

# Cristallisation des thermoplastiques lors de la mise en forme : modélisation des effets de la thermique et de l'écoulement

Matthieu ZINET,

M'hamed BOUTAOUS, Patrice CHANTRENNE



Centre de  
Thermique de  
Lyon

# CETHIL

UMR 5008



# Plan de la présentation

- **Introduction**
  - La problématique du couplage dans les procédés de plasturgie
- **Cristallisation des thermoplastiques**
  - Microstructures observées dans les pièces injectées
  - Cas des composites à matrice TP : la transcristallisation
- **Modélisation**
  - Présentation du modèle
  - Application à un écoulement de cisaillement simple (Couette)
- **Résultats de simulations**
  - Cristallisations isothermes
  - Cristallisations non-isothermes
- **Conclusions & perspectives**

# Introduction

## ■ La problématique du couplage dans les procédés de plasturgie

- écoulement et contraintes mécaniques
- transferts thermiques
- cristallisation / solidification
- propriétés rhéologiques et thermophysiques

**couplage fort !**

## ■ Simulation numérique : nécessité d'intégrer ce couplage

### • Modélisation mathématique :

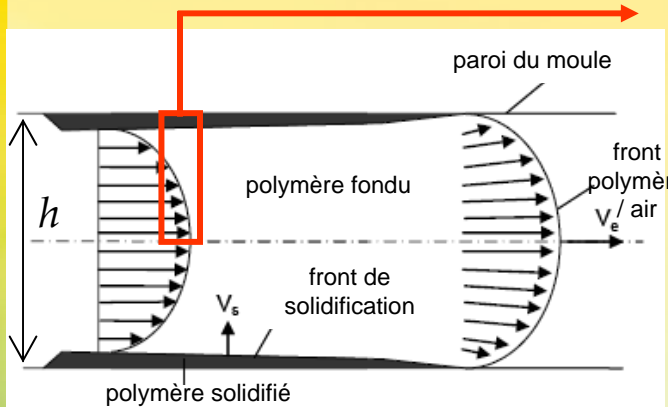
- écoulement et rhéologie
- transfert de chaleur
- équation d'état (PVT)
- cinétique de cristallisation

### • Caractérisation du matériau :

- cinétique de cristallisation
- propriétés thermophysiques et rhéologiques =  $f$  (contraintes, température, cristallinité)

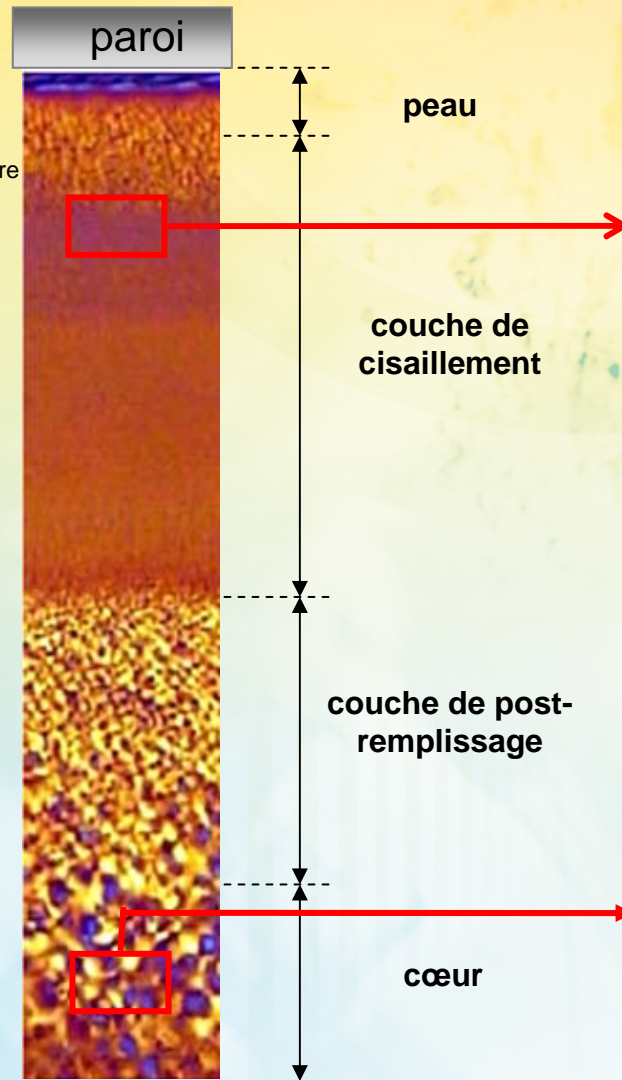
# Cristallisation des polymères

## Microstructures observées dans les pièces injectées

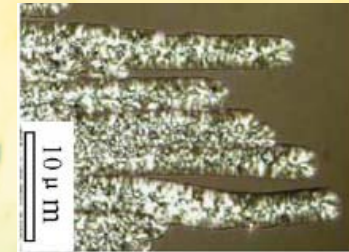


Exemple : plaque en PP,  $h = 1$  mm

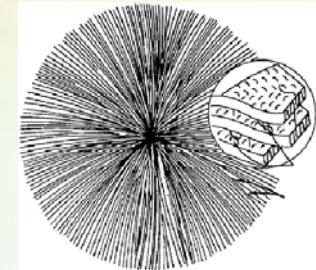
Micrographie en lumière polarisée  
(Mendoza, 2005)



