



**HAL**  
open science

## Simulation du refroidissement isochore d'un polymère semi-cristallin : prise en compte du diagramme PVT

M'Hamed Boutaous, Nadia Brahmia, Matthieu Zinet, Patrice Chantrenne,  
Patrick Bourgin, David Garcia

► **To cite this version:**

M'Hamed Boutaous, Nadia Brahmia, Matthieu Zinet, Patrice Chantrenne, Patrick Bourgin, et al.. Simulation du refroidissement isochore d'un polymère semi-cristallin : prise en compte du diagramme PVT. CFM 2007 - 18ème Congrès Français de Mécanique, Aug 2007, Grenoble, France. hal-03360457

**HAL Id: hal-03360457**

**<https://hal.science/hal-03360457>**

Submitted on 30 Sep 2021

**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.

## Simulation du refroidissement isochore d'un polymère semi-cristallin : prise en compte du diagramme PVT

Matthieu Zinet <sup>1</sup>, Nadia Brahmia <sup>1</sup>, M'hamed Boutaous <sup>1</sup>, Patrice Chantrenne <sup>1</sup>,  
Patrick Bourgin <sup>2</sup> & David Garcia <sup>3</sup>

<sup>1</sup> CETHIL, UMR 5008, CNRS, INSA Lyon, Université Lyon1, F-69621 Villeurbanne FRANCE

<sup>2</sup> Ecole Centrale de Lyon, 36 Av. Guy de Collongue, 69134 Ecully Cedex FRANCE

<sup>3</sup> Pôle Européen de Plasturgie, 2 Rue P. et M. Curie, 01100 Bellignat FRANCE  
mhamed.boutaous@insa-lyon.fr

### Résumé :

*Afin de simuler numériquement le procédé d'injection, il est nécessaire de prendre en compte la phase de refroidissement et de solidification du matériau. Dans le cas d'un polymère semi-cristallin comme le polypropylène, l'existence d'un couplage fort entre les transferts thermiques, la cristallisation, la compressibilité ainsi que l'évolution des caractéristiques thermophysiques du matériau accroissent la complexité des calculs. Dans cette étude, après une détermination expérimentale des propriétés thermophysiques du matériau, une modélisation du refroidissement isochore d'un polymère tenant compte du comportement pression-volume-température (PVT) est présentée. Le modèle introduit un couplage entre tous ces phénomènes et permet de calculer l'évolution de la pression, de la température, de la cristallinité relative et du volume spécifique local dans la cavité du moule à partir d'une pression initiale élevée jusqu'à la pression atmosphérique et le début du retrait.*

### Abstract :

*In order to achieve accurate numerical simulation of the injection molding process, a good comprehension of the cooling and solidification phase is required. In the case of semi-crystalline polymers such as polypropylene, this task is complicated because of a strong coupling between heat transfer, crystallization, material compressibility and thermophysical properties evolution. In this work, after the thermophysical characterization of the material, a model of the isochoric cooling including the pressure-volume-temperature (PVT) behaviour is presented. This model enables us to compute the evolution of pressure, temperature, relative crystallinity and local specific volume in the mold cavity from high initial pressure down to atmospheric pressure and shrinkage onset.*

### Mots-clefs :

**polymères semi-cristallins ; transferts thermiques ; injection-moulage**

### 1 Introduction

L'injection-moulage est un des procédés les plus répandus pour la mise en forme des pièces en matières plastiques. On le divise habituellement en trois phases consécutives : le remplissage du moule, le compactage et le refroidissement. Cette dernière phase, pendant laquelle intervient la solidification du matériau, est critique car elle conditionne la structure et les propriétés mécaniques du produit fini. Dans les polymères semi-cristallins, un couplage fort se produit entre les transferts thermiques et la transformation structurale du matériau : la diminution de la température provoque la cristallisation et une libération graduelle de chaleur latente, qui en retour, affectent les propriétés thermophysiques et le champ de température. De plus, le matériau étant compressible, son refroidissement entraîne la chute de la pression dans

l'empreinte du moule, ce qui a un effet sur la cinétique de cristallisation et la diffusivité thermique au sein du polymère. On comprend donc bien que ces interactions doivent être prises en compte pour une simulation réaliste du procédé.

## 2 Caractérisation thermophysique du matériau

Le matériau étudié est un polypropylène (PP) homopolymère. Lors de la cristallisation, le matériau passe de l'état amorphe à l'état semi-cristallin. Afin de tenir compte de cette transformation, les propriétés thermophysiques sont décrites au moyen de lois de mélange pondérées par la cristallinité relative  $\alpha$ , définie comme le rapport entre la cristallinité absolue  $X_c(t)$  et la cristallinité absolue finale  $X_\infty$ . (Fulchiron *et al.* (2001)).

