte ni la phase de remplissage préalable ni la phase de compactage. Par ailleurs, les travaux de thèse de Le Goff ([Le Goff 2006]) ont montré que le transfert de chaleur convectif dans le sens de l'écoulement était négligeable devant les échanges entre la matière et la paroi métallique (régime de choc thermique).

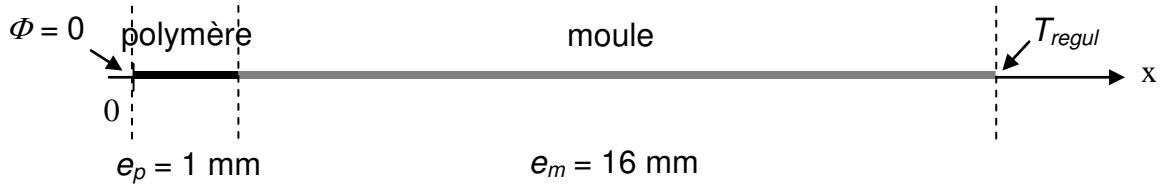
Dans cette section, nous exploitons ici les mesures obtenues lors de la mise en œuvre de notre instrumentation afin de tester la validité d'un tel modèle simplifié du refroidissement.



Nous introduisons notamment la prise en compte de la cristallisation (thermique uniquement) ainsi que l'influence d'un profil initial de température non homogène.

Le modèle du contact de deux solides semi-infinis (choc thermique) peut fournir une première approximation de l'évolution de la densité de flux dans les premiers instants du contact entre le polymère et la paroi froide, sous forme d'une expression analytique simple et facile à utiliser. En revanche, cette approximation ne donne pas la valeur maximale de la densité de flux (valeur infinie au temps  $t = 0$ ) et s'écarte très rapidement de l'évolution réelle.

Pour améliorer la description de la décroissance du flux, l'hypothèse des solides semi-infinis doit être remplacée par la prise en compte des épaisseurs réelles, afin que la quantité d'énergie présente dans le polymère modélisé soit finie et corresponde à la quantité d'énergie présente dans le polymère réel. Un modèle 1D de la demi-épaisseur du système polymère-moule est ainsi réalisé (**figure 4.16**)



**Figure 4.16** Modèle 1D de la demi-épaisseur du système polymère-moule

Dans le domaine représentant le polymère sont résolues l'équation de la chaleur transitoire avec terme source, ainsi que, le cas échéant, les équations de cinétique de cristallisation thermiquement induite (la cristallisation induite par l'écoulement n'est pas prise en compte, seule la phase de refroidissement statique est modélisée) :

$$\rho_p C p_p \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (-k_p \frac{\partial T}{\partial x}) = \rho_p \Delta H \frac{\partial \alpha}{\partial t} \quad (4.4)$$

$$\dot{\phi}_2 = 8\pi G_T N^T \quad (4.5)$$

$$\dot{\phi}_1 = G_T \phi_2 \quad (4.6)$$

$$\dot{\phi}_0 = G_T \phi_1 \quad (4.7)$$

$$\alpha = 1 - \exp(-\phi_0) \quad (4.8)$$

avec  $\rho_p$  la masse volumique,  $C p_p$  la chaleur spécifique,  $k_p$  la conductivité thermique du polymère,  $\Delta H$  la chaleur latente de cristallisation,  $N^T$  la densité de germination thermodépendante et  $G^T$  la vitesse de croissance cristalline thermodépendante.

Dans le domaine représentant le moule, seule l'équation de la chaleur en régime transitoire est résolue :

$$\rho_m C p_m \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (-k_m \frac{\partial T}{\partial x}) = 0 \quad (4.9)$$

Avec  $\rho_m$ ,  $C p_m$  et  $k_m$  respectivement les masse volumique, chaleur spécifique et conductivité thermique du métal.

A  $x = 0$ , une condition de symétrie est imposée (flux nul). A  $x = e_p + e_m$ , nous considérons une isotherme du moule dont la température  $T_{regul}$  est celle imposée par le fluide caloporteur circulant dans les canaux de refroidissement. A l'interface polymère-moule, une résistance thermique de contact égale à  $10^{-5}$  m<sup>2</sup>K/W est imposée.

A l'instant initial  $t_0$ , le moule est supposé à température homogène  $T_{regul}$ . En revanche, si le polymère était lui aussi initialement considéré à température homogène et égale à la température d'injection, la valeur initiale (maximale) de la densité de flux serait beaucoup trop importante. Cette hypothèse n'est pas très réaliste. En effet, lors du remplissage, l'écoulement dans les canaux d'alimentation matière (dont la longueur totale est relativement importante pour le moule utilisé ici), cheminant dans le moule régulé, entraîne un refroidissement des couches externes du polymère fondu. Nous supposons donc un profil initial de température non homogène, fonction de la température à la paroi  $T_{paroi}$  et de la température d'injection du polymère  $T_{inj}$  :

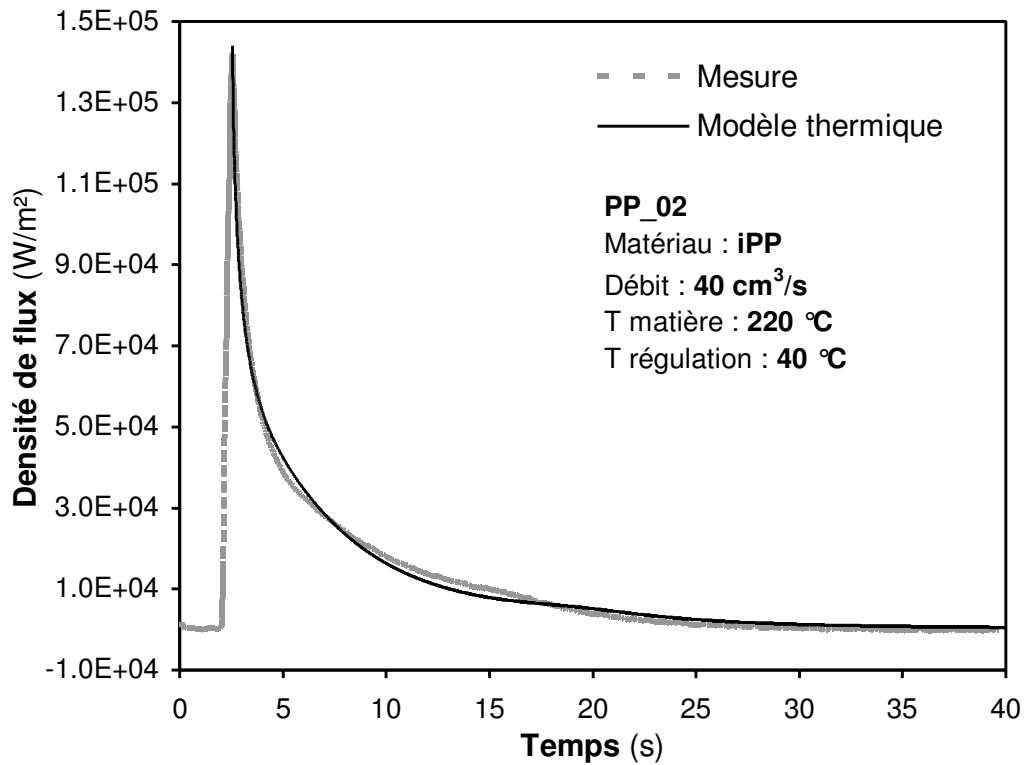
$$T_0(x) = T_{paroi} + (A_1 T_{inj} - T_{paroi}) (1 - x^{A_2}) \quad (4.10)$$

Le coefficient  $A_1$  permet de tenir compte du fait qu'au centre de l'écoulement, le phénomène d'auto-échauffement visqueux dans les canaux d'alimentation et la cavité entraîne généralement une augmentation la température du polymère au-dessus de la température d'injection régulée en bout de fourreau.  $A_1$  est donc susceptible d'augmenter lorsque le débit d'injection est accru ou que la température d'injection matière est diminuée. Le coefficient  $A_2$  permet un ajustement de la décroissance de la température en fonction de la position dans l'épaisseur de l'écoulement (**figure 4.20**).

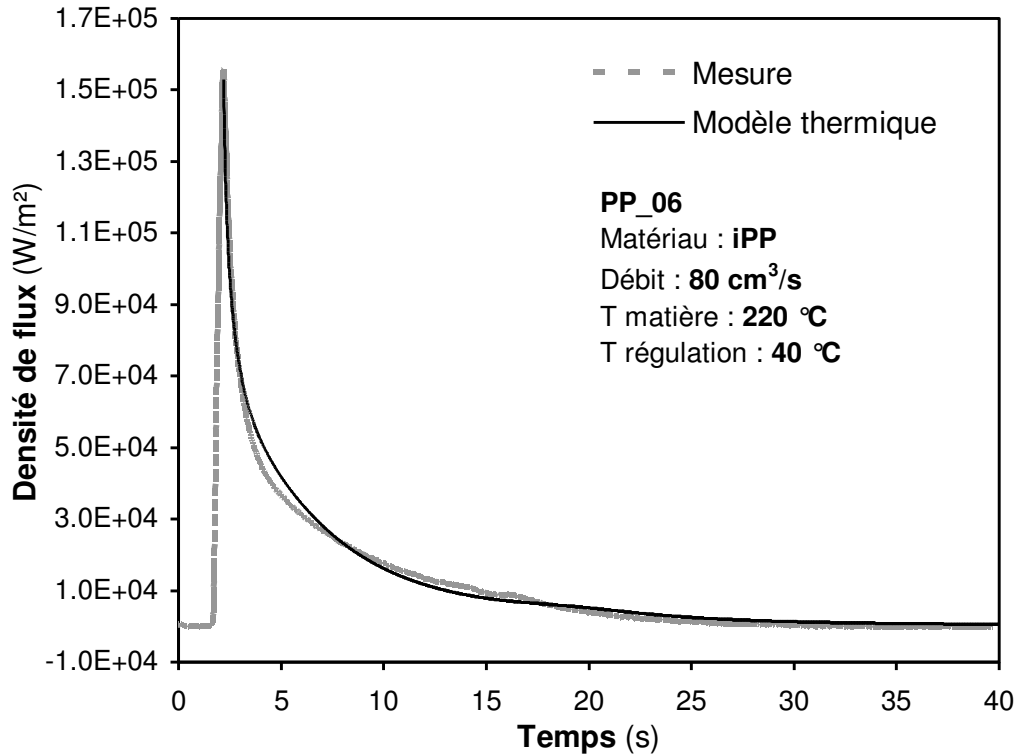
Les équations du modèle sont ici résolues par la méthode des éléments finis. L'approche de modélisation a été validée pour 3 cas d'injection de l'iPP issus de la campagne d'essais. Les propriétés thermophysiques du polymère sont supposées constantes :  $\rho_p = 750$  kg.m<sup>-3</sup>,  $Cp_p = 2700$  J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>,  $k_p = 0.17$  W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> et les paramètres du modèle de cinétique de cristallisation sont identiques à ceux utilisés au Chapitre 3. Les propriétés thermophysiques de l'acier du moule sont :  $\rho_m = 8260$  kg.m<sup>-3</sup>,  $Cp_m = 376$  J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>,  $k_m = 12.7$  W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.

Les évolutions des densités de flux à l'interface calculées sont comparées avec les courbes expérimentales obtenues par inversion (**figure 4.17**, **figure 4.18**, **figure 4.19**). Compte tenu d'un ajustement des paramètres  $A_1$  et  $A_2$ , l'accord est relativement bon, tant pour les valeurs maximales de la densité de flux que pour sa décroissance au cours du temps. La durée de retour à l'équilibre thermique (densité de flux nulle) est notamment bien retrouvée.

L'utilisation de ce type de modèles simples en optimisation thermique s'avère donc tout à fait justifiée. Afin d'en améliorer les capacités prédictives, il serait intéressant d'effectuer une étude permettant de corrélérer (phénoménologiquement) le profil de température initial aux paramètres d'injection, en particulier le débit et la température matière. Ainsi les paramètres  $A_1$  et  $A_2$ , que nous avons ajustés ici pour chaque cas, seraient directement liés aux paramètres du procédé.



**Figure 4.17** Comparaison entre la densité de flux obtenue par inversion (essai PP\_02) et la densité de flux calculée par le modèle thermique du refroidissement. Profil de  $T$  initial :  $A_1 = 1.12$ ,  $A_2 = 4.5$



**Figure 4.18** Comparaison entre la densité de flux obtenue par inversion (essai PP\_06) et la densité de flux calculée par le modèle thermique du refroidissement. Profil de  $T$  initial :  $A_1 = 1.15$ ,  $A_2 = 4.5$

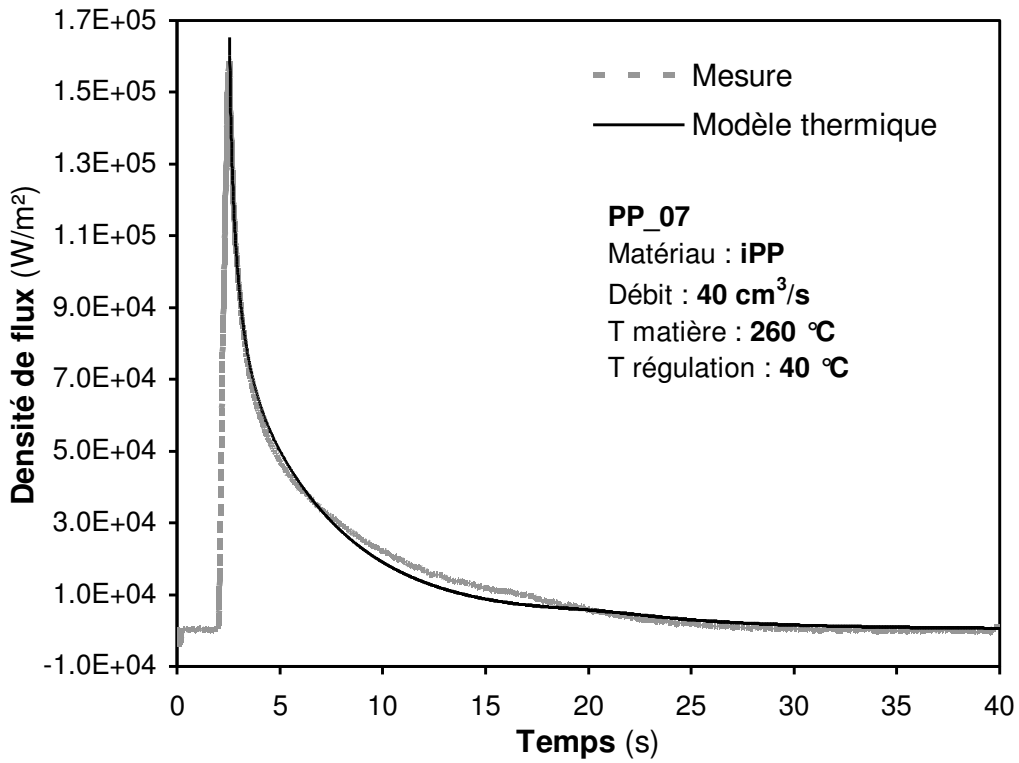


Figure 4.19 Comparaison entre la densité de flux obtenue par inversion (essai PP\_07) et la densité de flux calculée par le modèle thermique du refroidissement. Profil de  $T$  initial :  $A_1 = 1.12$ ,  $A_2 = 4.5$

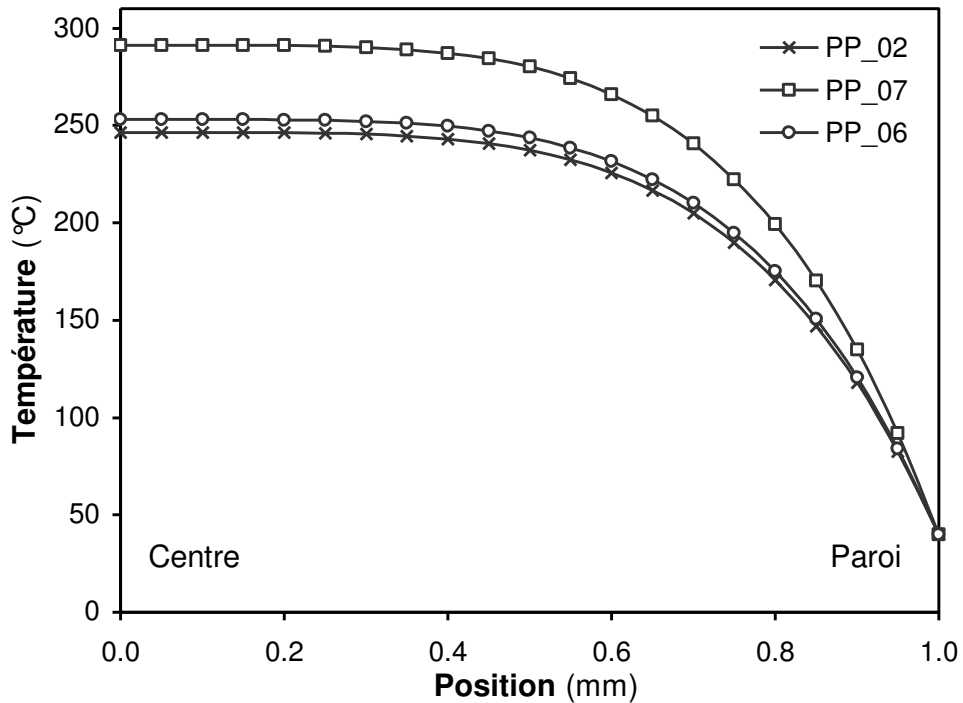


Figure 4.20 Demi-profil initial de température imposés dans le polymère pour les 3 cas de validation

## 4.5. Conclusions

Des essais destinés à valider l'insert fluxmétrique développé dans le cadre du projet ont été réalisés. Le fonctionnement du capteur, ainsi que la méthodologie de traitement numérique des mesures brutes afin d'obtenir la température et la densité de flux surfaciques se sont révélés très satisfaisants et bien adaptés aux échelles de temps rencontrées dans le procédé d'injection. Des évènements tels que le passage du front de matière ou la formation d'un interstice dû au retrait du polymère sont bien retranscrits sur la signature thermique du cycle.

Une étude paramétrique a permis de mettre en évidence la sensibilité du capteur aux conditions d'injection. Dans tous les cas, la quantité de chaleur cédée et la vitesse à laquelle a lieu ce transfert sont affectées par les conditions d'injection. Ceci ouvre des perspectives intéressantes dans une optique de surveillance du procédé et de détection d'anomalies. Il y a donc tout intérêt, dans une démarche d'optimisation thermique des outillages, à disposer de ce type d'instrumentation permettant de quantifier précisément les échanges de chaleur locaux.

Enfin, nous avons montré, en utilisant les mesures réalisées avec cette instrumentation, la validité d'un modèle simple des transferts thermiques entre le polymère injecté et l'outillage. Ce modèle peut notamment être utilisé avec confiance au sein d'une approche numérique d'optimisation du refroidissement des outillages comme celle développée dans le projet OSOTO.