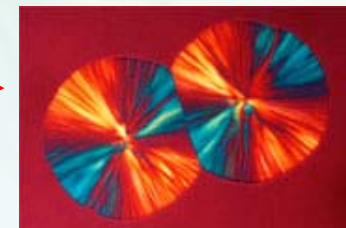
« Shish-kebab »



Zhang et al., 2005



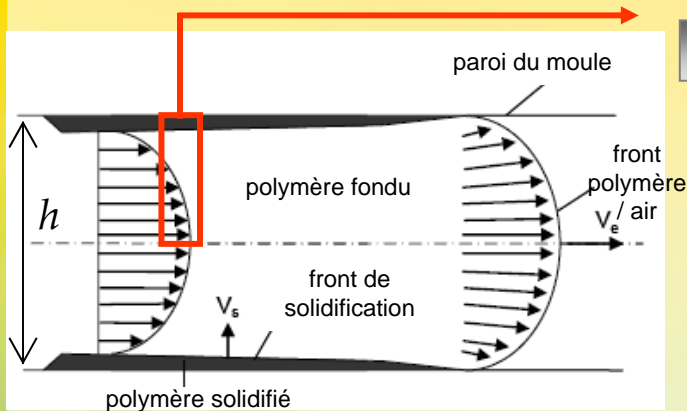
Spherulites



Kanagawa University

# Cristallisation des polymères

## Microstructures observées dans les pièces injectées

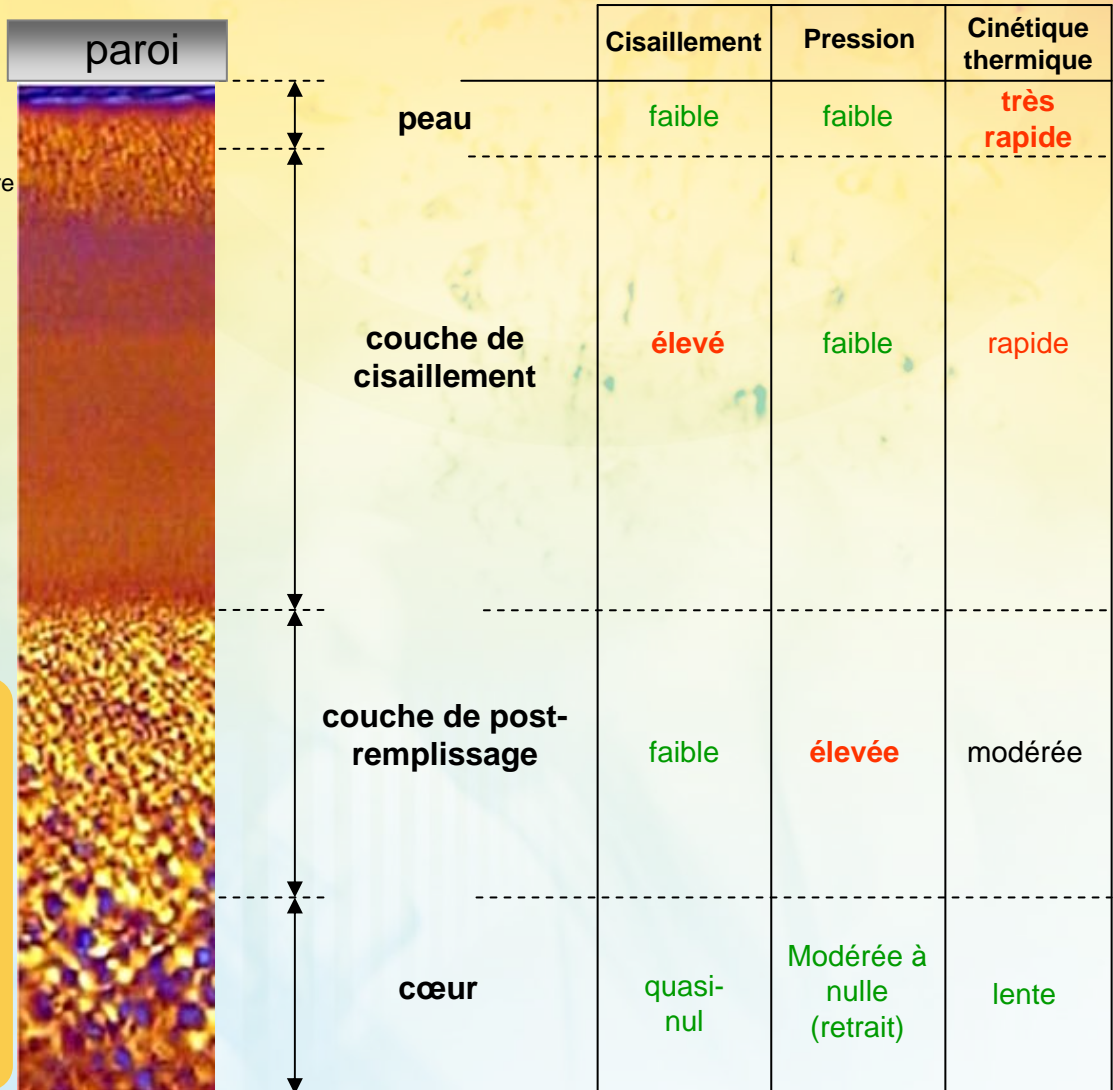


Exemple : plaque en PP,  $h = 1$  mm

Micrographie en lumière polarisée  
(Mendoza, 2005)

### Gradients de microstructure, donc :

- ▶ inhomogénéité des propriétés mécaniques finales
- ▶ anisotropie thermomécanique (retraits)
- ▶ effets sur la mise en forme (rhéologie, thermique)

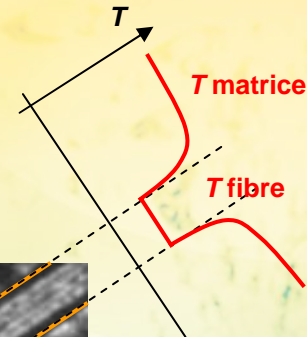
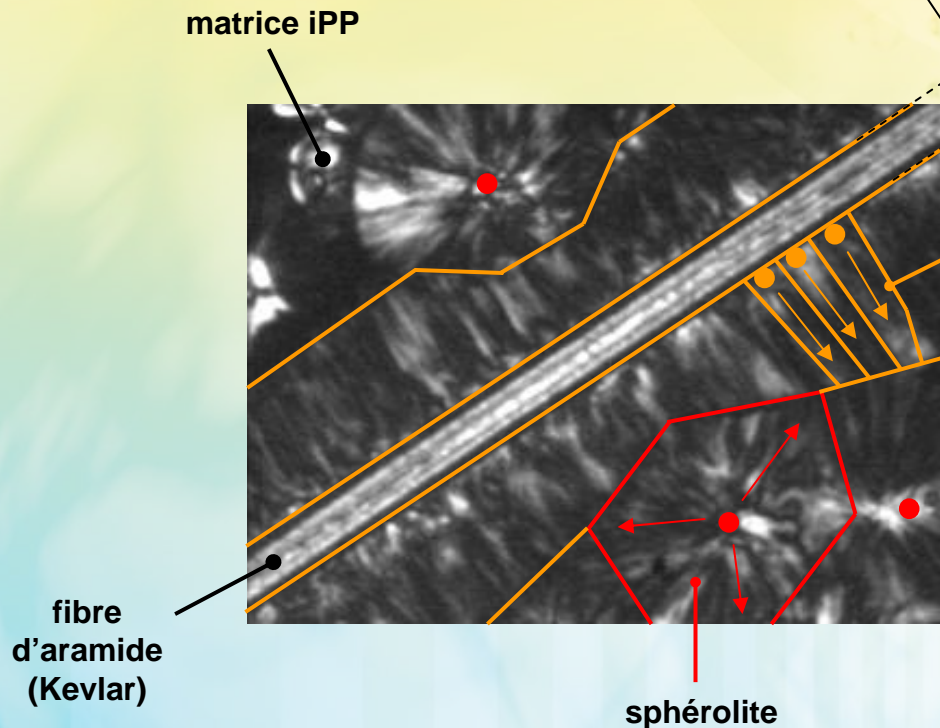


# Cristallisation : cas des composites à matrice TP

## Phénomène de transcristallisation

### Conductivité thermique des constituants:

- matrice thermoplastique :  $0.2 \text{ W/m}^1.\text{K}^{-1}$ , isotrope
- fibre de Kevlar (parallèlement à l'axe) :  $2 \text{ W/m}^1.\text{K}^{-1}$ , anisotrope



zone transcristalline

- forte densité de germination à l'interface fibre / matrice
- au cœur de la matrice : croissance sphérolitique isotrope
- à l'interface: croissance possible uniquement perpendiculairement à l'axe de la fibre
- germination hétérogène : différent des cristallites « shish-kebab » induits par cisaillement

Ex : film iPP / Kevlar

Micrographie en lumière polarisée (Raimo, 2001)

## ▪ Choix du modèle

- **Point de départ** : modèle proposé par *Koscher & Fulchiron* (2002)