La chaleur spécifique a été déterminée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), sur un appareil Perkin-Elmer DSC 7. La conductivité thermique a été mesurée de l'état liquide à l'état solide au moyen d'un appareil, basé sur la méthode du fil chaud décrite par Lobo *et al.* (1990). Pour les phases amorphe et semi-cristalline, des lois linéaires en fonction de la température sont ainsi déterminées :

$$C_{pa}(T) = 3.4656T + 1774.2 \quad (1) \quad \lambda_a(T) = 1.071 \times 10^{-4} T + 0.1455 \quad (4)$$

$$C_{psc}(T) = 8.3619T + 1329.2 \quad (2) \quad \lambda_{sc}(T) = 1.377 \times 10^{-4} T + 0.1858 \quad (5)$$

$$C_p(T, \alpha) = \alpha \cdot C_{psc}(T) + (1 - \alpha) \cdot C_{pa}(T) \quad (3) \quad \lambda(T, \alpha) = \alpha \cdot \lambda_{sc}(T) + (1 - \alpha) \cdot \lambda_a(T) \quad (6)$$

avec  $T$  en °C,  $C_p$  : chaleur spécifique en  $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et  $\lambda$  : conductivité thermique en  $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

Les mesures du volume spécifique en fonction de la température et de la pression ont été réalisées à l'aide d'un dilatomètre à piston SWO PVT100, en refroidissement isobare à  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , de  $260$  à  $30^\circ\text{C}$ , pour des pressions de  $20$  à  $160$  MPa. D'après Fulchiron *et al.* (2001), le volume spécifique  $V$  est modélisé par :

$$V(T, P, \alpha) = \alpha \cdot X_\infty \cdot V_c(T, P) + (1 - \alpha \cdot X_\infty) \cdot V_a(T, P) \quad (7)$$

Le volume spécifique de la phase amorphe  $V_a$  suit l'équation empirique de Tait (8) :

$$V_a(T, P) = V_0(T) \cdot \left[ 1 - C \cdot \ln \left( 1 + \frac{P}{B(T)} \right) \right] \quad (8) \quad V_0(T) = 1.2003 \cdot \exp(9.1041 \times 10^{-4} T) \quad (9)$$

$$B(T) = 81.29 \cdot \exp(-4.81 \times 10^{-3} T) \quad (10)$$

et  $C = 0.0894$  (constante universelle). Pour la phase cristalline, le volume spécifique  $V_c$  est décrit par une loi linéaire dont les paramètres ainsi que  $X_\infty$  ont été ajustés afin d'obtenir le meilleur accord avec les mesures :

$$V_c(T, P) = 1.072 + 3.481 \times 10^{-4} T - 3.861 \times 10^{-4} P \quad (11)$$

avec  $T$  en °C,  $P$  en MPa, et  $V$  en  $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ . La valeur de  $X_\infty$  a été fixée à  $0.477$ . Par analogie avec les polymères chargés (Wong *et al.* (1999)), le coefficient de dilatation isobare est estimé par :

$$\beta = \alpha \cdot X_\infty \cdot \frac{1}{V_c} \left( \frac{\partial V_c}{\partial T} \right)_P + (1 - \alpha \cdot X_\infty) \cdot \frac{1}{V_a} \left( \frac{\partial V_a}{\partial T} \right)_P \quad (12)$$

La cristallisation correspond à la formation, par germination et croissance, de structures ordonnées appelées sphérolites, lorsque le polymère fondu est refroidi en dessous de sa température de fusion. L'évolution de la cristallinité relative est décrite par la théorie d'Avrami étendue à des conditions non-isothermes par Nakamura *et al.* (1973) :

$$\alpha(t) = 1 - \exp \left[ - \left( \int_0^t K(T) dt \right)^n \right] \quad (13)$$

où  $n = 3$  est l'indice d'Avrami, et  $K(T)$  une fonction cinétique traduisant la vitesse de cristallisation à une température  $T$  donnée (en  $s^{-1}$ ). Hoffman *et al.* (1976) ont proposé le modèle suivant :

$$K(T) = K_0 \cdot \exp \left( \frac{-U^*}{R \cdot (T - T_\infty)} \right) \cdot \exp \left( \frac{-K_g}{T \cdot (T_f^0 - T)} \right) \quad (14)$$