# Conclusion et perspectives

*Cherchons comme cherchent ceux qui doivent trouver et trouvons comme trouvent ceux qui doivent chercher encore. Car il est écrit : celui qui est arrivé au terme ne fait que commencer.*

SAINT AUGUSTIN, *De l'Ordre*

La maîtrise de la régulation thermique des outillages apparaît comme une voie incontournable pour l'amélioration des performances des procédés de plasturgie, au premier rang desquels figure l'injection des thermoplastiques. Une conception adéquate des circuits de refroidissement, associée à l'apparition de nouvelles technologies de fabrication par couches, permet d'envisager un raccourcissement significatif des temps de cycle.

Cependant, ce gain de productivité ne doit pas se faire au détriment de l'homogénéité des cinétiques thermiques, condition indispensable à la qualité finale des pièces. Afin d'aider le concepteur dans la recherche du meilleur compromis, des outils numériques d'optimisation doivent être développés. C'est notamment la finalité du projet OSOTO, cadre dans lequel cette thèse a été effectuée. Plus généralement, la prédiction des propriétés des produits finis en relation avec les conditions de mise en forme reste une problématique fondamentale de la simulation numérique des procédés.

## Sur le développement d'un modèle de cristallisation sous écoulement anisotherme

Dans le cas des polymères semi-cristallins, la qualité du produit fini est étroitement liée à la microstructure cristalline qui s'est développée au cours de la mise en forme. Celle-ci est dépendante des conditions thermomécaniques (cinétique thermique et écoulement) appliquées au polymère fondu pendant le cycle de fabrication, jusqu'au moment de la solidification.

D'après les observations expérimentales rapportées dans la littérature, l'écoulement induit une accélération de la cinétique de cristallisation lorsque le taux de cisaillement augmente au-delà d'une valeur seuil. La durée du cisaillement a également une influence, mais plus réduite. Ceci est expliqué par une augmentation de la densité de germination. En revanche, l'effet de l'écoulement sur la vitesse de croissance cristalline n'est pas encore clairement déterminé. Lorsque les sollicitations sont suffisantes, un type de morphologie cristalline orientée dans la direction de l'écoulement, dit *shish-kebab* apparaît. Quantitativement, l'effet de l'écoulement sur la cristallisation est dépendant de la dynamique des chaînes macromoléculaires, et se manifeste à l'échelle macroscopique par le comportement rhéologique viscoélastique.

Dans ce travail, un modèle numérique permettant de simuler la cristallisation des polymères sous des conditions d'écoulement anisotherme a été développé. Il est basé sur la théorie de germination et de croissance. Deux types de germination distincts ont été considérés :

- d'une part, la fréquence de germination thermiquement induite correspond aux germes qui seraient activés en conditions statiques et dépend uniquement de la température ;
- d'autre part, la fréquence de germination induite par l'écoulement est reliée à la trace du tenseur des extra-contraintes, qui est une mesure représentative de l'élasticité de la phase amorphe, c'est-à-dire du degré d'orientation et d'extension des chaînes macromoléculaires, ainsi que son énergie libre.

Le tenseur des contraintes viscoélastiques est calculé en utilisant la formulation différentielle du modèle Upper Convected Maxwell (UCM). Le comportement rhéologique du polymère étudié, un polypropylène isotactique (iPP), est décrit au moyen d'un spectre de relaxation linéaire à 8 modes et une fonction d'amortissement est introduite afin de tenir compte des effets viscoélastiques non-linéaires. De plus, Il a été supposé que l'écoulement n'a pas d'influence sur la vitesse de croissance cristalline. Cette dernière est uniquement thermodépendante et modélisée selon la théorie de Hoffman-Lauritzen.

Le formalisme de Schneider est utilisé afin de modéliser le processus de croissance sphérolitique. Il conduit à deux systèmes d'équations différentielles (l'un pour les cristallites induits par la thermique, l'autre pour les cristallites induits par l'écoulement) qui aboutissent aux fractions volumiques étendues occupées par chaque type de cristallite. Le modèle est alors résolu conjointement avec les équations régissant l'écoulement et les transferts thermiques. La cristallinité relative est finalement obtenue en sommant les fractions étendues des deux types et en appliquant l'équation d'Avrami pour tenir compte des interactions entre cristallites.

Le point fort de ce formalisme est la possibilité d'accéder à la fraction volumique réelle occupée par chaque type de cristallite. De plus, dès lors que les densités de germes étendues et les fractions volumiques cristallines sont connues, les densités de germes réelles ainsi que les rayons moyens pour chaque type de cristallite peuvent aussi être déterminés. Ainsi, les effets respectifs de l'écoulement et de la cinétique thermique sur la cristallisation sont quantifiés de manière claire et originale.

Le modèle est alors appliqué à la cristallisation de l'iPP dans une configuration d'écoulement de Couette, avec plusieurs types de conditions thermiques. Le cas isotherme permet, d'une part, d'identifier les paramètres de la loi de germination induite à partir de données expérimentales, et d'autre part, de valider le modèle pour différents temps de cisaillement. En particulier, les effets de taux de cisaillement seuil et de saturation de la cinétique, observés expérimentalement, sont bien prédits par le modèle.

Le cas du refroidissement à température homogène représente ce qui se passe localement dans les procédés industriels de mise en forme. Un cisaillement modéré combiné à un refroidissement lent s'apparente aux conditions auxquelles le polymère est soumis dans la zone centrale d'une pièce injectée. Il en résulte une cristallisation presque totalement gouvernée par les effets thermiques. Plus près des parois, la couche dite de cisaillement se caractérise par une vitesse de refroidissement plus élevée et un cisaillement plus intense ; c'est alors l'écoulement qui est à l'origine de la plupart des cristallites formés.

Enfin, le cas anisotherme met en évidence l'effet de forts gradients de température et de cinétiques thermiques hétérogènes sur la microstructure obtenue en fin de la cristallisation. Les évolutions des caractéristiques morphologiques telles que la densité locale et les rayons moyens des cristallites sont calculées pour chacun des deux types de cristallites. Dans cette configuration d'écoulement de cisaillement simple, le modèle prédit la formation d'une couche de peau, caractérisée par une structure cristalline à grains très fins, d'origine thermique. La composition de la zone à cœur dépend du taux de cisaillement appliqué : s'il est faible, la fraction cristalline thermique est majoritaire (sphérolites de grandes dimensions, comme à cœur d'une pièce injectée) ; s'il est élevé, c'est la fraction cristalline induite par l'écoulement qui devient prépondérante : on retrouve le cas de la couche de cisaillement d'une pièce injectée.

Ces informations sur la microstructure constituent un résultat très intéressant du modèle. En effet, il s'agit d'une étape essentielle dans l'optique du développement de lois de comportement mécaniques en relation avec la structure physique du matériau, et de la prédiction des propriétés mécaniques finales des pièces dans les procédés industriels.

#### *Limites, améliorations et perspectives*

Une hypothèse simplificatrice importante a été utilisée : nous avons supposé que tous les germes créés donnaient par la suite des cristallites de forme sphérique. Ceci est vrai pour les cristallites thermiquement induits (sphérolites), mais pas pour les cristallites induits par l'écoulement, généralement de forme cylindrique et orientés dans la direction de l'écoulement (*shish-kebab*). Une amélioration du modèle consisterait donc à introduire des modes de croissance différenciés. Du point de vue du modèle géométrique et mathématique, cette amélioration ne présente pas de difficulté : il suffit de modifier le système de Schneider relatif à la cristallisation induite par l'écoulement, de la manière proposée par [Eder et Janeschitz-Kriegl 1997], puis par [Zuidema et al. 2001]. En revanche, l'obstacle se situe du côté de la caractérisation. En effet, plusieurs vitesses de croissance différentes seraient alors requises : vitesse de croissance radiale des sphérolites d'origine thermique, vitesse de croissance axiale et vitesse de croissance radiale pour les *shish-kebab*. Ceci nécessite l'introduction de paramètres supplémentaires à identifier, impliquant des caractérisations expérimentales non triviales.

L'écoulement étudié ici est différent de celui rencontré en injection : si la cinétique thermique est bien similaire à celle à laquelle est soumise une pièce injectée de même épaisseur, le profil de cisaillement n'est pas le même. De plus, les effets de la pression et du retrait lors des phases de compactage et de refroidissement ne sont pas pris en compte. En conséquence, les résultats présentés ne peuvent pas être directement comparés, dans leur globalité, aux gradients de microstructure observés notamment par [Mendoza 2005]. Cependant, les tendances données *localement* par le modèle, dans des conditions analogues à celles du procédé, sont relativement réalistes : la couche de peau est retrouvée, la zone intermédiaire de l'écoulement de Couette sous haut cisaillement est assimilable à la couche de cisaillement d'une pièce injectée, et le cœur de l'écoulement de Couette sous faible cisaillement est assimilable au cœur d'une pièce injectée. En particulier, la compétition entre les effets thermiques et mécaniques sur la cristallisation et la microstructure résultante est bien représentée par le modèle. Nous pouvons donc être confiants quant aux résultats qui seraient obtenus en simulant un écoulement bidimensionnel de type Poiseuille (canal plan ou



conduite), puis un écoulement de remplissage avec suivi du front de matière. Ceci fait partie des travaux, en cours et futurs, complémentaires à cette thèse.

Le choix du modèle rhéologique peut être discuté. Nous l'avons volontairement pris, dans un premier temps, le plus simple possible afin de mettre en place la démarche globale de modélisation avec des caractéristiques rhéologiques tirées de la littérature. La prise en compte de la non-linéarité liée à la déformation par une fonction d'amortissement (modèle de Wagner) est très aisée dans le cas d'un écoulement de cisaillement simple. En revanche, pour une géométrie plus complexe, le calcul des invariants du tenseur de déformation devient délicat. Il serait alors plus judicieux d'utiliser un modèle rhéologique différentiel non-linéaire de type Phan-Thien Tanner (PTT), connu pour donner de bons résultats aussi bien en cisaillement qu'en élongation [Nassehi 2002].

Dans les résultats de simulation présentés, la cristallinité est exprimée en fraction relative. Or, la cristallinité absolue dépend de la cristallinité finale  $X_{\infty}$ , qui a été considérée comme constante. Elle est en réalité dépendante de la vitesse de refroidissement [Fulchiron et al. 2001], et vient donc moduler les profils de cristallinité calculés. Des caractérisations supplémentaires et un modèle associé (empirique dans un premier temps) seraient alors nécessaires. De plus, certains polymères (dont l'iPP) présentent un polymorphisme cristallin : différents types cristallographiques de phases cristallines peuvent se former en fonction des conditions de température et de pression. Il n'est pas exclu que ce polymorphisme ait un effet significatif sur les propriétés mécaniques.

Enfin, il faut garder à l'esprit que les simulations effectuées sont basées sur des extrapolations de caractéristiques du matériau mesurées sur une plage de conditions thermomécaniques limitée. Il s'agit ici d'un verrou scientifique majeur pour la simulation numérique de la cristallisation. Dans un appareil de DSC, les vitesses de refroidissement s'élèvent, au mieux, à quelques centaines de degrés par minute, ce qui est très inférieur aux cinétiques thermiques rencontrées localement dans les procédés tels que l'injection. Concernant l'écoulement, les mesures de cristallisation sous cisaillement en rhéométrie se limitent à des taux de quelques dizaines de  $s^{-1}$ , et l'effet d'un écoulement élongationnel sur la cristallisation est très difficile à caractériser expérimentalement. Instrumenter le procédé n'est pas la solution idéale, car tous ces phénomènes y sont présents simultanément et il est difficile d'isoler l'influence respective de chacun. S'affranchir de ces obstacles passera donc nécessairement par le développement d'appareillages spécifiques.

## **Sur le développement et la validation d'une instrumentation thermique des outillages**

La dernière partie de cette thèse a été consacrée à la validation d'un outil de métrologie thermique destiné à être utilisé sur les outillages des procédés industriels, en particulier les moules d'injection. Basé sur l'utilisation d'une méthode inverse, il permet la mesure de la température et de la densité de flux en surface de la cavité.

Un insert fluxmétrique de moule a été conçu et réalisé, et des essais ont été effectués sur un moule-test de géométrie simple pour plusieurs polymères (semi-cristallins et amorphes). Le fonctionnement du capteur, et la méthodologie de traitement des données ont été validés. Le temps de réponse s'est révélé suffisant en regard des cinétiques thermiques mises en jeu dans le procédé d'injection (la plus rapide correspondant au passage du front de matière).

Une erreur relative inférieure à 4 %, introduite par l'échantillonnage et l'inversion sur la valeur maximale de la densité de flux, a été estimée, et un léger décalage temporel de ce pic de flux ( $\approx 0.1$  s) a été mis en évidence.

Un des objectifs était de déterminer dans quelle mesure la variation des paramètres d'injection (pression de maintien, débit d'injection, températures de matière et de régulation) affectait la réponse du fluxmètre. Pour cela, une étude paramétrique a été réalisée, et des signatures thermiques distinctes ont bien été obtenues. En effet, la quantité de chaleur emmagasinée dans la pièce et transférée en partie au moule au cours du cycle d'injection dépend de ces paramètres. Le décollement local de la pièce à l'emplacement du capteur est également détectable : il est signalé par une chute brutale de la densité de flux, qui traduit l'augmentation de la résistance thermique de contact.

Un modèle 1D simplifié des transferts thermiques entre le polymère et le moule a été confronté aux mesures de densité de flux obtenues au moyen de ce fluxmètre, pour le polypropylène isotactique. Beaucoup d'hypothèses simplificatrices ont été utilisées : compressibilité du polymère et phase de compactage négligées, propriétés thermophysiques constantes, RTC constante, cristallisation thermique uniquement. Il a été constaté que le profil de température initial du polymère avait une influence très importante sur la valeur maximale et l'évolution de la densité de flux. Le meilleur accord modèle – mesures a été obtenu en imposant un profil de température initial non homogène variant entre la température de régulation du moule (à la paroi), et une température légèrement supérieure à la température d'injection (au centre) en raison de l'échauffement visqueux. Cette dernière valeur est inconnue *a priori*, et dépend du débit d'injection et du circuit d'alimentation de l'empreinte. Ce modèle simple peut être utilisé, en première approximation pour la détermination locale de la quantité de chaleur que l'échangeur thermique constitué par le moule doit évacuer. Ceci a notamment une grande importance pour la simulation numérique dans la perspective d'optimiser la fonction refroidissement des outillages.



# Références bibliographiques

- [Acierno et Grizzuti 2003] S. ACIERNO et N. GRIZZUTI. Measurements of the Rheological Behavior of a Crystallizing Polymer by An "Inverse Quenching" Technique. *Journal of Rheology*, **2003**, 47, 2, 563-576.
- [Acierno et al. 2003] S. ACIERNO, B. PALOMBA, H.H. WINTER et N. GRIZZUTI. Effect of Molecular Weight on the Flow-Induced Crystallization of Isotactic Poly(1-Butene). *Rheologica Acta*, **2003**, 42, 3, 243-250.
- [Angelloz et al. 2000] C. ANGELLOZ, R. FULCHIRON, A. DOUILLARD, B. CHABERT, R. FILLIT, A. VAUTRIN et L. DAVID. Crystallization of Isotactic Polypropylene under High Pressure (Gamma Phase). *Macromolecules*, **2000**, 33, 11, 4138-4145.
- [Avrami 1939] M. AVRAMI. Kinetics of Phase Change. I: General Theory. *Journal of Chemical Physics*, **1939**, 7, 1103-1112.
- [Avrami 1940] M. AVRAMI. Kinetics of Phase Change. II: Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei. *Journal of Chemical Physics*, **1940**, 8, 212-224.
- [Avrami 1941] M. AVRAMI. Kinetics of Phase Change. III: Granulation, Phase Change and Microstructure. *Journal of Chemical Physics*, **1941**, 9, 177-184.
- [Baaijens et Douven 1990] F.P.T. BAAIJENS et L.F.A. DOUVEN. Calculation of Flow Induced Residual Stresses in Injection Moulded Products. **In:** J.F. DIJKSMAN et F.T.M. NIEUWSTADT (Ed.) *Integration of Theory and Applications in Applied Mechanics*. Dordrecht: Kluwer, **1990**.
- [Ball et Richmond 1980] R.C. BALL et P. RICHMOND. Dynamics of Colloidal Dispersions. *Physics and Chemistry of Liquids*, **1980**, 9, 2, 99-116.
- [Barham et al. 1982] P.J. BARHAM, D.A. JARVIS et A. KELLER. A New Look at the Crystallization of Polyethylene. 3. Crystallization from the Melt at High Supercoolings. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, **1982**, 20, 9, 1733-1748.
- [Batchelor 1977] G.K. BATCHELOR. Effect of Brownian-Motion on Bulk Stress in a Suspension of Spherical-Particles. *Journal of Fluid Mechanics*, **1977**, 83, Nov, 97-117.
- [Benard et Advani 2003] A. BENARD et S.G. ADVANI. Modeling Concepts for the Spherulitic Growth in Polymers and Composites. **In:** G.O. SHONAIKE et G.A. ADVANI (Ed.) *Advanced Polymeric Materials: Structure Property Relationships*. Boca Raton: CRC Press, **2003**. 139-180.

- [Bendada et al. 2004] A. BENDADA, Y. SIMARD et M. LAMONTAGNE. Effect of Shrinkage and Process Parameters on the Monitoring of Bulk and Surface Stream Temperatures in Injection Molding Via the Infrared Waveguide Method. *Polymer Engineering and Science*, **2004**, 44, 5, 955-964.
- [Bernstein et al. 1963] B. BERNSTEIN, E.A. KEARSLEY et L.J. ZAPAS. A Study of Stress Relaxation with Finite Strain. *Transactions of the Society of Rheology*, **1963**, 7, 391-410.
- [Bird et al. 1987] R.B. BIRD, R.C. ARMSTRONG et O. HASSAGER. *Dynamics of Polymeric Liquids. Volume 1: Fluid Mechanics. 2nd Ed.* New York: Wiley, **1987**.
- [Boutahar et al. 1996] K. BOUTAHAR, C. CARROT et J. GUILLET. Polypropylene During Crystallization from the Melt as a Model for the Rheology of Molten-Filled Polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, **1996**, 60, 1, 103-114.
- [Boutahar et al. 1998] K. BOUTAHAR, C. CARROT et J. GUILLET. Crystallization of Polyolefins from Rheological Measurements - Relation between the Transformed Fraction and the Dynamic Moduli. *Macromolecules*, **1998**, 31, 6, 1921-1929.
- [Boutaous et al. 2009] M. BOUTAOUS, P. BOURGIN et M. ZINET. Thermally and Flow Induced Crystallization of Polymers at Low Shear Rate. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, **2009**, Article in press.
- [Bove et Nobile 2002] L. BOVE et M.R. NOBILE. Shear-Induced Crystallization of Isotactic Poly(1-Butene). *Macromolecular Symposia*, **2002**, 185, 135-147.
- [Bushman et McHugh 1996] A.C. BUSHMAN et A.J. MCHUGH. A Continuum Model for the Dynamics of Flow-Induced Crystallization. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, **1996**, 34, 14, 2393-2407.
- [Carrega 2000] M. CARREGA. *Matériaux Polymères*. Paris: Dunod, **2000**.
- [Chailly 2007] M. CHAILLY. Influence des Traitements de Surface de Moule Dans Le Procédé D'injection-Moulage. Application Aux Défauts D'aspect. Thèse de Doctorat, INSA de Lyon, **2007**, 216 p.
- [Chiu et al. 1993] W.Y. CHIU, C.C. FANCHIANG, K.H. HSIEH et L.W. CHEN. Crystallization of Polypropylene .1. Isothermal Kinetics. *Materials Chemistry and Physics*, **1993**, 34, 1, 46-51.
- [Chopra et al. 1999] D. CHOPRA, C. HAYNES, S.G. HATZIKIRIAKOS et D. VLASSOPOULOS. Modeling the Shear-Induced Structural Changes in Polymeric Fluids. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, **1999**, 82, 2-3, 367-385.
- [Coleman et Noll 1961] B.D. COLEMAN et W. NOLL. Foundations of Linear Viscoelasticity. *Reviews of Modern Physics*, **1961**, 33, 2, 239-249.