Nombre total de germes activés = germes activés **thermiquement** + germes induits par l'**écoulement**

$$N = N_t + N_f$$

- **Fréquence de germination** induite par l'écoulement **proportionnelle à la 1<sup>ère</sup> différence des contraintes normales**  $D_1 = \tau_{xx} - \tau_{yy}$  (traduit l'élasticité dans le polymère fondu):

$$dN_f / dt = C \cdot D_1$$

- cristallisation d'un polypropylène dans un rhéomètre avec cisaillement de durée  $t_s$
- température constante et homogène
- taux de cisaillement constant et homogène
- ⇒ **expression analytique de l'évolution de la cristallinité relative  $\alpha(t)$**

- **Objectif** : **extension du modèle** à un **écoulement anisotherme**

- cristallisation dans un écoulement avec **cisaillement quelconque**
- **anisothermie** déterminées par les conditions limites (température ou flux imposés)
- informations sur la **structure cristalline** obtenue (densité, dimensions)
- ⇒ **résolution numérique**

# Modélisation

Conditions initiales et aux limites

Mécaniques  
Thermiques

Propriétés rhéologiques

$\eta_i, \lambda_i$

Propriétés thermo-physiques

$\rho, C_p, k$

## Dynamique de l'écoulement

- Conservation de la q<sup>te</sup> de m<sup>vt</sup> :

$$\rho \dot{u} = (\tau_{yx})_{,y}$$

- Contraintes viscoélastiques (modèle UCM multimode) :

$$\tau_i^{VE} + \tau_i^{VE} = \frac{\eta_i}{\lambda_i} \mathbf{D}$$

$$\tau^{VE} = \sum_{i=1}^N \tau_i^{VE}$$

- 1<sup>ère</sup> différence des contraintes normales :

$$D_1 = \tau_{xx}^{VE} - \tau_{yy}^{VE}$$

$D_1$

## Transferts thermiques

- Conservation de l'énergie :

$$\rho C_p \dot{T} = -(-kT_{,y})_{,y} + \tau_{yx} u_{,y} + \rho \Delta H \dot{\alpha}$$

$T$

$u, T, \alpha$

## Cinétique de cristallisation

- Germination induite thermiquement :

$$N^T = \exp[a_1 \cdot (T_m^0 - T) + a_2]$$

- Germination induite par l'écoulement\* :

$$\dot{N}^f = C \cdot D_1$$

- Vitesse de croissance cristalline :

$$G(T) = G_0 \exp\left(-\frac{U^*}{R \cdot (T - T_\infty)}\right) \exp\left(-\frac{K_g}{T \cdot (T_m^0 - T)}\right)$$

- Equations de Schneider + modèle d'Avrami :

$$\begin{cases} \dot{\phi}_3^T = 8\pi \dot{N}^T \\ \dot{\phi}_2^T = G \phi_3^T \\ \dot{\phi}_1^T = G \phi_2^T \\ \dot{\phi}_0^T = G \phi_1^T \end{cases} \quad \begin{cases} \dot{\phi}_3^f = 8\pi \dot{N}^f \\ \dot{\phi}_2^f = G \phi_3^f \\ \dot{\phi}_1^f = G \phi_2^f \\ \dot{\phi}_0^f = G \phi_1^f \end{cases}$$

→ Fraction cristalline globale

$$\alpha = 1 - \exp(-\phi_0^T - \phi_0^f)$$

- Fractions cristallines induites par la **thermique** et par l'**écoulement**

$$\alpha^T(t) = \int_0^t (1 - \alpha(t')) d\phi_0^T \quad \alpha^f(t) = \int_0^t (1 - \alpha(t')) d\phi_0^f$$

- Densités et rayons moyens des cristallites

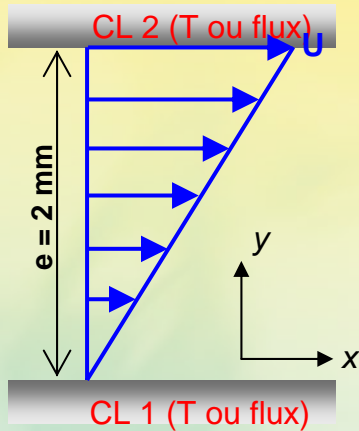
\* E. Koscher & R. Fulchiron. *Polymer* 43, 6931-6942, 2002.