où  $U^* = 6280 \text{ J.mol}^{-1}$  est une énergie d'activation,  $R = 8.31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  est la constante universelle des gaz,  $T_\infty = -30 \text{ °C}$  la température en deçà de laquelle, pour le PP, aucun mouvement des chaînes macromoléculaires n'a lieu. Poutot (2002) a effectué la caractérisation cinétique d'un PP au moyen d'expériences de DSC et a déterminé les paramètres ajustables de l'équation (14) :  $K_0 = 1.64 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$  et  $K_g = 7.36 \times 10^5 \text{ K}^2$ . L'effet de la pression sur la cinétique de cristallisation peut être pris en compte par une élévation de la température de fusion thermodynamique  $T_f^0$  lorsque la pression augmente (Hieber (1995)) :

$$T_f^0(P) = T_f^{0\text{atm}} + 0.3781 P - 6.828 \times 10^{-4} P^2 \quad (15)$$

avec  $P$  en MPa. L'équation (15) est valide, pour un PP, pour des pressions de 0 à 300 MPa. La chaleur latente de cristallisation a été mesurée par DSC :  $\Delta H = 90 \text{ kJ/kg}$ .

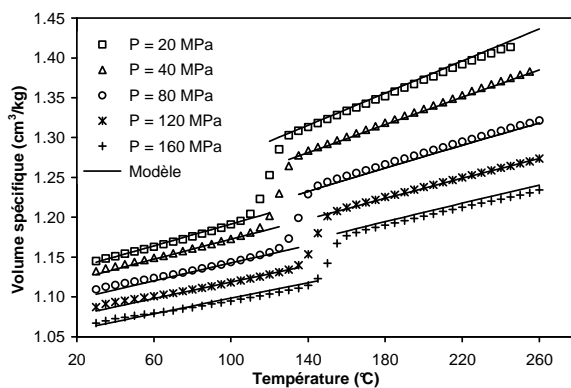


FIG. 1 – Diagramme PVT du polymère étudié.

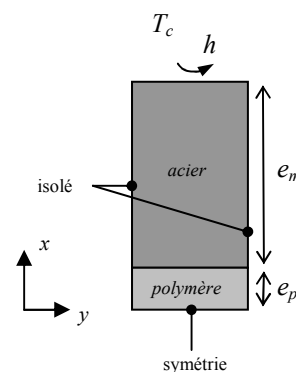


FIG. 2 – Géométrie et conditions limites thermiques utilisées.

### 3 Modèle mathématique

Dans cette étude du refroidissement du polymère, on se limite à la phase isochore (c'est à dire à volume de matière constant). La phase isobare qui lui fait suite, avec le phénomène de

retrait, n'est pas prise en compte. Le polymère est supposé se comporter comme un fluide compressible, et la pression  $y$  est supposée homogène (hypothèse de pression hydrostatique) : l'évolution de la densité locale sera uniquement gouvernée par le diagramme PVT. Les transferts de chaleur dans le système se produisent par conduction, et le contact thermique entre le polymère et le moule est supposé parfait.

La figure 2 présente la configuration géométrique ainsi que les conditions limites thermiques utilisées pour la simulation. L'empreinte (épaisseur  $2e_p = 3$  mm), située entre deux blocs d'acier (épaisseur  $e_m$ ) est remplie de polymère. Pour des raisons de symétrie, seule une moitié du système est simulée. Des conditions aux limites latérales d'isolation, traduisant une longueur infinie dans la direction  $y$ , sont imposées. Ceci réduit le problème à un cas 1D.

Les transferts thermiques dans le polymère sont modélisés par l'équation de conservation de l'énergie dans un milieu compressible subissant un changement de phase :

$$\frac{C_p(T, \alpha)}{V(P, T, \alpha)} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla \cdot (\lambda(T, \alpha) \cdot \nabla T) = \frac{\Delta H}{V(P, T, \alpha)} \cdot \frac{\partial \alpha}{\partial t} + \beta \cdot T \cdot \frac{\partial P}{\partial T} \quad (16)$$

où les 2 termes du membre de droite représentent les dégagements de chaleur dus respectivement à la cristallisation et à la compressibilité du polymère. Le refroidissement étant isochore, le volume total et la masse totale du polymère dans l'empreinte sont conservés. Ceci implique un couplage entre la pression et le volume spécifique, pris en compte en considérant les équations de conservation de la masse (17) et de la quantité de mouvement (18) afin de faire apparaître la variable  $P$  :