- [Coppola et al. 2001] S. COPPOLA, N. GRIZZUTI et P.L. MAFFETTONE. Microrheological Modeling of Flow-Induced Crystallization. *Macromolecules*, **2001**, 34, 14, 5030-5036.
- [Coppola et al. 2004] S. COPPOLA, L. BALZANO, E. GIOFFREDI, P.L. MAFFETTONE et N. GRIZZUTI. Effects of the Degree of Undercooling on Flow Induced Crystallization in Polymer Melts. *Polymer*, **2004**, 45, 10, 3249-3256.
- [Cox et Merz 1958] W.P. COX et E.H. MERZ. Correlation of Dynamic and Steady-Flow Viscosities. *Journal of Polymer Science*, **1958**, 28, 619-622.
- [Crawford et al. 2009] B. CRAWFORD, J.K. WATTERSON, P.L. SPEDDING, R.I. GAULT, W. HERRON et M. PROCTOR. Constitutive Equations for Modelling of Polymeric Materials and Rubbers. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, **2009**,
- [de Gennes 1971] P.G. de GENNES. Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles. *Journal of Chemical Physics*, **1971**, 55, 572-579.
- [Dealy et Wissbrun 1990] J.M. DEALY et K.F. WISSBRUN. *Melt Rheology and Its Role in Plastics Processing: Theory and Applications*. New York: Van Nostrand Reinhold, **1990**.
- [Delaunay et al. 2000a] D. DELAUNAY, P. LE BOT, R. FULCHIRON, J.F. LUYE et G. REGNIER. Nature of Contact between Polymer and Mold in Injection Molding. Part I: Influence of a Non-Perfect Thermal Contact. *Polymer Engineering and Science*, **2000**, 40, 7, 1682-1691.
- [Delaunay et al. 2000b] D. DELAUNAY, P. LE BOT, R. FULCHIRON, J.F. LUYE et G. REGNIER. Nature of Contact between Polymer and Mold in Injection Molding. Part II: Influence of Mold Deflection on Pressure History and Shrinkage. *Polymer Engineering and Science*, **2000**, 40, 7, 1692-1700.
- [Doufas et al. 2000a] A.K. DOUFAS, A.J. MCHUGH et C. MILLER. Simulation of Melt Spinning Including Flow-Induced Crystallization - Part I. Model Development and Predictions. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, **2000**, 92, 1, 27-66.
- [Doufas et al. 2000b] A.K. DOUFAS, A.J. MCHUGH, C. MILLER et A. IMMANENI. Simulation of Melt Spinning Including Flow-Induced Crystallization - Part II. Quantitative Comparisons with Industrial Spinline Data. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, **2000**, 92, 1, 81-103.
- [Douven et al. 1995] L.F.A. DOUVEN, F.P.T. BAAIJENS et H.E.H. MEIJER. Computation of Properties of Injection-Molded Products. *Progress in Polymer Science*, **1995**, 20, 3, 403-457.
- [Duplay et al. 1999] C. DUPLAY, B. MONASSE, J.M. HAUDIN et J.L. COSTA. Shear-Induced Crystallization of Polypropylene: Influence of Molecular Structure. *Polymer International*, **1999**, 48, 4, 320-326.

- [Duplay et al. 2000] C. DUPLAY, B. MONASSE, J.M. HAUDIN et J.L. COSTA. Shear-Induced Crystallization of Polypropylene: Influence of Molecular Weight. *Journal of Materials Science*, **2000**, 35, 24, 6093-6103.
- [Eder et Janeschitz-Kriegl 1997] G. EDER et H. JANESCHITZ-KRIEGL. Crystallization. In: H.E.H. MEIJER (Ed.) *Materials Science and Technology, Vol. 18: Processing of Polymers*. Weinheim: Wiley-VCH, **1997**. 189-268.
- [Einaga et al. 1971] Y. EINAGA, K. OSAKI, M. KURATA, S. KIMURA et M. TAMURA. Stress Relaxation of Polymer Solutions under Large Strain. *Polymer Journal*, **1971**, 2, 4, 550-552.
- [Einstein 1906] A. EINSTEIN. A New Determination of Molecular Dimensions. *Annals of Physics*, **1906**, 19, 289-306.
- [Flory 1947] P.J. FLORY. Thermodynamics of Crystallization in High Polymers. I. Crystallization Induced by Stretching. *Journal of Chemical Physics*, **1947**, 15, 397-408.
- [Frankel et Acrivos 1967] N.A. FRANKEL et A. ACRIVOS. The Viscosity of a Concentrated Suspension of Solid Spheres. *Chemical Engineering and Science*, **1967**, 22, 847-853.
- [Fritzsche et Price 1974] A.K. FRITZSCHE et F.P. PRICE. Crystallization of Polyethylene Oxide under Shear. *Polymer Engineering and Science*, **1974**, 14, 6, 401-412.
- [Fulchiron et al. 2001] R. FULCHIRON, E. KOSCHER, G. POUTOT, D. DELAUNAY et G. REGNIER. Analysis of the Pressure Effect on the Crystallization Kinetics of Polypropylene: Dilatometric Measurements and Thermal Gradient Modeling. *Journal of Macromolecular Science-Physics*, **2001**, B40, 3-4, 297-314.
- [Gaylord et Lohse 1976] R.J. GAYLORD et D.J. LOHSE. Morphological-Changes During Oriented Polymer Crystallization. *Polymer Engineering and Science*, **1976**, 16, 3, 163-167.
- [Graham 1981] A.L. GRAHAM. On the Viscosity of Suspensions of Solid Spheres. *Applied Scientific Research*, **1981**, 37, 275-286.
- [Green et Tobolsky 1946] M.S. GREEN et A.V. TOBOLSKY. A New Approach to the Theory of Relaxing Polymeric Media. *Journal of Chemical Physics*, **1946**, 14, 80-92.
- [Guo et Narh 2001] J.X. GUO et K.A. NARH. Computer Simulation of Stress-Induced Crystallization in Injection Molded Thermoplastics. *Polymer Engineering and Science*, **2001**, 41, 11, 1996-2012.
- [Haas et Maxwell 1969] T.W. HAAS et B. MAXWELL. Effects of Shear Stress on the Crystallization of Linear Polyethylene and Polybutene-1. *Polymer Engineering and Science*, **1969**, 9, 4, 225-241.

- [Han et Wang 1997] S. HAN et K.K. WANG. Shrinkage Prediction for Slowly-Crystallizing Thermoplastic Polymers in Injection Molding. *International Polymer Processing*, **1997**, 12, 3, 228-237.
- [Helfand et Fredrickson 1989] E. HELFAND et G.H. FREDRICKSON. Large Fluctuations in Polymer-Solutions under Shear. *Physical Review Letters*, **1989**, 62, 21, 2468-2471.
- [Hieber 2002] C.A. HIEBER. Modeling/Simulating the Injection Molding of Isotactic Polypropylene. *Polymer Engineering and Science*, **2002**, 42, 7, 1387-1409.
- [Hobbs et al. 2001] J.K. HOBBS, A.D.L. HUMPHRIS et M.J. MILES. In-Situ Atomic Force Microscopy of Polyethylene Crystallization. 1. Crystallization from an Oriented Backbone. *Macromolecules*, **2001**, 34, 16, 5508-5519.
- [Hobbs et Miles 2001] J.K. HOBBS et M.J. MILES. Direct Observation of Polyethylene Shish-Kebab Crystallization Using in-Situ Atomic Force Microscopy. *Macromolecules*, **2001**, 34, 3, 353-355.
- [Hoffman et Weeks 1962] J.D. HOFFMAN et J.J. WEEKS. Melting Process and the Equilibrium Melting Temperature of Polychlorotrifluoroethylene. *Journal of Research of the National Bureau of Standards. A: Physics and Chemistry*, **1962**, 66A, 13-28.
- [Hoffman et Miller 1997] J.D. HOFFMAN et R.L. MILLER. Kinetics of Crystallization from the Melt and Chain Folding in Polyethylene Fractions Revisited: Theory and Experiment. *Polymer*, **1997**, 38, 13, 3151-3212.
- [Horst et Wolf 1992] R. HORST et B.A. WOLF. Calculation of the Phase-Separation Behavior of Sheared Polymer Blends. *Macromolecules*, **1992**, 25, 26, 7403-7403.
- [Horst et Wolf 1993] R. HORST et B.A. WOLF. Refined Calculation of the Phase-Separation Behavior of Sheared Polymer Blends - Closed Miscibility Gaps within 2 Ranges of Shear Rates. *Macromolecules*, **1993**, 26, 21, 5676-5680.
- [Hosier et al. 1995] I.L. HOSIER, D.C. BASSETT et I.T. MONEVA. On the Morphology of Polyethylene Crystallized from a Sheared Melt. *Polymer*, **1995**, 36, 22, 4197-4202.
- [Hsiue et al. 1983] E.S. HSIUE, R.E. ROBERTSON et G.S.Y. YEH. Effects of Shearing Conditions on Crystalline Orientation and Relaxation in Polyethylene. *Polymer Engineering and Science*, **1983**, 23, 2, 74-78.
- [Isayev et al. 1995] A.I. ISAYEV, T.W. CHAN, M. GMEREK et K. SHIMOJO. Injection-Molding of Semicrystalline Polymers .2. Modeling and Experiments. *Journal of Applied Polymer Science*, **1995**, 55, 5, 821-838.



- [Iza et Bousmina 2005] M. IZA et M. BOUSMINA. Damping Function for Narrow and Large Molecular Weight Polymers: Comparison with the Force-Balanced Network Model. *Rheologica Acta*, **2005**, 44, 4, 372-378.
- [Jay et al. 1999] F. JAY, J.M. HAUDIN et B. MONASSE. Shear-Induced Crystallization of Polypropylenes: Effect of Molecular Weight. *Journal of Materials Science*, **1999**, 34, 9, 2089-2102.
- [Jerschow et Janeschitz-Kriegl 1997] P. JERSCHOW et H. JANESCHITZ-KRIEGL. The Role of Long Molecules and Nucleating Agents in Shear Induced Crystallization of Isotactic Polypropylenes. *International Polymer Processing*, **1997**, 12, 1, 72-77.
- [Katayama et al. 1968] K. KATAYAMA, T. AMANO et K. NAKAMURA. Structural Formation During Melt Spinning Process. *Kolloid Zeitschrift für Polymere*, **1968**, 226, 125-134.
- [Katayama et Yoon 1985] K. KATAYAMA et M.G. YOON. Chapter 8. Polymer Crystallization in Melt Spinning: Mathematical Simulation. In: A. ZIABICKI et H. KAWAI (Ed.) *High Speed Fibre Spinning: Science and Engineering Aspects*. New York: Wiley, **1985**.
- [Keller et Machin 1967] A. KELLER et M.J. MACHIN. Oriented Crystallization in Polymers. *Journal of Macromolecular Science-Physics*, **1967**, B1, 1, 41-91.
- [Khanna 1993] Y.P. KHANNA. Rheological Mechanism and Overview of Nucleated Crystallization Kinetics. *Macromolecules*, **1993**, 26, 14, 3639-3643.
- [Kim et al. 2005] K.H. KIM, A.I. ISAYEV, K. KWON et C. VAN SWEDEN. Modeling and Experimental Study of Birefringence in Injection Molding of Semicrystalline Polymers. *Polymer*, **2005**, 46, 12, 4183-4203.
- [Kim et al. 1997] Y.M. KIM, C.H. KIM, J.K. PARK, C.W. LEE et T.I. MIN. Morphological Considerations on the Mechanical Properties of Blown High-Density Polyethylene Films. *Journal of Applied Polymer Science*, **1997**, 63, 3, 289-299.
- [Kitano et al. 1981] T. KITANO, T. KATAOKA et T. SHIROTA. An Empirical-Equation of the Relative Viscosity of Polymer Melts Filled with Various Inorganic Fillers. *Rheologica Acta*, **1981**, 20, 2, 207-209.
- [Kobayashi et Nagasawa 1970] K. KOBAYASHI et T. NAGASAWA. Crystallization of Sheared Polymer Melts. *Journal of Macromolecular Science-Physics*, **1970**, B42, 331-345.
- [Kolb et al. 2001] R. KOLB, C. WUTZ, N. STRIBECK, G. VON KROSIGK et C. RIEKEL. Investigation of Secondary Crystallization of Polymers by Means of Microbeam X-Ray Scattering. *Polymer*, **2001**, 42, 12, 5257-5266.

- [Kolmogoroff 1937] A.N. KOLMOGOROFF. Zur Statistik Der Kristallisationsvorgänge in Metallen. *Izvestija Akademii Nauk SSSR, Serija Matematicheskaja*, **1937**, 1, 355-359,
- [Koscher 2001] E. KOSCHER. Effets du Cisaillement sur la Cristallisation du Polypropylène : Aspects Cinétiques et Morphologiques. Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, **2001**, 174 p.
- [Koscher et Fulchiron 2002] E. KOSCHER et R. FULCHIRON. Influence of Shear on Polypropylene Crystallization: Morphology Development and Kinetics. *Polymer*, **2002**, 43, 25, 6931-6942.
- [Krieger et Dougherty 1959] I.M. KRIEGER et T.J. DOUGHERTY. A Mechanism for Non-Newtonian Flow in Suspensions of Rigid Spheres. *Transactions of the Society of Rheology*, **1959**, 3, 137-152.
- [Kumaraswamy et al. 1999a] G. KUMARASWAMY, A.M. ISSAIAN et J.A. KORNFIELD. Shear-Enhanced Crystallization in Isotactic Polypropylene. 1. Correspondence between in Situ Rheo-Optics and Ex Situ Structure Determination. *Macromolecules*, **1999**, 32, 22, 7537-7547.
- [Kumaraswamy et al. 1999b] G. KUMARASWAMY, R.K. VERMA et J.A. KORNFIELD. Novel Flow Apparatus for Investigating Shear-Enhanced Crystallization and Structure Development in Semicrystalline Polymers. *Review of Scientific Instruments*, **1999**, 70, 4, 2097-2104.
- [Kumaraswamy et al. 2000] G. KUMARASWAMY, R.K. VERMA, A.M. ISSAIAN, P. WANG, J.A. KORNFIELD, F. YEH, B.S. HSIAO et R.H. OLLEY. Shear-Enhanced Crystallization in Isotactic Polypropylene. Part 2. Analysis of the Formation of the Oriented "Skin". *Polymer*, **2000**, 41, 25, 8931-8940.
- [Kumaraswamy et al. 2002] G. KUMARASWAMY, J.A. KORNFIELD, F.J. YEH et B.S. HSIAO. Shear-Enhanced Crystallization in Isotactic Polypropylene. 3. Evidence for a Kinetic Pathway to Nucleation. *Macromolecules*, **2002**, 35, 5, 1762-1769.
- [Lagasse et Maxwell 1976] R.R. LAGASSE et B. MAXWELL. Experimental-Study of Kinetics of Polymer Crystallization During Shear-Flow. *Polymer Engineering and Science*, **1976**, 16, 3, 189-199.
- [Lamberti 2004] G. LAMBERTI. Importance of Heat Transfer Phenomena During DSC Polymer Solidification. *Heat and Mass Transfer*, **2004**, 41, 1, 23-31.
- [Lamberti et al. 2007] G. LAMBERTI, G.W.M. PETERS et G. TITOMANLIO. Crystallinity and Linear Rheological Properties of Polymers. *International Polymer Processing*, **2007**, 22, 3, 303-310.
- [Larson 1988] R.G. LARSON. *Constitutive Equations for Polymer Melts and Solutions*. Boston: Butterworths, **1988**.

- [Le Goff et al. 2005] R. LE GOFF, G. POUTOT, D. DELAUNAY, R. FULCHIRON et E. KOSCHER. Study and Modeling of Heat Transfer During the Solidification of Semi-Crystalline Polymers. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **2005**, 48, 25-26, 5417-5430.
- [Le Goff 2006] 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, Polytech' Nantes, **2006**, 170 p.
- [Lee et Kamal 1999] O. LEE et M.R. KAMAL. Experimental Study of Post-Shear Crystallization of Polypropylene Melts. *Polymer Engineering and Science*, **1999**, 39, 2, 236-248.
- [Levenberg 1944] K. LEVENBERG. A Method for the Solution of Certain Problems in Least Squares. *Quarterly of Applied Mathematics*, **1944**, 2, 164-168.
- [Liedauer et al. 1993] S. LIEDAUER, G. EDER, H. JANESCHITZ-KRIEGL, P. JERSCHOW, W. GEYMAYER et E. INGOLIC. On the Kinetics of Shear-Induced Crystallization in Polypropylene. *International Polymer Processing*, **1993**, 8, 3, 236-244.
- [Lodge 1968] A.S. LODGE. Constitutive Equations from Molecular Network Theories for Polymer Solutions. *Rheologica Acta*, **1968**, 7, 379-392.
- [Lu et Hay 2001] X.F. LU et J.N. HAY. Isothermal Crystallization Kinetics and Melting Behaviour of Poly(Ethylene Terephthalate). *Polymer*, **2001**, 42, 23, 9423-9431.
- [Luye et al. 2001] J.F. LUYE, G. REGNIER, P. LE BOT, D. DELAUNAY et R. FULCHIRON. PVT Measurement Methodology for Semicrystalline Polymers to Simulate Injection-Molding Process. *Journal of Applied Polymer Science*, **2001**, 79, 2, 302-311.
- [Mackley et al. 1994] M.R. MACKLEY, R.T.J. MARSHALL, J.B.A.F. SMEULDERS et F.D. ZHAO. The Rheological Characterization of Polymeric and Colloidal Fluids. *Chemical Engineering Science*, **1994**, 49, 16, 2551-2565.
- [Mackley et al. 1995] M.R. MACKLEY, R.T.J. MARSHALL et J.B.A.F. SMEULDERS. The Multipass Rheometer. *Journal of Rheology*, **1995**, 39, 6, 1293-1309.
- [Mackley et al. 1999] M.R. MACKLEY, S. WANNABORWORN, P. GAO et F. ZHAO. The Optical Microscopy of Sheared Liquids Using a Newly Developed Optical Stage. *Journal of Microscopic Analysis*, **1999**, 69, 25-27.
- [Marand et Huang 2004] H. MARAND et Z.Y. HUANG. Isothermal Lamellar Thickening in Linear Polyethylene: Correlation between the Evolution of the Degree of Crystallinity and the Melting Temperature. *Macromolecules*, **2004**, 37, 17, 6492-6497.