# Application du modèle

## ■ Cristallisation d'un polypropylène après cisaillement simple

Cisaillement entre 2 plaques planes (Couette) : modèle 1D suivant  $y$



### Conservation de la q<sup>té</sup> de mouvement

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \tau_{yx}$$

Contraintes viscoélastiques  
(modèle UCM à  $N$  modes  $(\lambda_i, \eta_i)$ )

$$\tau_{yx} = \sum_{i=1}^N (\tau_{yx})_i \quad \tau_{xx} = \sum_{i=1}^N (\tau_{xx})_i$$

$$\frac{\partial (\tau_{yx})_i}{\partial t} = -\frac{1}{\lambda_i} (\tau_{yx})_i + \frac{\eta_i}{\lambda_i} \frac{\partial u}{\partial y}$$

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

$$(\tau_{yy})_i = 0$$

### Equation de la chaleur

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial y} \left( -k \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \tau_{yx} \frac{\partial u}{\partial y} + \rho \Delta H \frac{\partial \alpha}{\partial t}$$

### 1<sup>ère</sup> diff. des contraintes normales

$$D_1 = \tau_{xx} - \tau_{yy} = \tau_{xx}$$

### Germination :

Thermique («  $t$  ») :      Ecoulement («  $f$  ») :

$$N_t = N_t(T)$$

$$\frac{dN_f}{dt} = C \cdot D_1$$

Croissance :  $G = G(T)$

### Cinétique de cristallisation (Schneider)

$$\frac{\partial \phi_2^{t,f}}{\partial t} = 8\pi \cdot N_{t,f}$$

$$\frac{\partial \phi_1^{t,f}}{\partial t} = G \cdot \phi_2^{t,f}$$

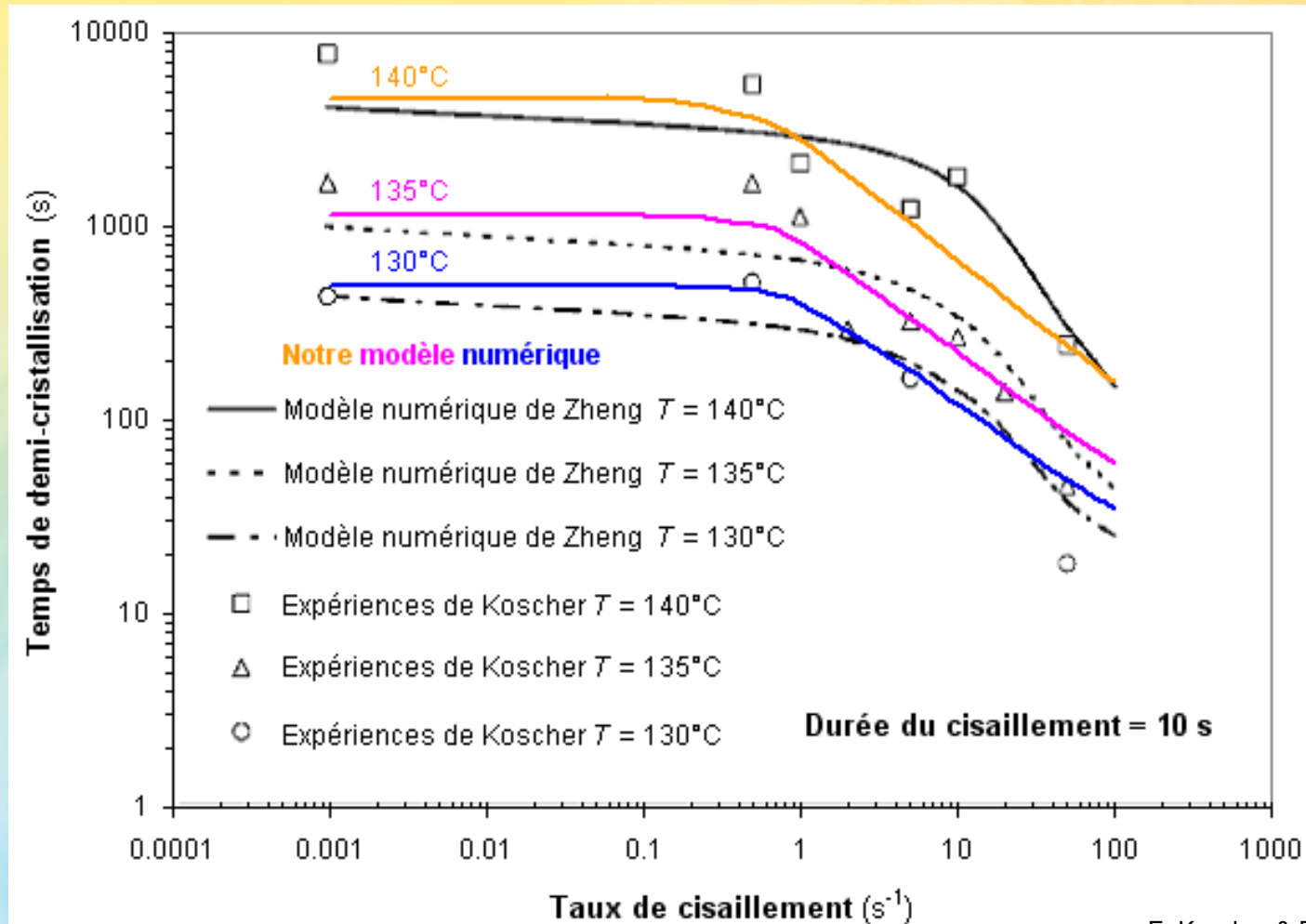
$$\frac{\partial \phi_0^{t,f}}{\partial t} = G \cdot \phi_1^{t,f}$$