- [Marquardt 1963] D. MARQUARDT. An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters. *SIAM Journal of Applied Mathematics*, **1963**, 11, 431-441.
- [Marrucci 1972] G. MARRUCCI. The Free Energy Constitutive Equation for Polymer Solutions from the Dumbbell Model. *Transactions of the Society of Rheology*, **1972**, 16, 321-330.
- [Mazinani et al. 2009] S. MAZINANI, F. SHARIF et N. MOHAMMADI. Predicting Flow Induced Change in Phase Diagram of Polymer Solutions in Simple Shear Flow. *E-Polymers*, **2009**,
- [McLeish et Larson 1998] T.C.B. MCLEISH et R.G. LARSON. Molecular Constitutive Equations for a Class of Branched Polymers: The Pom-Pom Polymer. *Journal of Rheology*, **1998**, 42, 1, 81-110.
- [Mendoza 2005] R. MENDOZA. Morphologies Induites Dans Les Pièces En Polyoléfines Moulées Par Injection. Thèse de Doctorat, ENSAM, **2005**, 172 p.
- [Monasse 1992] B. MONASSE. Polypropylene Nucleation on a Glass-Fiber after Melt Shearing. *Journal of Materials Science*, **1992**, 27, 22, 6047-6052.
- [Monasse 1995] B. MONASSE. Nucleation and Anisotropic Crystalline Growth of Polyethylene under Shear. *Journal of Materials Science*, **1995**, 30, 19, 5002-5012.
- [Monks et al. 1996] A.W. MONKS, H.M. WHITE et D.C. BASSETT. On Shish-Kebab Morphologies in Crystalline Polymers. *Polymer*, **1996**, 37, 26, 5933-5936.
- [Mooney 1951] M. MOONEY. Secondary Stresses in Viscoelastic Flows. *Journal of Colloid Science*, **1951**, 6, 162-170.
- [Nakamura et al. 1972] K. NAKAMURA, K. WATANABE, K. KATAYAMA et T. AMANO. Some Aspects of Nonisothermal Crystallization of Polymers. I. Relationship between Crystallization Temperature, Crystallinity and Cooling Conditions. *Journal of Applied Polymer Science*, **1972**, 16, 5, 1077-1091.
- [Nakamura et al. 1973] K. NAKAMURA, K. WATANABE, K. KATAYAMA et T. AMANO. Some Aspects of Nonisothermal Crystallization of Polymers. II. Consideration of the Isokinetic Condition. *Journal of Applied Polymer Science*, **1973**, 17, 4, 1031-1041.
- [Nassehi 2002] V. NASSEHI. *Practical Aspects of Finite Element Modelling of Polymer Processing*. Chichester, West Sussex, England ; New York, NY: Wiley, **2002**.
- [Pantani et al. 2001] R. PANTANI, V. SPERANZA et G. TITOMANLIO. Relevance of Crystallisation Kinetics in the Simulation of the Injection Molding Process. *International Polymer Processing*, **2001**, 16, 1, 61-71.

- [Patel et Spruiell 1991] R.M. PATEL et J.E. SPRUIELL. Crystallization Kinetics During Polymer Processing. Analysis of Available Approaches for Process Modeling. *Polymer Engineering and Science*, **1991**, 31, 10, 730-738.
- [Pogodina et Winter 1998] N.V. POGODINA et H.H. WINTER. Polypropylene Crystallization as a Physical Gelation Process. *Macromolecules*, **1998**, 31, 23, 8164-8172.
- [Pogodina et al. 2001] N.V. POGODINA, V.P. LAVRENKO, S. SRINIVAS et H.H. WINTER. Rheology and Structure of Isotactic Polypropylene near the Gel Point: Quiescent and Shear-Induced Crystallization. *Polymer*, **2001**, 42, 21, 9031-9043.
- [Poitou et al. 2003] A. POITOU, A. AMMAR, Y. MARCO, L. CHEVALIER et M. CHAOUICHE. Crystallization of Polymers under Strain: From Molecular Properties to Macroscopic Models. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, **2003**, 192, 28-30, 3245-3264.
- [Poutot 2002] G. POUTOT. Etude des Transferts Thermiques lors de la Cristallisation D'un Polymère Semi-Cristallin. Thèse de Doctorat, Université de Nantes, **2002**, 169 p.
- [Ratta 1999] V. RATTA. Crystallization, Morphology, Thermal Stability and Adhesive Properties of Novel High Performance Semicrystalline Polyimides. Thèse de Ph.D., Virginia Polytechnic Institute, **1999**, 299 p.
- [Raynaud et Bransier 1986] M. RAYNAUD et J. BRANSIER. A New Finite-Difference Method for the Nonlinear Inverse Heat Conduction Problem. *Numerical Heat Transfer*, **1986**, 9, 1, 27-42.
- [Ren et al. 2004] M.Q. REN, J.B. SONG, Q.X. ZHAO, Y.S. LI, Q.Y. CHEN, H.F. ZHANG et Z.S. MO. Primary and Secondary Crystallization Kinetic Analysis of Nylon 1212. *Polymer International*, **2004**, 53, 11, 1658-1665.
- [Rolon-Garrido et Wagner 2009] V.H. ROLON-GARRIDO et M.H. WAGNER. The Damping Function in Rheology. *Rheologica Acta*, **2009**, 48, 3, 245-284.
- [Rybnikar 1982] F. RYBNIKAR. Character of Crystallization Nuclei in Isotactic Polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, **1982**, 27, 5, 1479-1486.
- [Schmidtke et al. 1997] J. SCHMIDTKE, G. STROBL et T. THURN-ALBRECHT. A Four-State Scheme for Treating Polymer Crystallization and Melting Suggested by Calorimetric and Small Angle X-Ray Scattering Experiments on Syndiotactic Polypropylene. *Macromolecules*, **1997**, 30, 19, 5804-5821.
- [Schneider et al. 1988] W. SCHNEIDER, A. KÖPPL et J. BERGER. Non-Isothermal Crystallization: Crystallization of Polymers: System of Rate Equations. *International Polymer Processing*, **1988**, 3, 4, 151-154.

- [Schultz et al. 1980] J.M. SCHULTZ, E.W. FISCHER, O. SCHAUMBURG et H.A. ZACHMANN. Small-Angle X-Ray-Scattering Studies of Melting. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, **1980**, 18, 2, 239-245.
- [Sherwood et al. 1977] C.H. SHERWOOD, F.P. PRICE et R.S. STEIN. Effect of Shear on Crystallization Kinetics of Poly(Ethylene Oxide) and Poly(Epsilon-Caprolactone) Melts. *Journal of Polymer Science Part C-Polymer Symposium*, **1977**, 63, 77-94.
- [Shimizu et al. 1985] J. SHIMIZU, N. OKUI et T. KIKUTANI. Chapter 15. Fine Structures and Physical Properties of Fiber Melt-Spun at High Speeds from Various Polymers. In: A. ZIABICKI et H. KAWAI (Ed.) *High Speed Fibre Spinning: Science and Engineering Aspects*. New York: Wiley, **1985**.
- [Somani et al. 2000] R.H. SOMANI, B.S. HSIAO, A. NOGALES, S. SRINIVAS, A.H. TSOU, I. SICS, F.J. BALTA-CALLEJA et T.A. EZQUERRA. Structure Development During Shear Flow-Induced Crystallization of i-PP: In-Situ Small-Angle X-Ray Scattering Study. *Macromolecules*, **2000**, 33, 25, 9385-9394.
- [Swartjes et al. 2003] F.H.M. SWARTJES, G.W.M. PETERS, S. RASTOGI et H.E.H. MEIJER. Stress Induced Crystallization in Elongational Flow. *International Polymer Processing*, **2003**, 18, 1, 53-66.
- [Tadmor 1974] Z. TADMOR. Molecular Orientation in Injection Molding. *Journal of Applied Polymer Science*, **1974**, 18, 6, 1753-1772.
- [Tanner 2003] R.I. TANNER. On the Flow of Crystallizing Polymers I. Linear Regime. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, **2003**, 112, 2-3, 251-268.
- [Titomanlio et al. 1997] G. TITOMANLIO, V. SPERANZA et V. BRUCATO. On the Simulation of Thermoplastic Injection Moulding Process .2. Relevance of Interaction between Flow and Crystallization. *International Polymer Processing*, **1997**, 12, 1, 45-53.
- [Titomanlio et Lamberti 2004] G. TITOMANLIO et G. LAMBERTI. Modeling Flow Induced Crystallization in Film Casting of Polypropylene. *Rheologica Acta*, **2004**, 43, 2, 146-158.
- [Tribout et al. 1996] C. TRIBOUT, B. MONASSE et J.M. HAUDIN. Experimental Study of Shear-Induced Crystallization of an Impact Polypropylene Copolymer. *Colloid and Polymer Science*, **1996**, 274, 3, 197-208.
- [Ulrich et Price 1976a] R.D. ULRICH et F.P. PRICE. Nucleation Behavior of Sheared Poly(Ethylene Oxide) Melts. *Journal of Applied Polymer Science*, **1976a**, 20, 4, 1095-1105.

- [Ulrich et Price 1976b] R.D. ULRICH et F.P. PRICE. Morphology Development During Shearing of Poly(Ethylene Oxide) Melts. *Journal of Applied Polymer Science*, **1976b**, 20, 4, 1077-1093.
- [Van Krevelen 1990] D.W. VAN KREVELEN. *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure, Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*. 3rd Ed. Amsterdam: Elsevier, **1990**.
- [van Meerveld et al. 2008] J. VAN MEERVELD, M. HÜTTER et G.W.M. PETERS. Continuum Model for the Simulation of Fiber Spinning, with Quiescent and Flow-Induced Crystallization. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, **2008**, 150, 2-3, 177-195.
- [Verbeeten et al. 2001] W.M.H. VERBEETEN, G.W.M. PETERS et F.P.T. BAAIJENS. Differential Constitutive Equations for Polymer Melts: The Extended Pom-Pom Model. *Journal of Rheology*, **2001**, 45, 4, 823-843.
- [Verma et al. 1996] R. VERMA, H. MARAND et B. HSIAO. Morphological Changes During Secondary Crystallization and Subsequent Melting in Poly(Ether Ether Ketone) as Studied by Real Time Small Angle X-Ray Scattering. *Macromolecules*, **1996**, 29, 24, 7767-7775.
- [Vleeshouwers et Meijer 1996] S. VLEESHOUWERS et H.E.H. MEIJER. A Rheological Study of Shear Induced Crystallization. *Rheologica Acta*, **1996**, 35, 5, 391-399.
- [Wagner 1976] M.H. WAGNER. Analysis of Time-Dependent Nonlinear Stress-Growth Data for Shear and Elongational Flow of a Low-Density Branched Polyethylene Melt. *Rheologica Acta*, **1976**, 15, 2, 136-142.
- [Wagner et Meissner 1980] M.H. WAGNER et J. MEISSNER. Network Disentanglement and Time-Dependent Flow Behavior of Polymer Melts. *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics*, **1980**, 181, 7, 1533-1550.
- [Wassner et Maier 2000] E. WASSNER et R.D. MAIER. Shear Induced Crystallization of Polypropylene Melts. In: D.M. BINDING (Ed.) *Proceedings of the XIIIth International Congress on Rheology*, Cambridge, UK. **2000**.
- [White et Bassett 1998] H.M. WHITE et D.C. BASSETT. On Row Structures, Secondary Nucleation and Continuity in Alpha-Polypropylene. *Polymer*, **1998**, 39, 14, 3211-3219.
- [Winter 1978] H.H. WINTER. On Network Models of Molten Polymers: Loss of Junctions Due to Stretching of Material Planes. *Rheologica Acta*, **1978**, 17, 589-594.
- [Wolkowicz 1978] M.D. WOLKOWICZ. Nucleation and Crystal Growth in Sheared Poly(1-Butene) Melts. *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*, **1978**, 63, 1, 365-382.

- [Wunderlich 1976] B. WUNDERLICH. *Macromolecular Physics. Volume 2: Crystal nucleation, growth, annealing*. New York: Academic Press, **1976**.
- [Yarin 1992] A.L. YARIN. Flow-Induced Online Crystallization of Rodlike Molecules in Fiber Spinning. *Journal of Applied Polymer Science*, **1992**, 46, 5, 873-878.
- [Zhang et al. 2005] C.G. ZHANG, H.Q. HU, D.J. WANG, S. YAN et C.C. HAN. In Situ Optical Microscope Study of the Shear-Induced Crystallization of Isotactic Polypropylene. *Polymer*, **2005**, 46, 19, 8157-8161.
- [Zheng et Kennedy 2004] R. ZHENG et P.K. KENNEDY. A Model for Post-Flow Induced Crystallization: General Equations and Predictions. *Journal of Rheology*, **2004**, 48, 4, 823-842.
- [Ziabicki 1988] A. ZIABICKI. The Mechanisms of 'Neck-Like' Deformation in High Speed Melt Spinning. 2. Effects of Polymer Crystallization. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, **1988**, 30, 157-168.
- [Zinet et al. 2010] M. ZINET, R. EL OTMANI, M. BOUTAOUS et P. CHANTRENNE. Numerical Modeling of Non-Isothermal Polymer Crystallization Kinetics: Flow and Thermal Effects. *Polymer Engineering and Science*, **2010**, Article sous presse.
- [Zuidema et al. 2001] H. ZUIDEMA, G.W.M. PETERS et H.E.H. MEIJER. Development and Validation of a Recoverable Strain-Based Model for Flow-Induced Crystallization of Polymers. *Macromolecular Theory and Simulations*, **2001**, 10, 5, 447-460.





# Annexe : résultats de mesures fluxmétriques sur outillage d'injection

Cette annexe rassemble les mesures obtenues au cours de la campagne de validation de l'outil de métrologie thermique pour outillage d'injection. Chaque série d'essais correspond à un jeu donné de paramètres d'injection. Pour chaque série, ces valeurs des paramètres sont indiquées, et 6 graphiques sont présentés.

- **Pour un seul cycle de chaque série :**
  - l'évolution des signaux de température bruts enregistrés par les 3 thermocouples TC1, TC2 et TC3 pour ce cycle ;
  - l'évolution des températures des 2 thermocouples TC1 et TC3 utilisés pour l'inversion, après filtrage et correction d'offset, ainsi que la température de surface calculée par inversion pour ce cycle ;
  - l'évolution de la densité de flux surfacique calculée par inversion pour ce cycle ;
- **Pour l'ensemble des cycles de chaque série (valeurs moyennées sur 10 cycles après mise en régime thermique du moule) :**
  - l'évolution de l'écart de température de surface moyen, calculé par inversion ;
  - l'évolution du flux surfacique moyen calculé par inversion.

## Liste des annexes

Série PP_02 .....	166
Série PP_03 .....	167
Série PP_04 .....	168
Série PP_05 .....	169
Série PP_06 .....	170
Série PP_07 .....	171
Série PBT_01.....	172
Série PBT_02.....	173
Série PBT_03.....	174
Série PBT_04.....	175
Série PBT_05.....	176
Série PS_01.....	177
Série PS_02.....	178
Série PS_03.....	179
Série PS_04.....	180
Série PS_05.....	181

Série PP\_02

Cycle n° 10

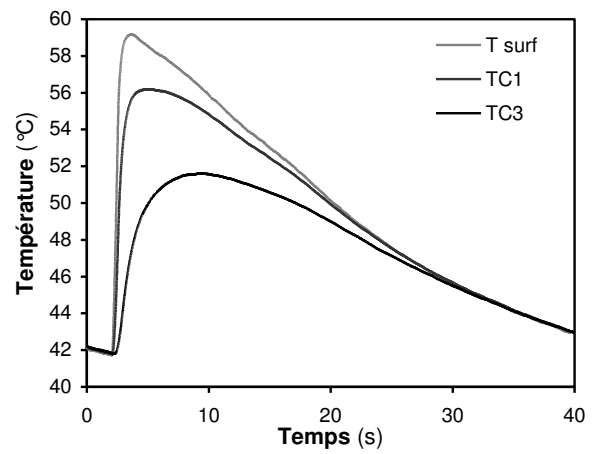
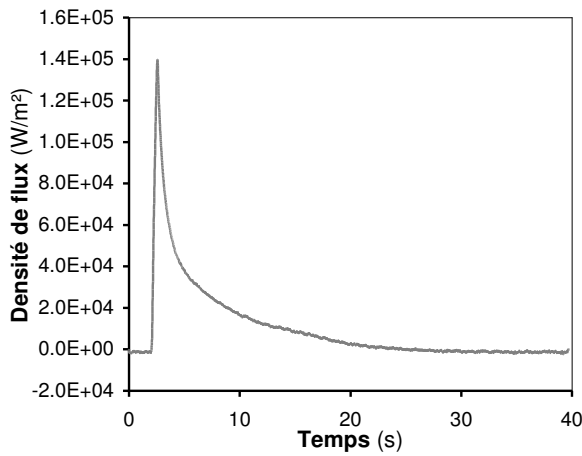
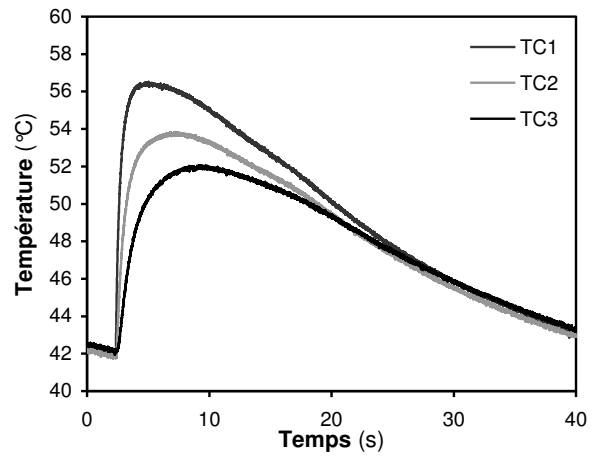
Matière : Total Polypropylene PPH 7060

Débit d'injection : 40 cm<sup>3</sup>/s

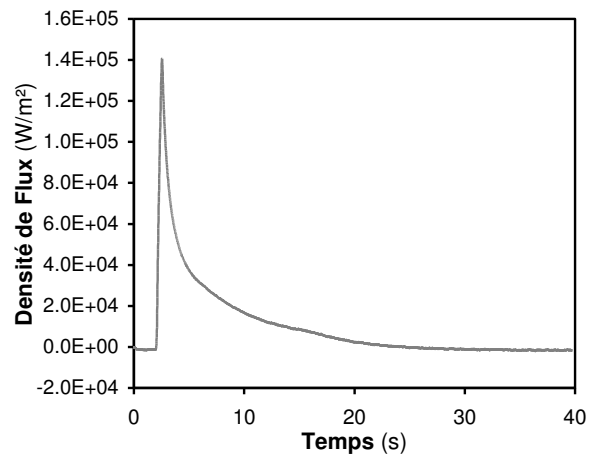
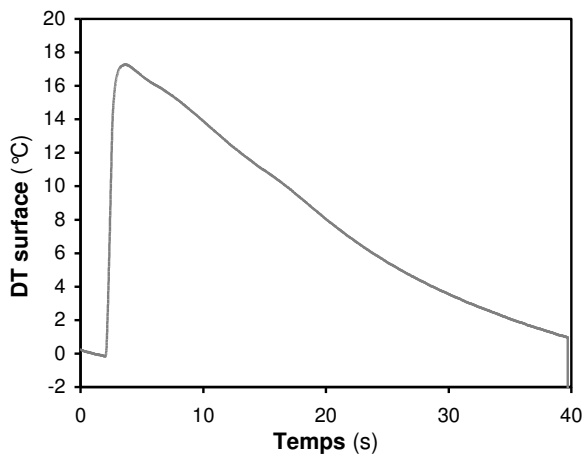
Température matière : 220 °C