2 systèmes analogues

$$\alpha = 1 - \exp(-\phi_0^t - \phi_0^f)$$

# Résultats : cristallisations isothermes

## Validation : calcul des temps de demi-cristallisation

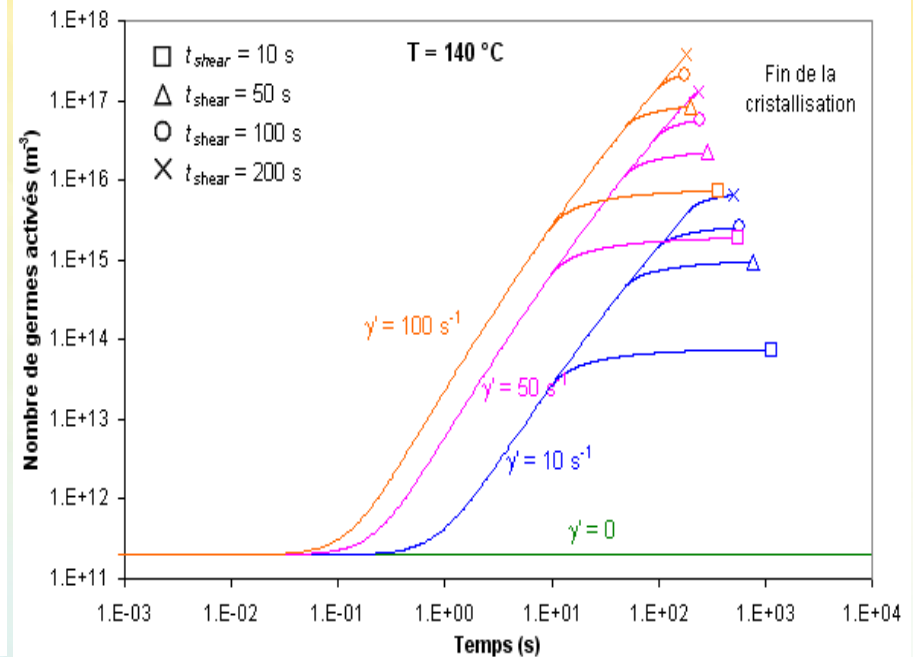
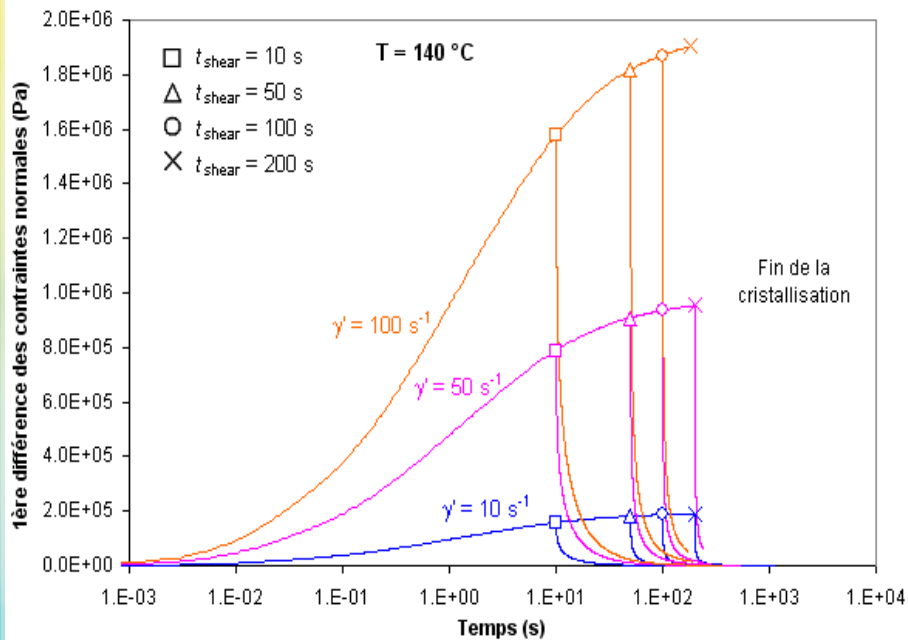


E. Koscher & R. Fulchiron, 2002

R. Zheng & P.K. Kennedy, 2004

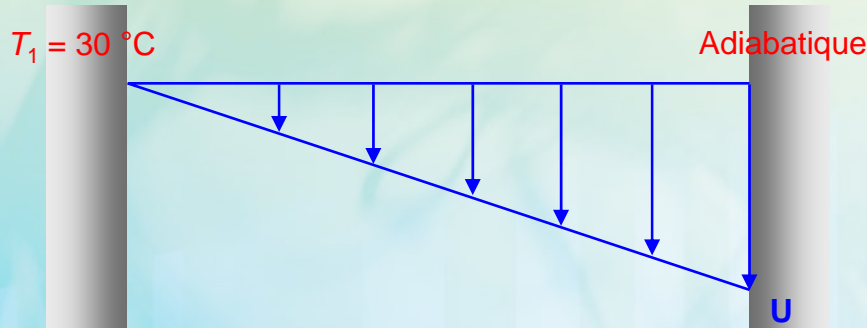
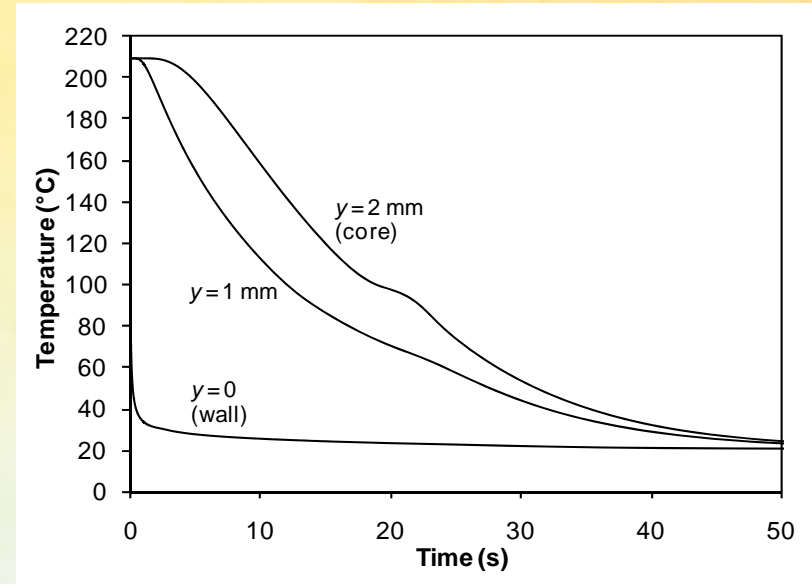
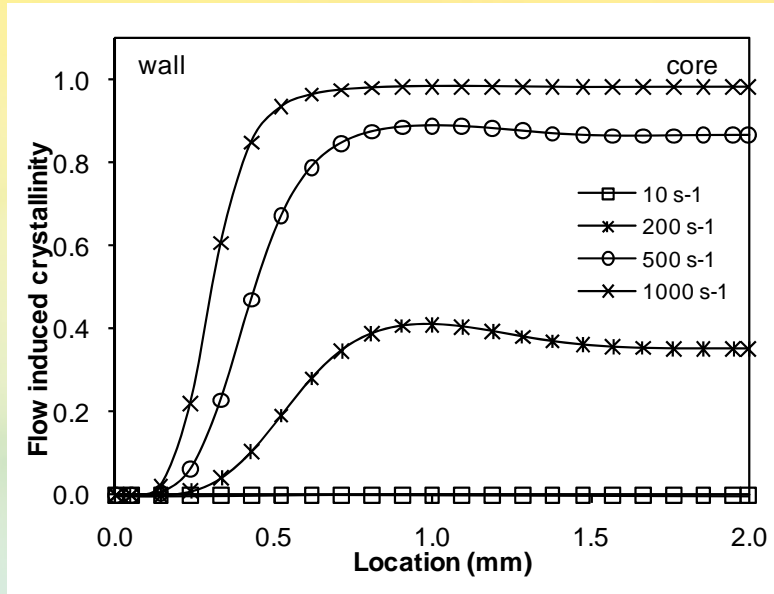
# Résultats : cristallisations isothermes

- 1<sup>ère</sup> diff. des contraintes normales et germination induite pour différentes durées du cisaillement  $t_{\text{shear}}$  et différents taux de cisaillement