Pression de maintien : 750 bar

Température régulation : 40 °C



Valeurs moyennes sur 10 cycles



## Série PP\_03

## Cycle n° 10

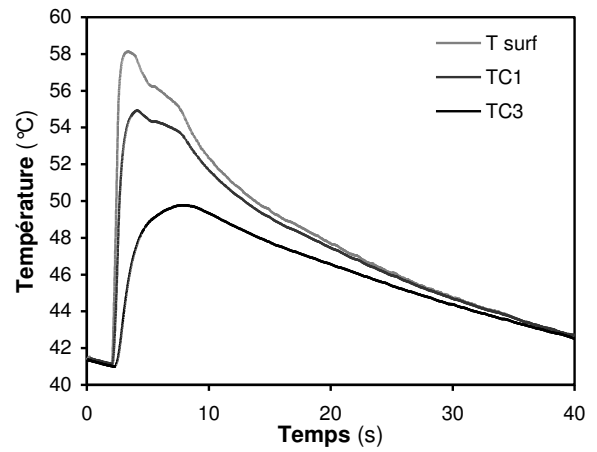
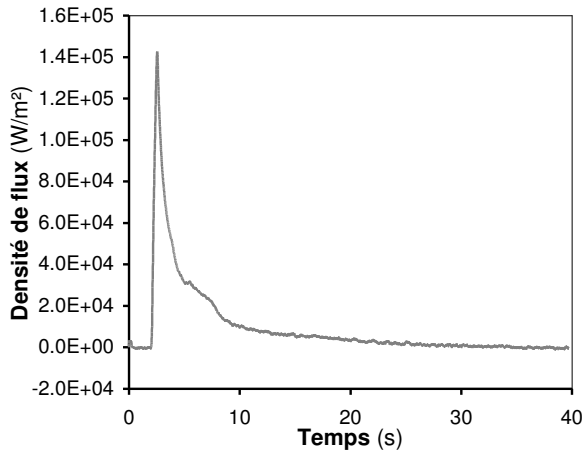
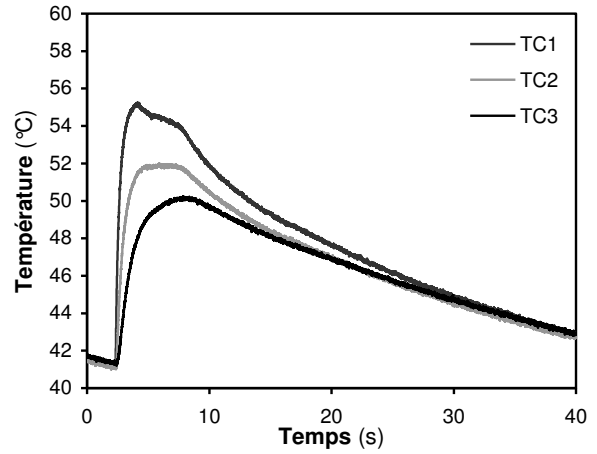
Matière : Total Polypropylene PPH 7060

Débit d'injection : 40 cm<sup>3</sup>/s

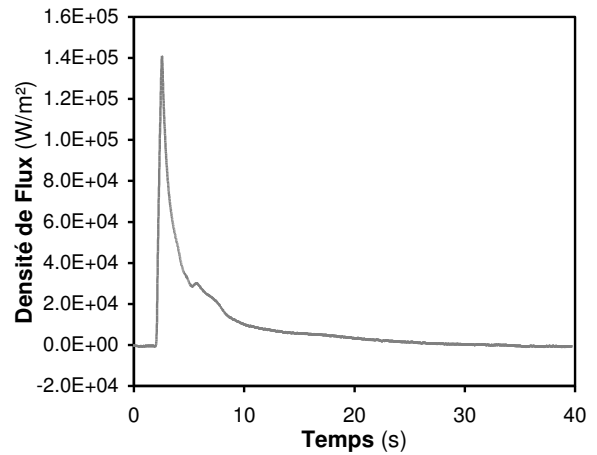
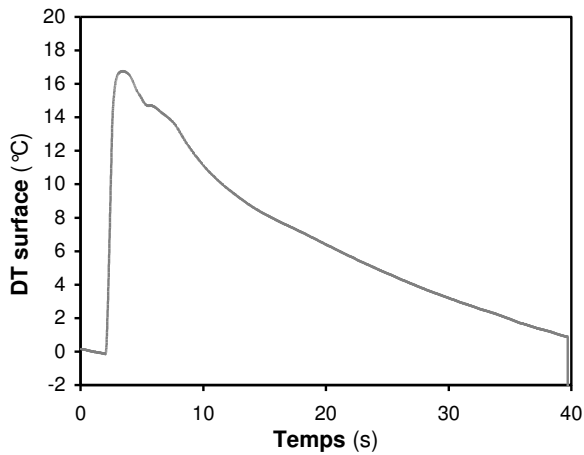
Température matière : 220 °C

Pression de maintien : 100 bar

Température régulation : 40 °C



## Valeurs moyennes sur 10 cycles



### Série PP\_04

#### Cycle n° 10

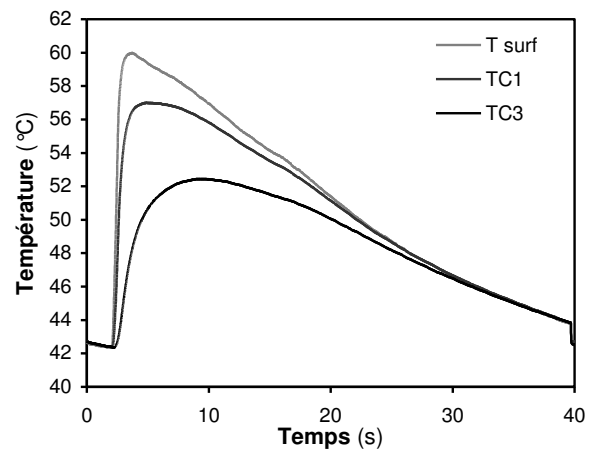
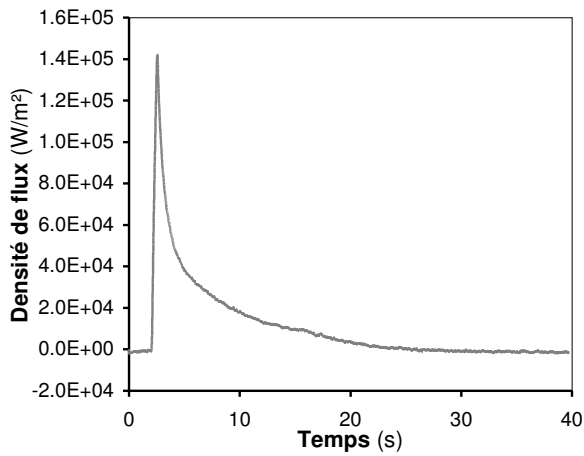
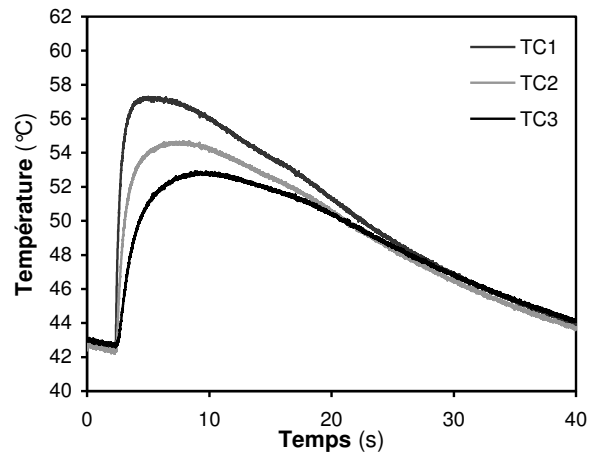
Matière : Total Polypropylene PPH 7060

Débit d'injection : 40 cm<sup>3</sup>/s

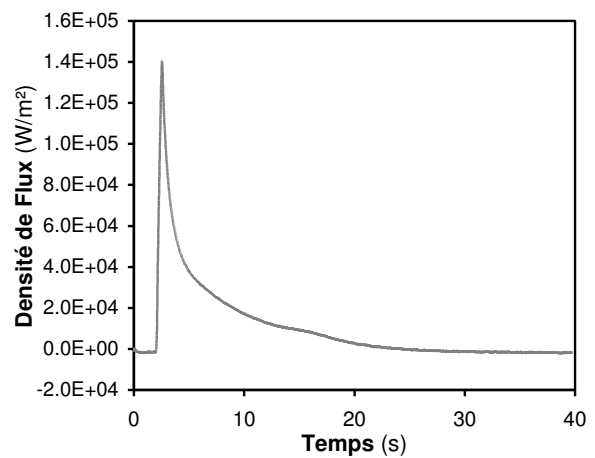
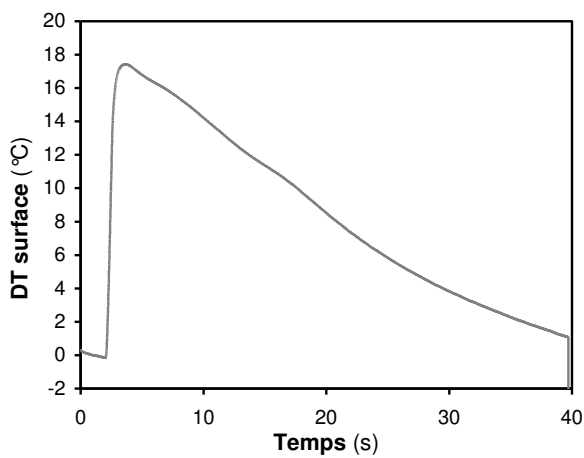
Température matière : 220 °C

Pression de maintien : 900 bar

Température régulation : 40 °C



#### Valeurs moyennes sur 10 cycles



## Série PP\_05

## Cycle n° 10

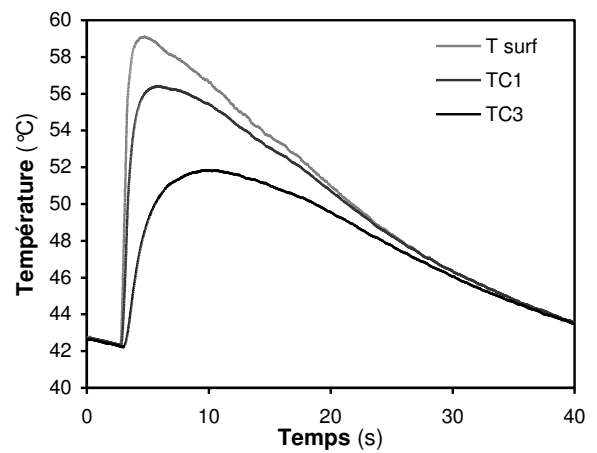
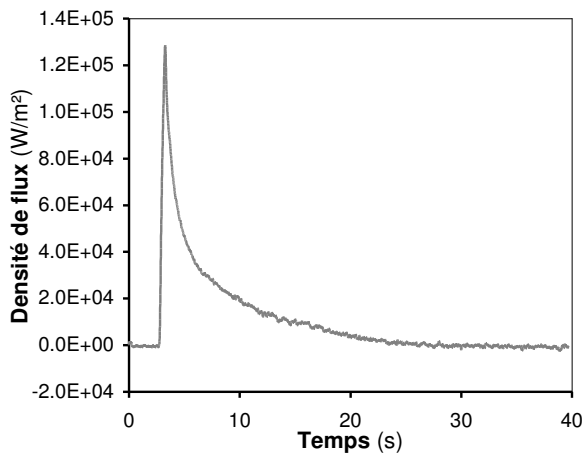
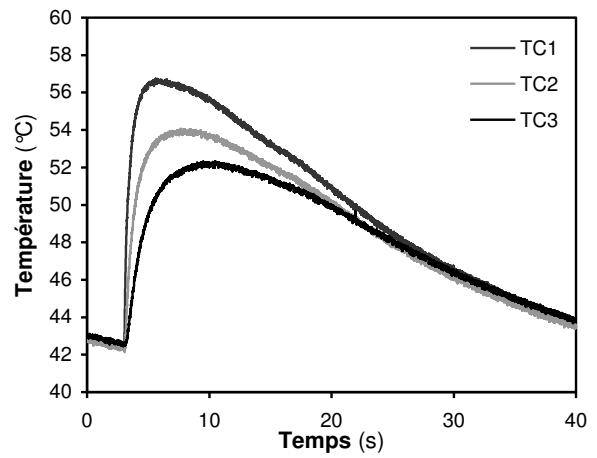
Matière : Total Polypropylene PPH 7060

Débit d'injection : 20 cm<sup>3</sup>/s

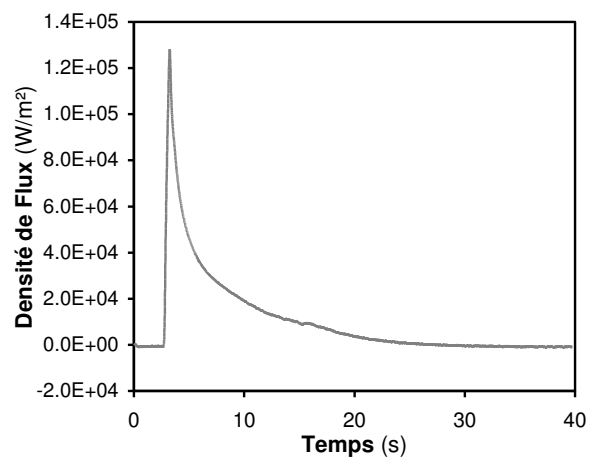
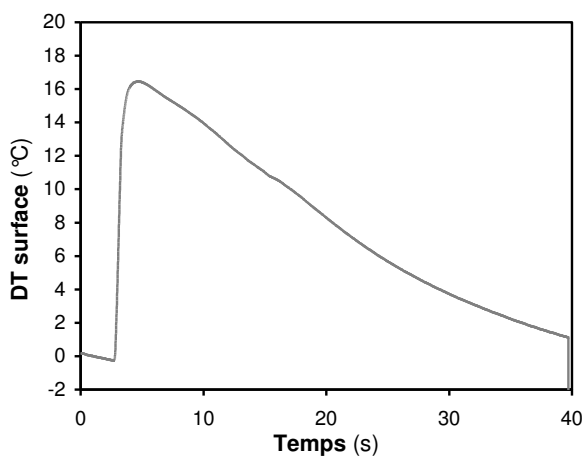
Température matière : 220 °C

Pression de maintien : 750 bar

Température régulation : 40 °C



## Valeurs moyennes sur 10 cycles



### Série PP\_06

#### Cycle n° 10

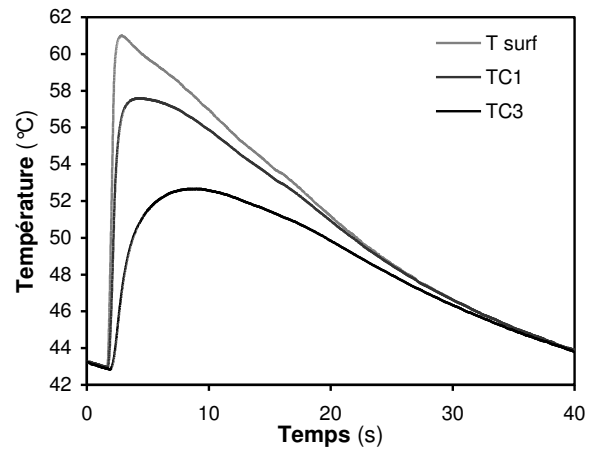
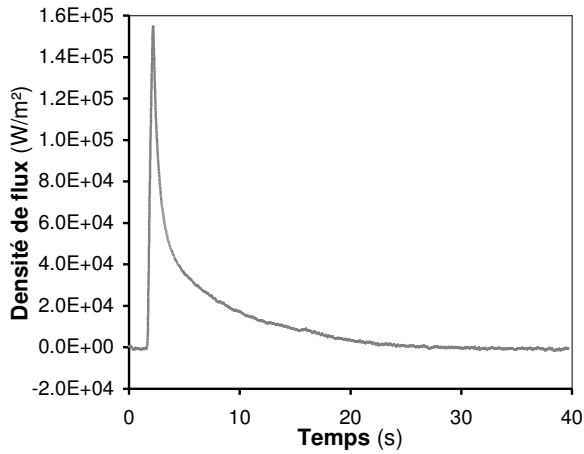
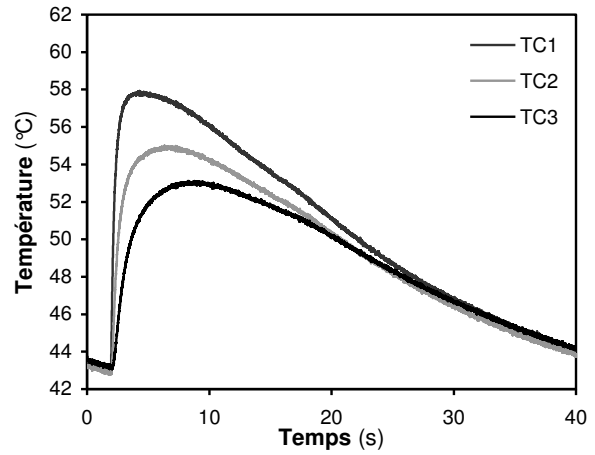
Matière : Total Polypropylene PPH 7060

Débit d'injection : 80 cm<sup>3</sup>/s

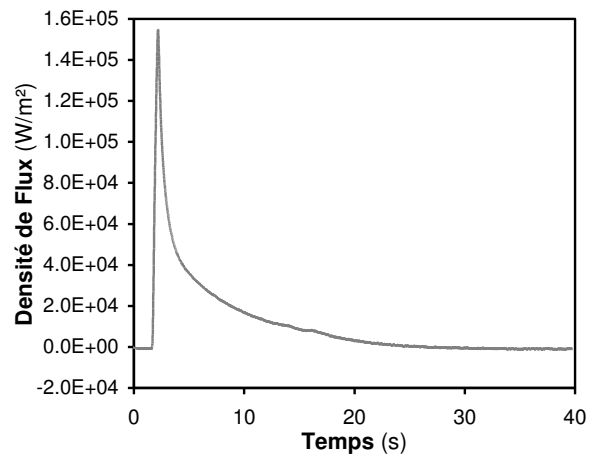
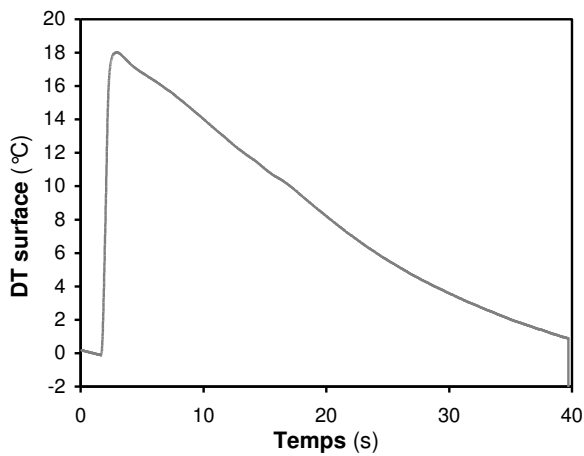
Température matière : 220 °C

Pression de maintien : 750 bar

Température régulation : 40 °C



#### Valeurs moyennes sur 10 cycles



## Série PP\_07

## Cycle n° 10

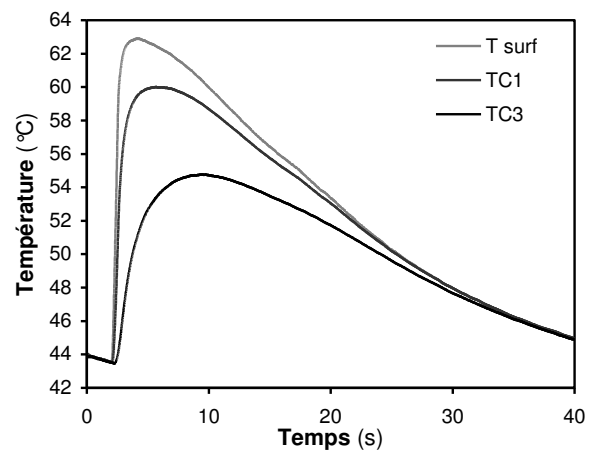
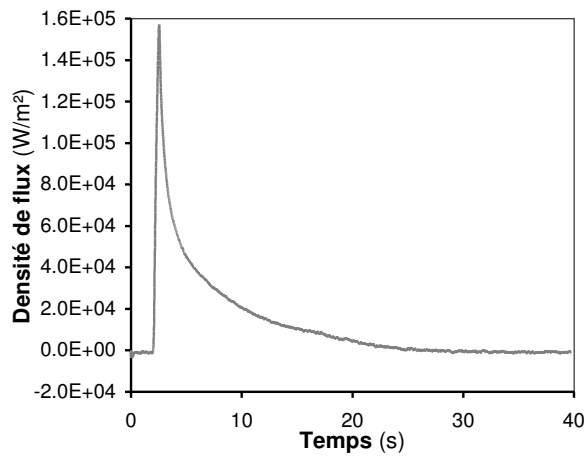
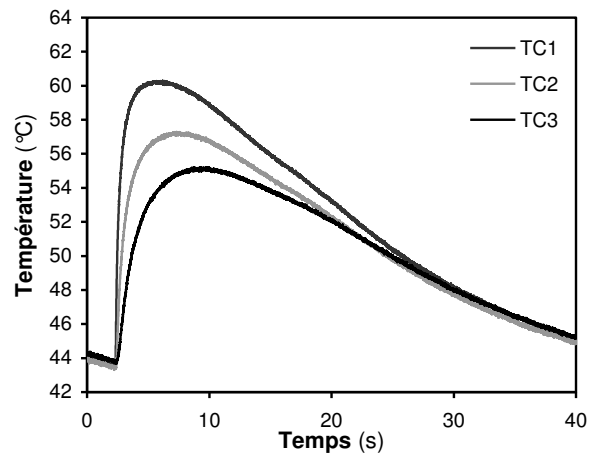
Matière : Total Polypropylene PPH 7060

Débit d'injection : 20 cm<sup>3</sup>/s

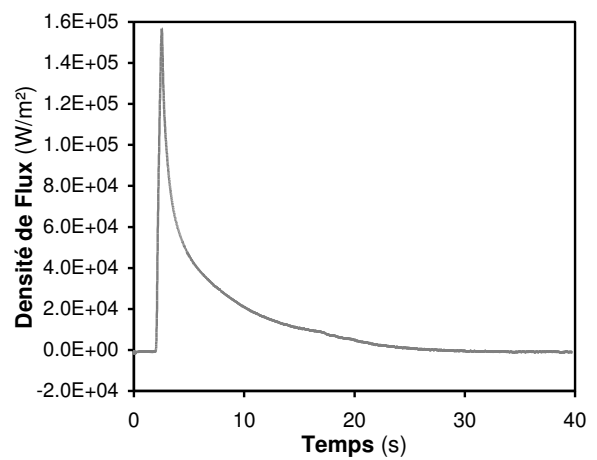
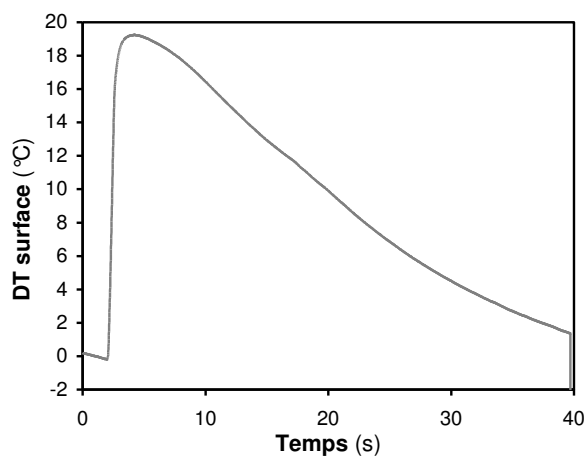
Température matière : 260 °C

Pression de maintien : 750 bar

Température régulation : 40 °C



## Valeurs moyennes sur 10 cycles





### Série PBT\_01

#### Cycle n° 10

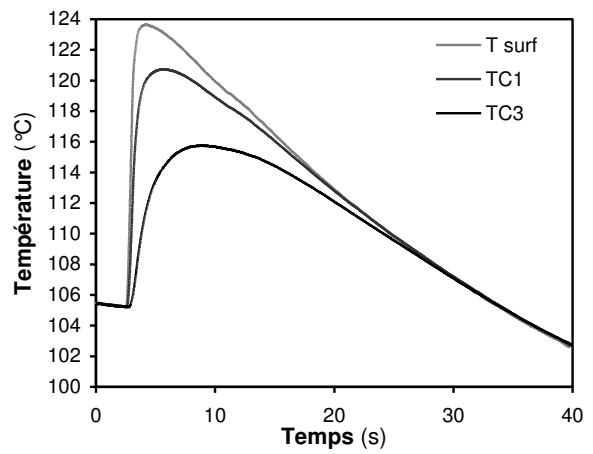
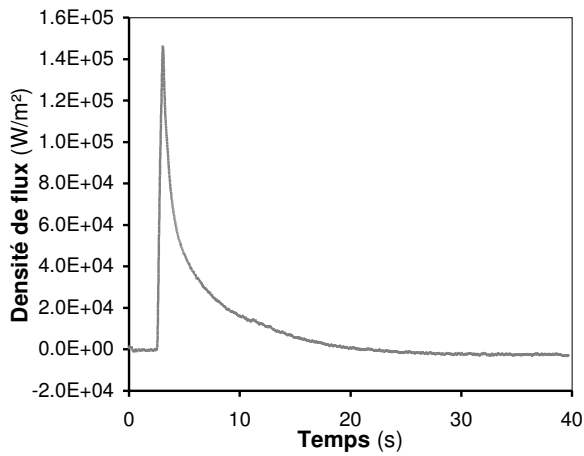
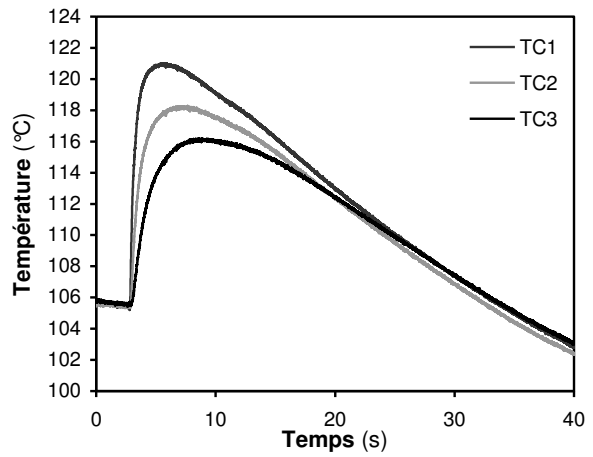
Matière : PBT DSM Arnite T06 202

Débit d'injection : Palier 1 – 23 cm<sup>3</sup>/s (1.2 s)  
 Palier 2 – 18 cm<sup>3</sup>/s (0.4 s)

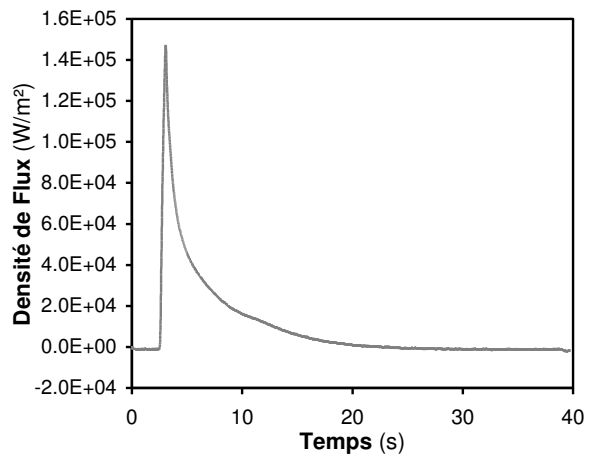
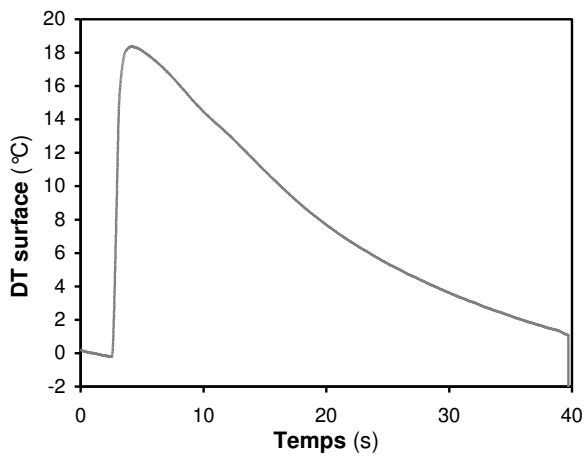
Température matière : 270 °C

Pression de maintien : 800 bar

Température régulation : 100 °C



#### Valeurs moyennes sur 10 cycles



## Série PBT\_02

## Cycle n° 10

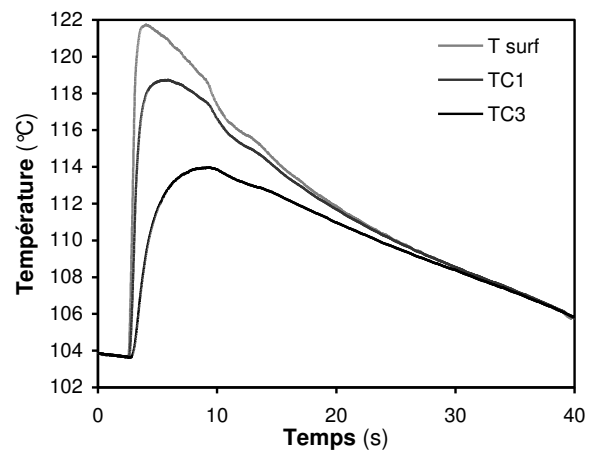
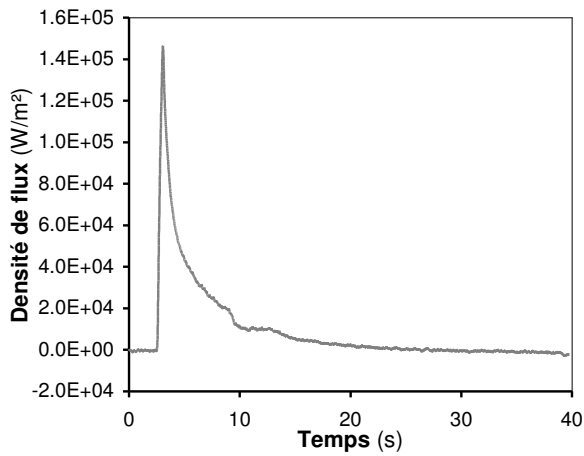
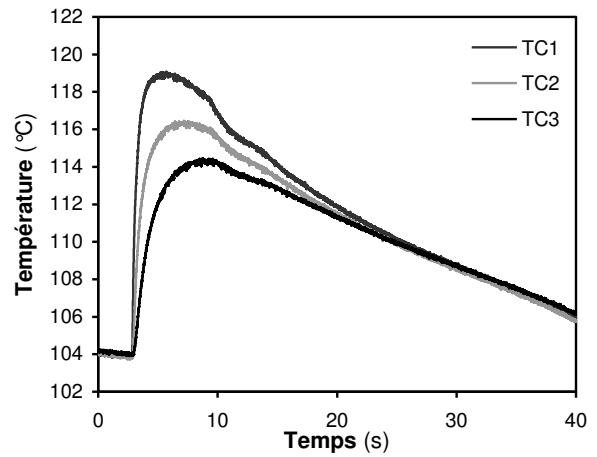
Matière : PBT DSM Arnite T06 202

Débit d'injection : Palier 1 – 23 cm<sup>3</sup>/s (1.2 s)  
Palier 2 – 18 cm<sup>3</sup>/s (0.4 s)

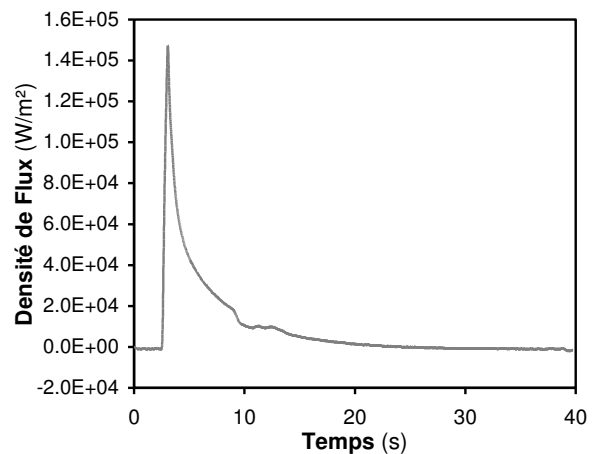
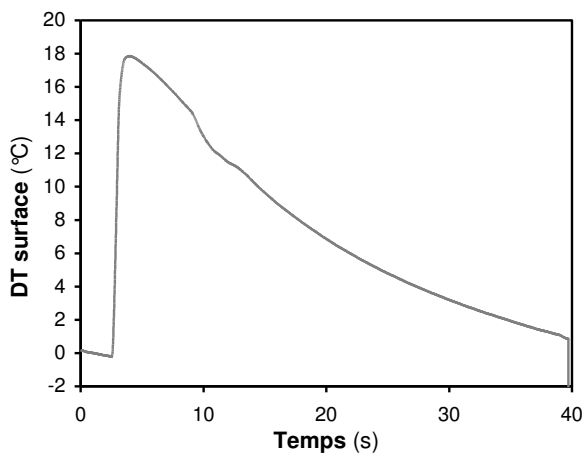
Température matière : 270 °C

Pression de maintien : 300 bar

Température régulation : 100 °C



## Valeurs moyennes sur 10 cycles



### Série PBT\_03

#### Cycle n° 10

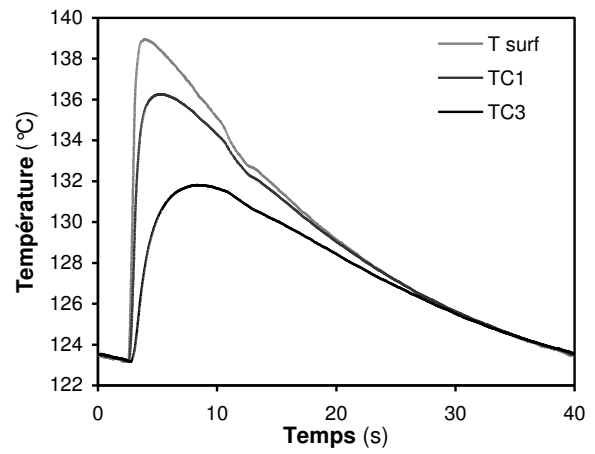
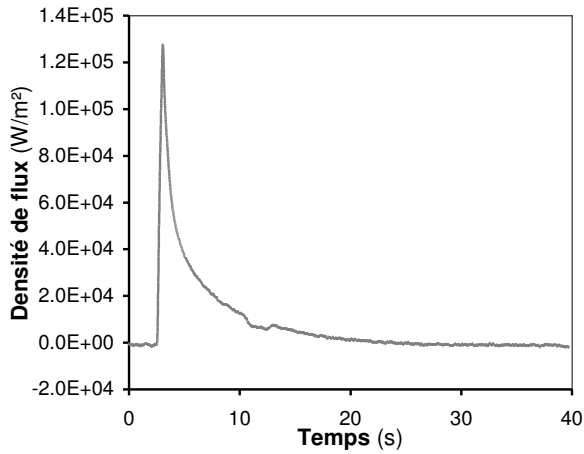
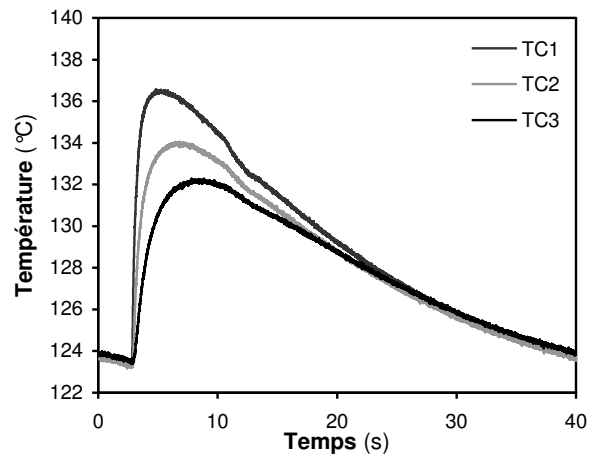
Matière : PBT DSM Arnite T06 202

Débit d'injection : Palier 1 – 23 cm<sup>3</sup>/s (1.2 s)  
 Palier 2 – 18 cm<sup>3</sup>/s (0.4 s)

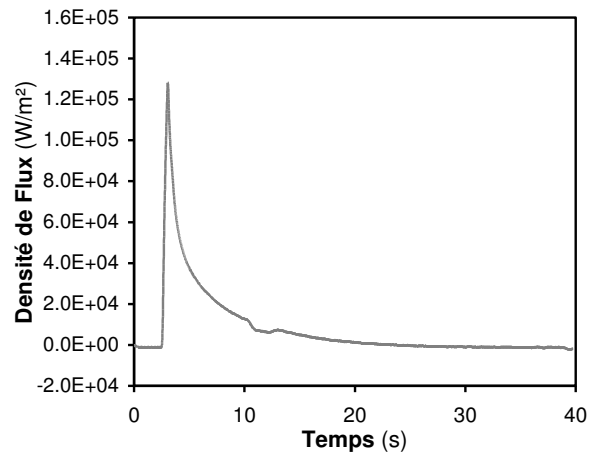
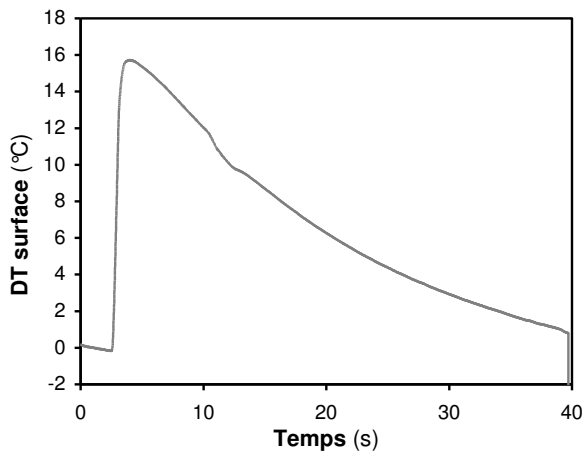
Température matière : 270 °C