# Résultats : cristallisations anisothermes

## Evolution de la température et cristallinité induite finale



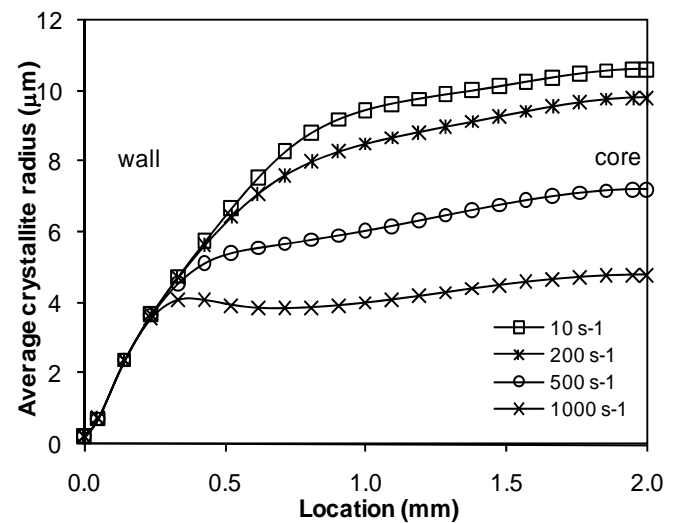
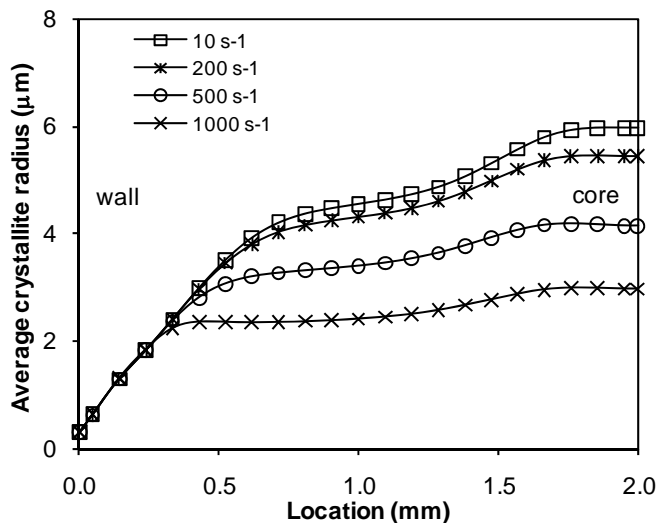
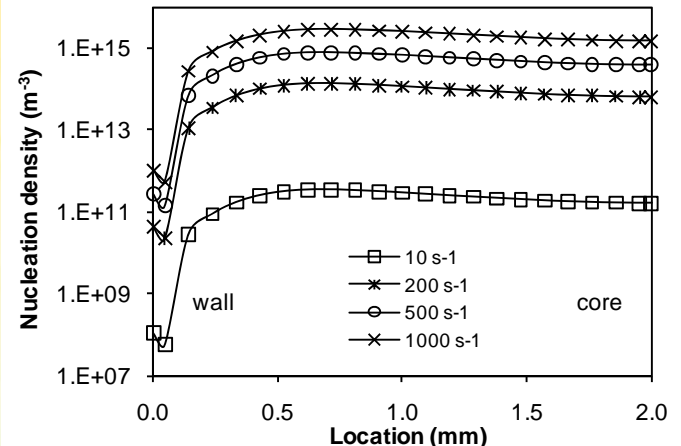
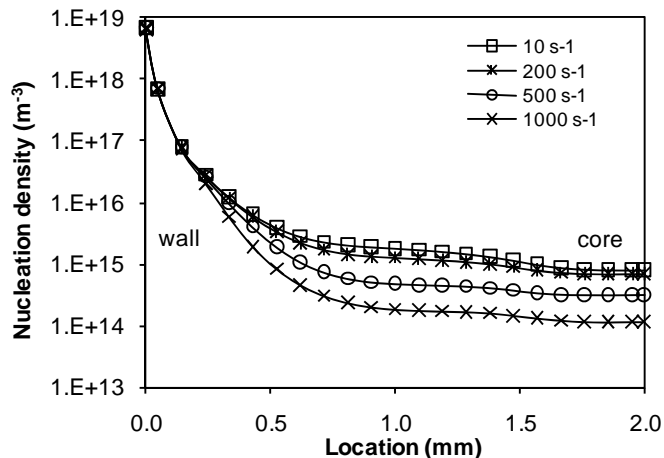
- Polymère initialement à sa **température de fusion**
- **Cisaillement** appliqué pendant 1 seconde
- Poursuite du refroidissement **au repos** jusqu'à la cristallisation totale ( $\alpha = 1$ )

# Résultats : cristallisations anisothermes

## ■ Densités et tailles moyennes des cristallites

◀ Cristallites thermiquement induits

Cristallites induits par le cisaillement ▶



# Conclusions et perspectives

## ▪ Développement d'un modèle de cristallisation

- Rend compte de l'accélération de la cinétique de cristallisation sous écoulement
- Permet de quantifier la fraction de cristallites de chaque type
- Permet de caractériser la structure obtenue (densité, tailles de cristallites)
- Utilisable dans des conditions réellement anisothermes

## ▪ Améliorations en cours:

- Prise en compte de la croissance cylindrique des cristallites induits par l'écoulement (« shish-kebab »)
- Implémentation du modèle dans des simulations d'écoulements 2D

## ▪ Perspectives

- Implémentation en simulation de procédés (injection, pultrusion...)
- Détermination des paramètres les plus influents (viscoélasticité) et réduction du modèle. Caractérisations matériaux.