Pression de maintien : 300 bar

Température régulation : 120 °C



#### Valeurs moyennes sur 10 cycles



## Série PBT\_04

## Cycle n° 10

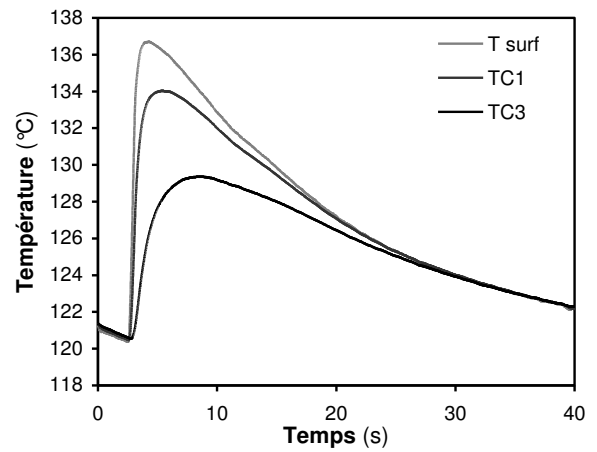
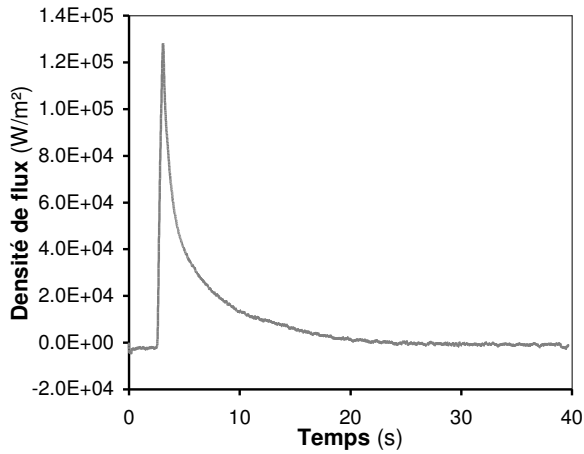
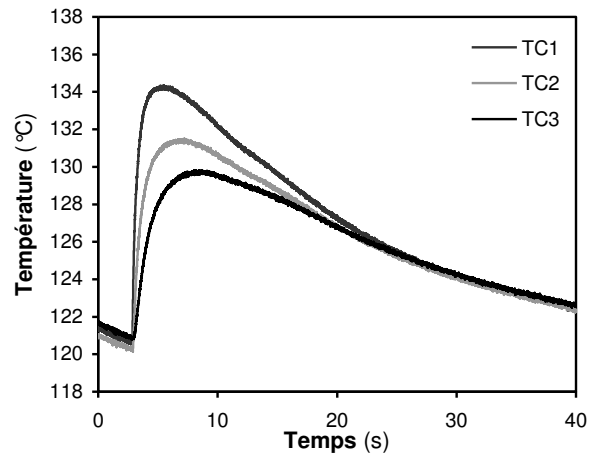
Matière : PBT DSM Arnite T06 202

Débit d'injection : Palier 1 – 23 cm<sup>3</sup>/s (1.2 s)  
Palier 2 – 18 cm<sup>3</sup>/s (0.4 s)

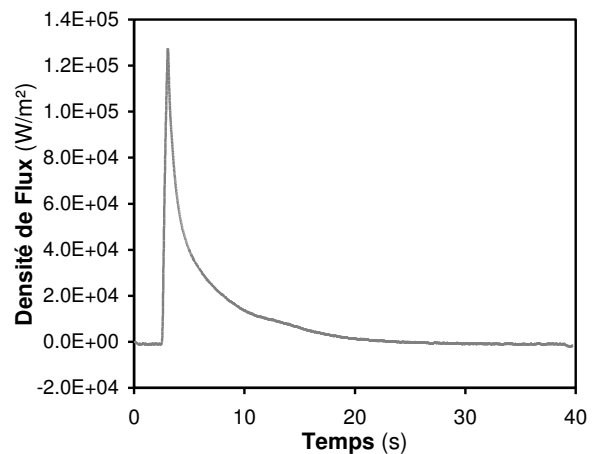
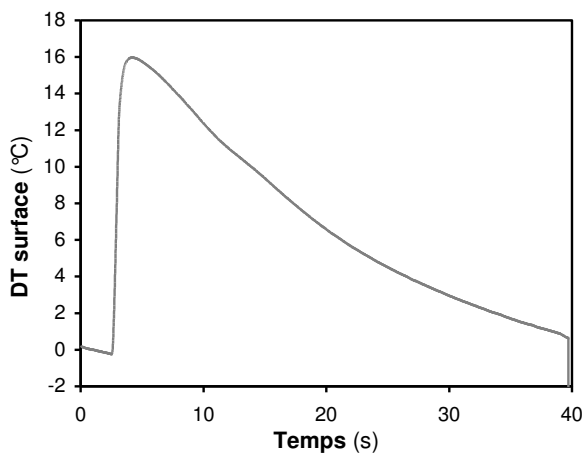
Température matière : 270 °C

Pression de maintien : 800 bar

Température régulation : 120 °C



## Valeurs moyennes sur 10 cycles



### Série PBT\_05

#### Cycle n° 6

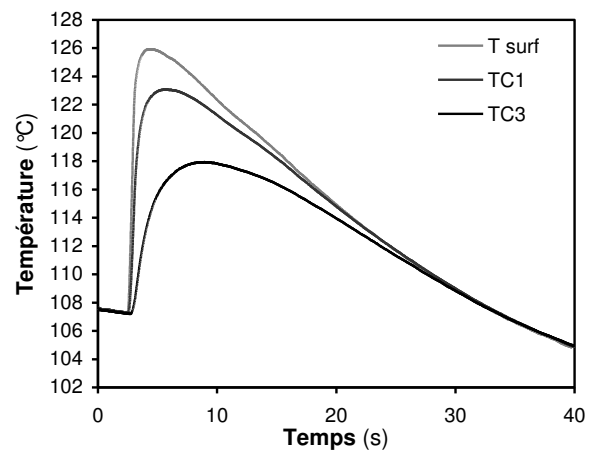
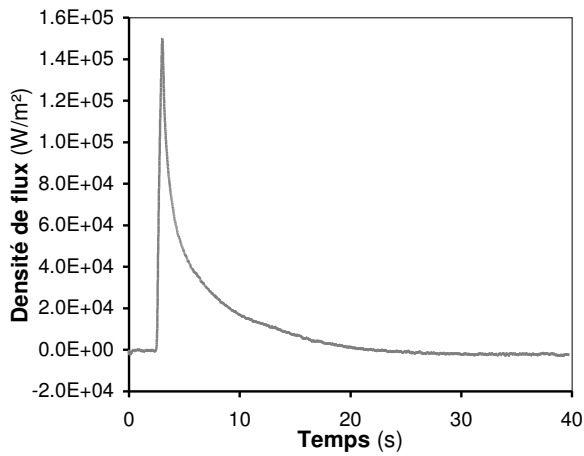
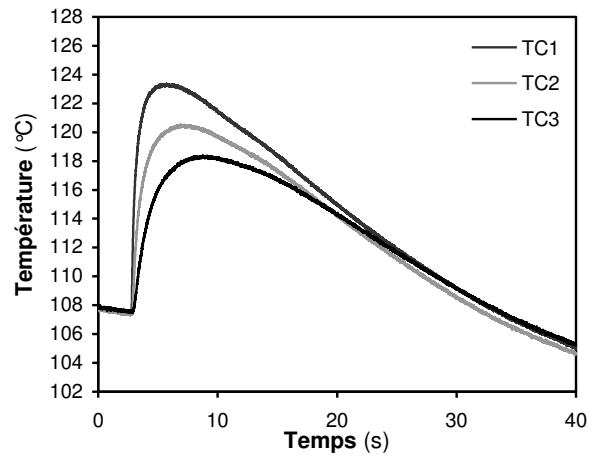
Matière : PBT DSM Arnite T06 202

Débit d'injection : Palier 1 – 23 cm<sup>3</sup>/s (1.2 s)  
 Palier 2 – 18 cm<sup>3</sup>/s (0.4 s)

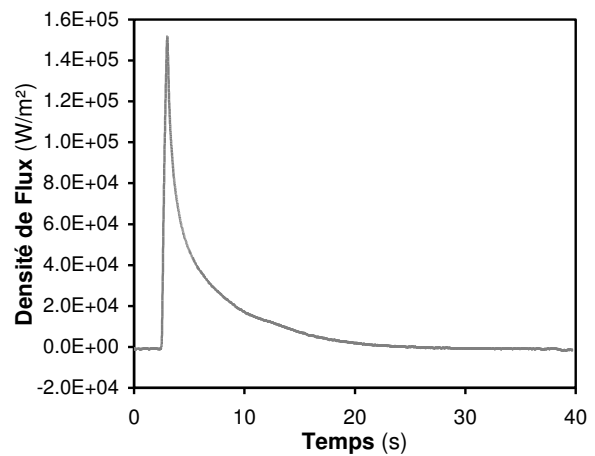
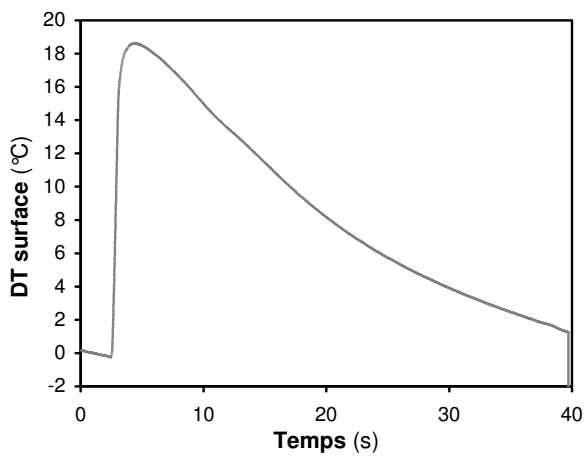
Température matière : 285 °C

Pression de maintien : 800 bar

Température régulation : 100 °C



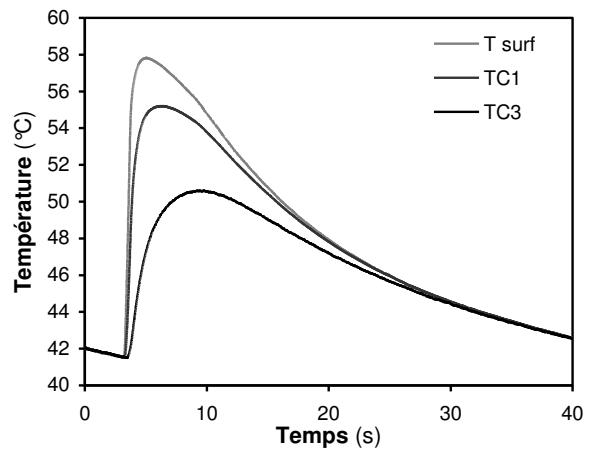
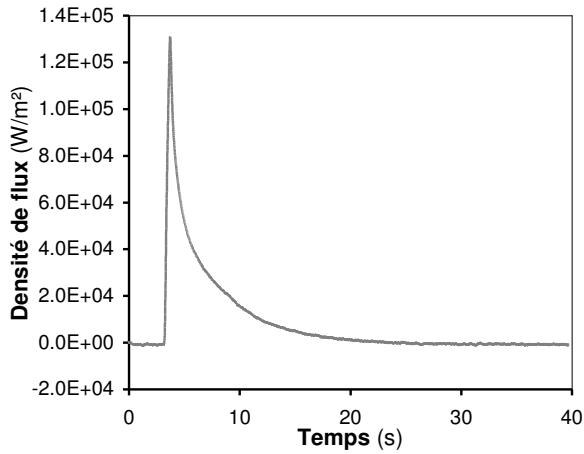
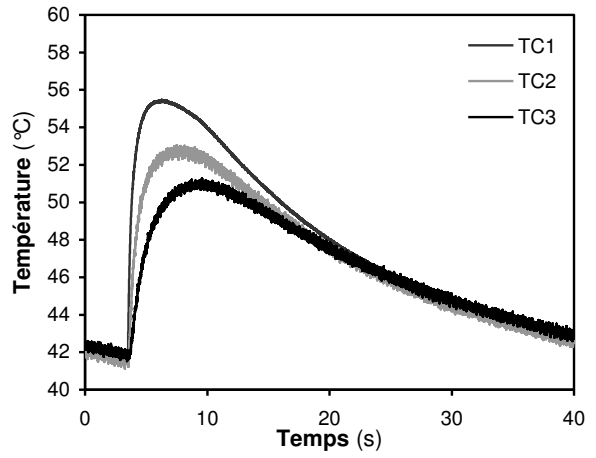
#### Valeurs moyennes sur 6 cycles



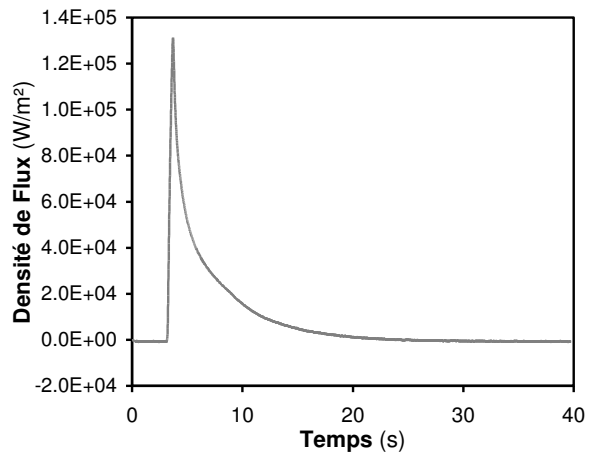
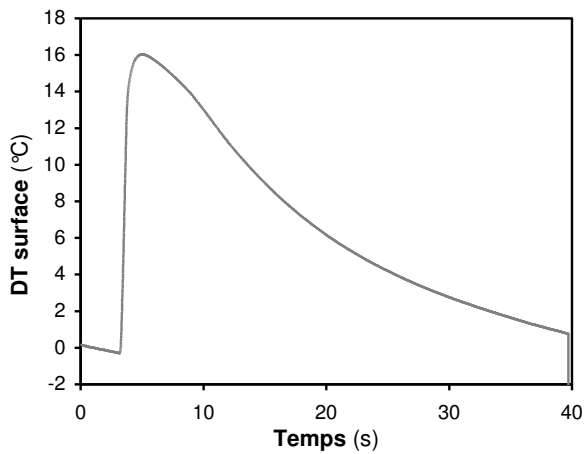
Série PS\_01

Cycle n° 10

Matière : BP Polystyrene 5300  
 Débit d'injection : 15 cm<sup>3</sup>/s  
 Température matière : 220 °C  
 Pression de maintien : 600 bar  
 Température régulation : 40 °C



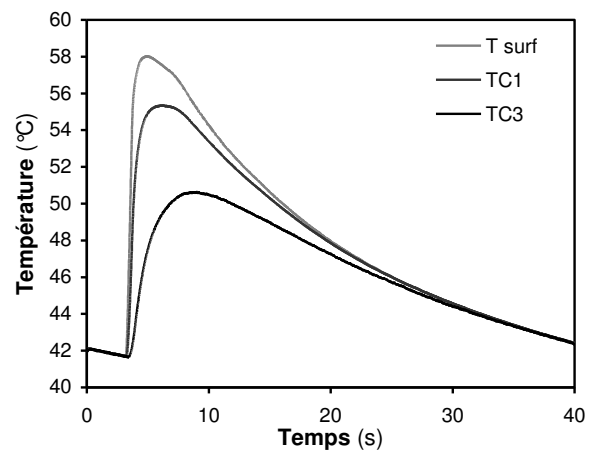
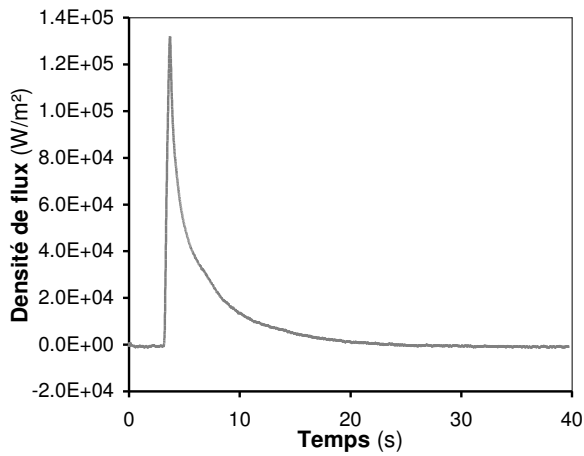
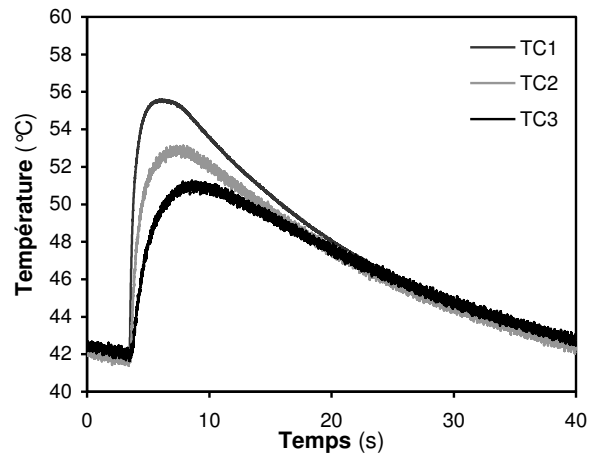
Valeurs moyennes sur 10 cycles



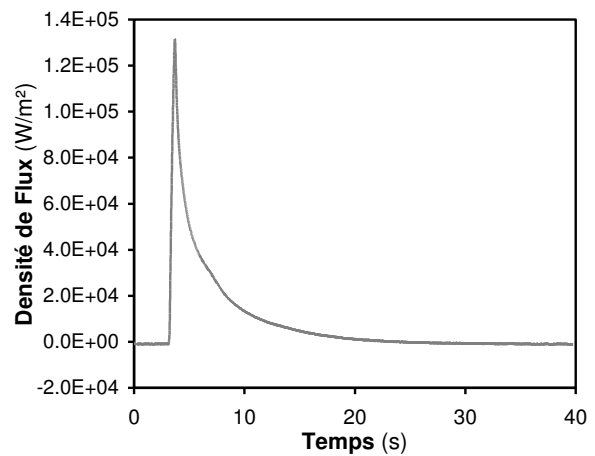
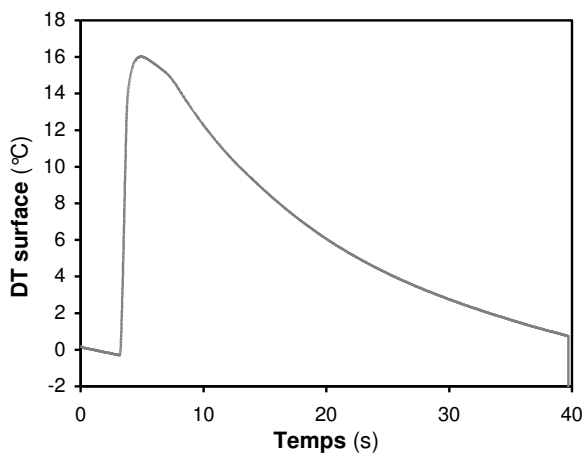
Série PS\_02

Cycle n° 10

Matière : BP Polystyrene 5300  
 Débit d'injection : 15 cm<sup>3</sup>/s  
 Température matière : 220 °C  
 Pression de maintien : 100 bar  
 Température régulation : 40 °C



Valeurs moyennes sur 10 cycles



## Série PS\_03

## Cycle n° 10

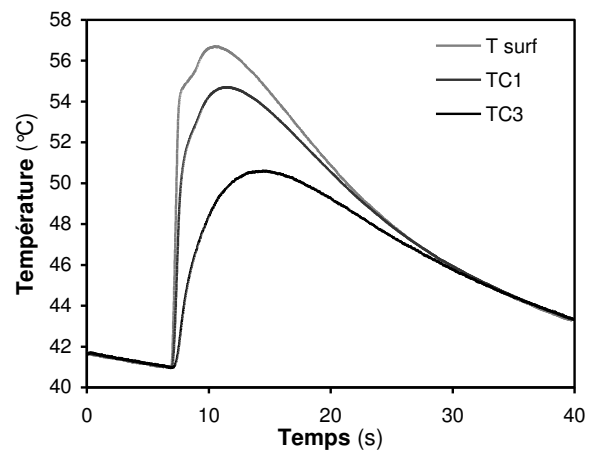
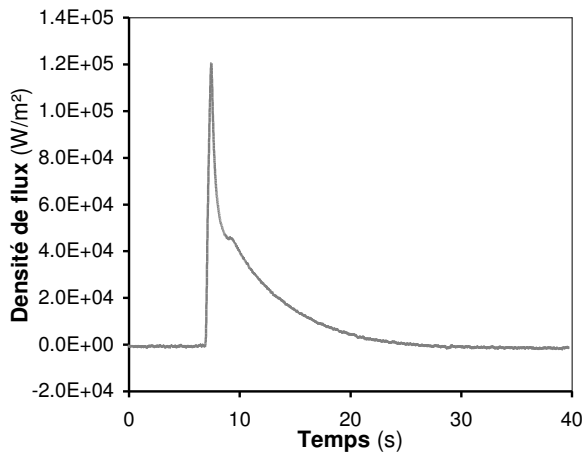
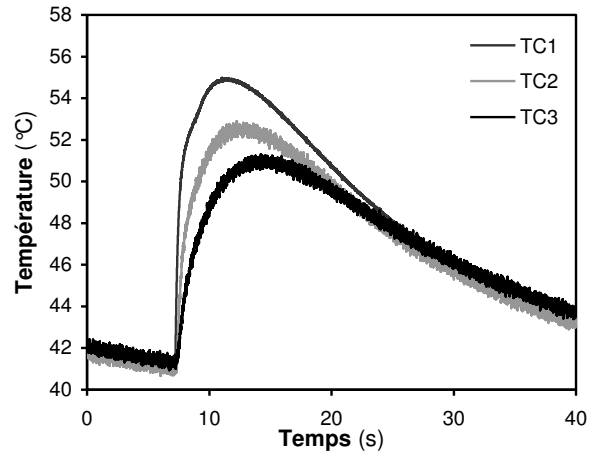
Matière : BP Polystyrene 5300

Débit d'injection : 5 cm<sup>3</sup>/s

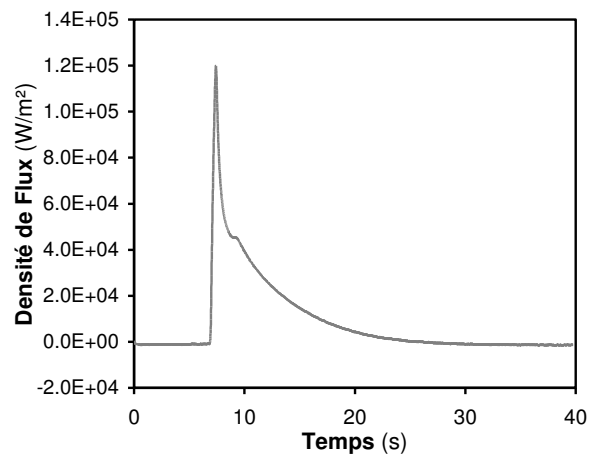
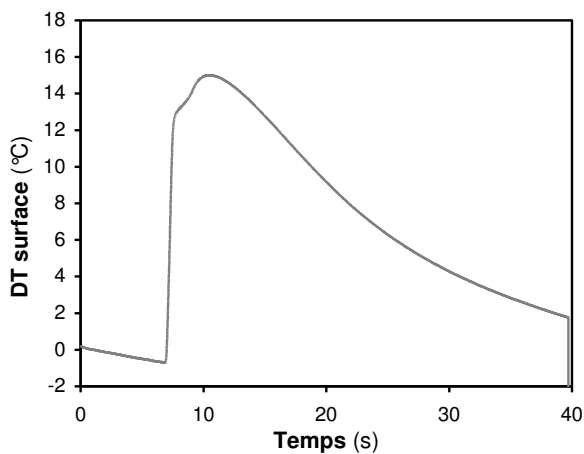
Température matière : 220 °C

Pression de maintien : 600 bar

Température régulation : 40 °C



## Valeurs moyennes sur 10 cycles

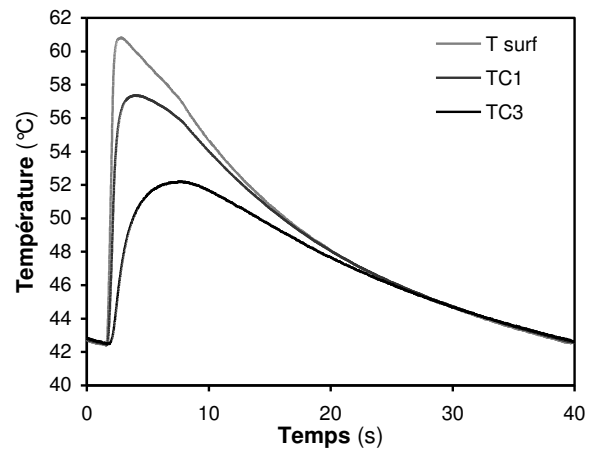
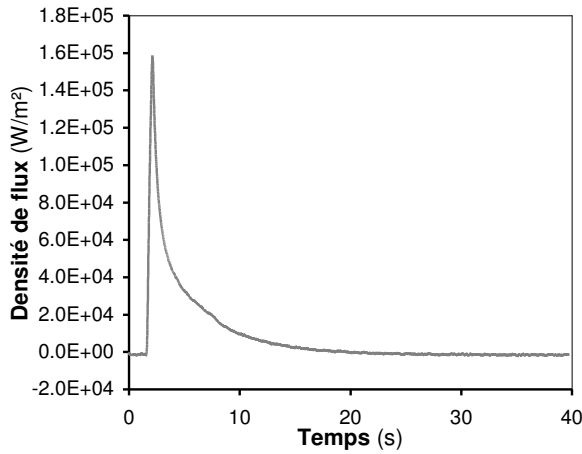
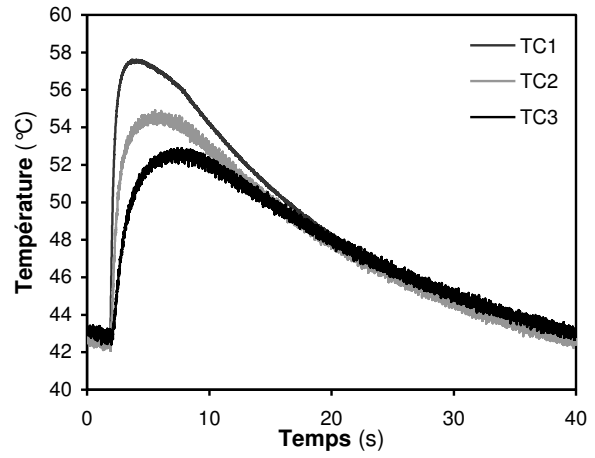




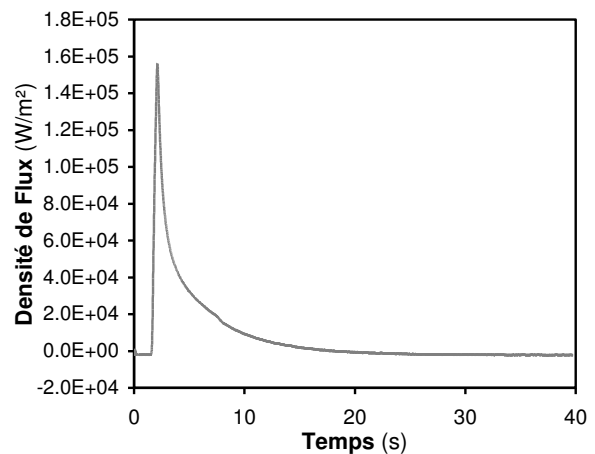
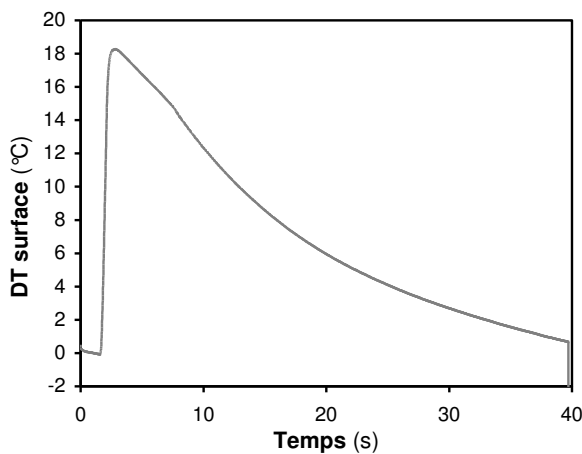
Série PS\_04

Cycle n° 10

Matière : BP Polystyrene 5300  
 Débit d'injection : 100 cm<sup>3</sup>/s  
 Température matière : 220 °C  
 Pression de maintien : 600 bar  
 Température régulation : 40 °C



Valeurs moyennes sur 10 cycles



## Série PS\_05

## Cycle n° 10

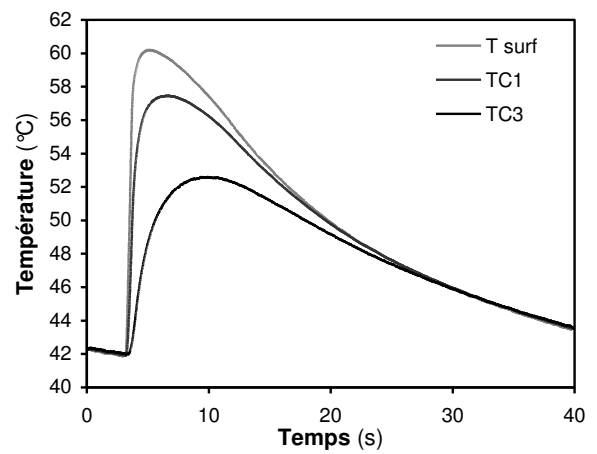
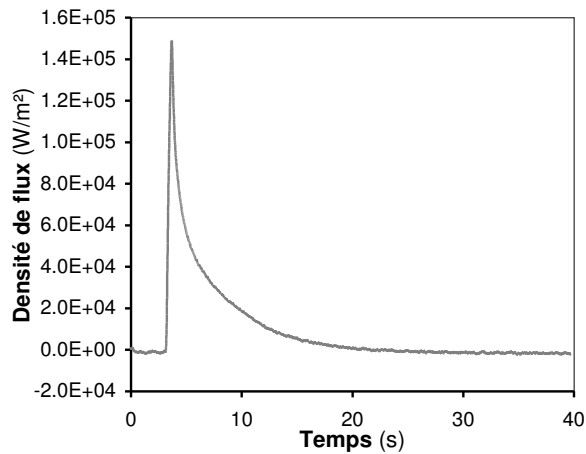
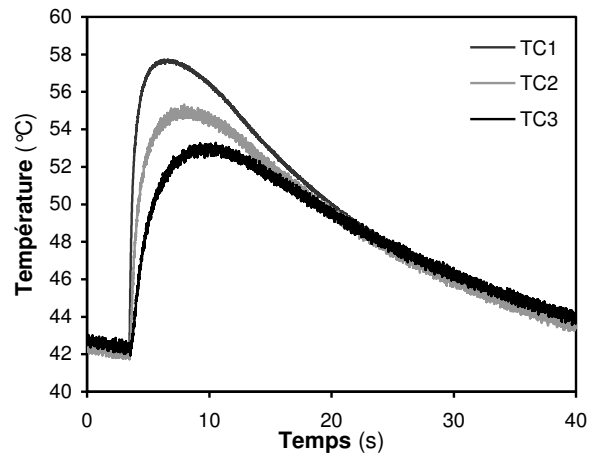
Matière : BP Polystyrene 5300

Débit d'injection : 15 cm<sup>3</sup>/s

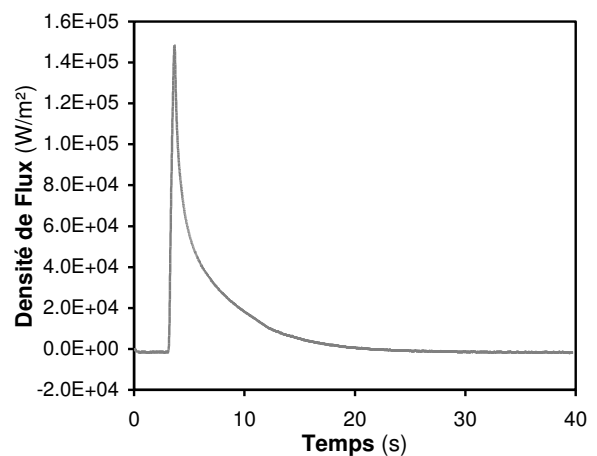
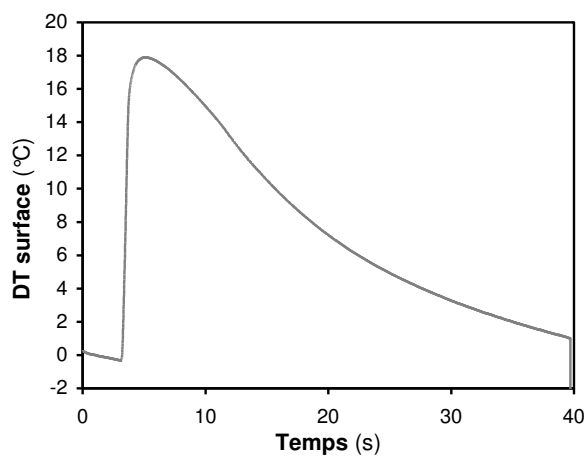
Température matière : 250 °C

Pression de maintien : 600 bar

Température régulation : 40 °C



## Valeurs moyennes sur 10 cycles



## FOLIO ADMINISTRATIF

### THESE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

NOM : ZINET

DATE de SOUTENANCE : 21/07/2010

(avec précision du nom de jeune fille, le cas échéant)

Prénoms : Matthieu

TITRE : MODELISATION DE LA CRISTALLISATION DES POLYMERES DANS LES PROCEDES DE PLASTURGIE :  
QUANTIFICATION DES EFFETS THERMIQUES ET RHEOLOGIQUES

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2010 ISAL

Ecole doctorale : Mécanique, Energétique, Génie Civil, Acoustique (MEGA) de Lyon

Spécialité : Mécanique et Thermique

Cote B.I.U. - Lyon : T 50/210/19 / et bis CLASSE :

#### RESUME :

En plasturgie, la maîtrise de la régulation thermique des outillages apparaît aujourd'hui comme une des composantes essentielles de l'amélioration de la productivité des procédés et de la qualité des produits. S'inscrivant dans le contexte du développement d'outils numériques dédiés à l'optimisation de la « fonction refroidissement » des outillages, ce travail répond à deux besoins. Le premier est la nécessité de disposer d'un modèle précis du comportement thermique des polymères semi-cristallins au cours du refroidissement et de l'influence de cette phase sur la microstructure du matériau, conditionnant ses propriétés finales. Un modèle numérique de la cristallisation d'un polymère soumis à un écoulement anisotherme est développé. Le 1<sup>er</sup> invariant du tenseur des extra-contraintes, représentative du comportement rhéologique viscoélastique du matériau, est considérée comme la force motrice d'une germination additionnelle s'ajoutant à la germination induite par la thermique. La croissance de ces germes est décrite par deux systèmes d'équations de Schneider. Le modèle est ensuite appliqué la cristallisation d'un polypropylène isotactique dans un écoulement de cisaillement (écoulement de Couette). Les effets thermiques et rhéologiques sur la cristallisation sont alors quantifiés en termes d'accélération de la cinétique et de répartition morphologique finale (type, densité et tailles moyennes des cristallites). D'autre part, l'optimisation des performances thermiques des outillages fait appel à des techniques de mesure du transfert de chaleur précises, fiables et adaptées aux contraintes du procédé, dans le but d'alimenter et de valider les simulations numériques. Une technologie innovante d'instrumentation thermique est mise en œuvre sur un moule d'injection, sous forme d'un insert fluxmétrique, afin d'évaluer localement les transferts de chaleur entre le polymère et l'outillage. L'influence des conditions d'injection sur la réponse du capteur est analysée. Les « signatures thermiques » du procédé ainsi obtenues permettent de valider un modèle simplifié des transferts thermiques lors de la phase de refroidissement.

MOTS-CLES : THERMIQUE, PLASTURGIE, POLYMERE SEMI-CRISTALLIN, RHEOLOGIE, CRISTALLISATION INDUITE PAR L'ÉCOULEMENT, PROBLEME INVERSE

Laboratoire (s) de recherche : Centre de Thermique de Lyon (CETHIL) – UMR 5008  
INSA de Lyon – Bâtiment Sadi Carnot, 9 rue de la Physique – 69621 Villeurbanne CEDEX, France

Directeurs de thèse: M'hamed BOUTAOUS (Maître de conférences, INSA de Lyon) ; Patrice CHANTRENNE (Professeur, INSA de Lyon)

Président de jury :

Composition du jury :

Patrick BOURGIN (Professeur, Ecole Centrale de Lyon) ;  
M'hamed BOUTAOUS (Maître de conférences, INSA de Lyon) ;  
Patrice CHANTRENNE (Professeur, INSA de Lyon) ;  
Didier DELAUNAY (Directeur de Recherche, CNRS, Nantes) ;  
René FULCHIRON (Maître de conférences, Université Lyon 1) ;  
Jean-Marc HAUDIN (Professeur, Ecole des Mines de Paris) ;  
Patrice MELE (Professeur, Université de Savoie) ;  
Liviu Iulian PALADE (Maître de conférences, INSA de Lyon)