$$\frac{\partial \rho(P, T, \alpha)}{\partial t} + \nabla \cdot [\rho(P, T, \alpha) \cdot \bar{u}] = 0 \quad (17)$$

$$\rho(P, T, \alpha) \cdot \left( \frac{\partial \bar{u}}{\partial t} + \bar{u} \cdot \nabla \bar{u} \right) = \nabla \cdot \left[ -P \cdot \bar{1} + \eta \cdot (\nabla \bar{u} + \nabla \bar{u}^T) \right] \quad (18)$$

où la masse volumique  $\rho$  est l'inverse du volume spécifique  $V$ ,  $\bar{u}$  est le vecteur vitesse (il n'y a pas d'écoulement, mais uniquement des mouvements de dilatation et contraction dus à l'évolution des gradients de densité dans le matériau), et  $\eta$  la viscosité. La forme différentielle de l'équation de Nakamura selon Patel *et al.* (1991) est utilisée pour décrire la cristallisation :

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = n \cdot K(T) \cdot (1 - \alpha(t)) \cdot \left[ -\ln(1 - \alpha(t)) \right]^{\frac{n-1}{n}} \quad (19)$$

Les transferts thermiques dans les blocs métalliques sont modélisés par l'équation de conservation de l'énergie sans terme source avec des propriétés thermophysiques constantes :

$$C_p = 475 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}, \lambda = 45 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}, V = 0.127 \times 10^{-3} \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}.$$

A l'instant initial  $t_0$ , la température  $T_0$  est supposée homogène dans le système constitué du polymère fondu (totalement amorphe) et du bloc d'acier, et une pression initiale  $P_0$  est fixée dans l'empreinte. Sur la frontière externe du bloc d'acier, un coefficient d'échange convectif  $h = 5000 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$  et une température de fluide  $T_c = 20$  °C sont imposés. Les équations sont discrétisées et résolues par éléments finis. Le calcul se termine dès que la pression atmosphérique dans l'empreinte est atteinte : à partir de là, l'équation de conservation de la masse ne peut plus être vérifiée, c'est la fin de la phase isochore. Si la température continue de décroître, il y a retrait et formation d'une lame d'air entre le polymère et la paroi du moule,

induisant une résistance thermique de contact importante à l'interface. Ce phénomène n'est pas simulé ici. La suite du refroidissement se déroule alors à pression constante, et l'hypothèse de transformation isochore n'est plus valide.

#### 4 Résultats de simulation

Les résultats présentés ici ont été obtenus par une simulation à partir d'une température initiale  $T_0 = 260$  °C. La figure 3 montre l'évolution de la température à l'interface polymère-métal et à cœur du polymère ( $x^* = x / e_p$ ). La différence entre les deux courbes met en évidence le gradient thermique qui s'établit au sein du matériau. On distingue en particulier le « plateau » de cristallisation, correspondant à une libération de chaleur latente, qui a pour effet de freiner la décroissance de température à cœur. Pour cette raison, la cristallisation est plus lente à cœur qu'à l'interface, voir figure 4.

L'évolution de la pression, considérée homogène dans la cavité, est représentée sur la figure 5, pour différentes pressions initiales. Elle est une conséquence directe du comportement thermodynamique du matériau : sa décroissance rapide en milieu de refroidissement correspond à la cristallisation. Pour les pressions initiales les moins fortes, la cristallisation ne peut se terminer avant la fin de la phase isochore, car la pression atmosphérique est atteinte. C'est le cas du procédé d'injection réel (pressions en fin de compactage de l'ordre de 50 MPa).

L'évolution du volume spécifique local (figure 6) résulte de l'interaction entre deux phénomènes antagonistes : une contraction du matériau, due à la diminution de la température, et une expansion due à la chute de pression dans l'empreinte. En raison de l'hypothèse isochore,

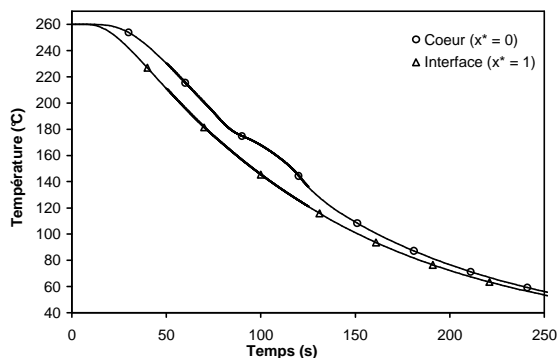


FIG. 3 – Evolution de la température à cœur du polymère et à l'interface.

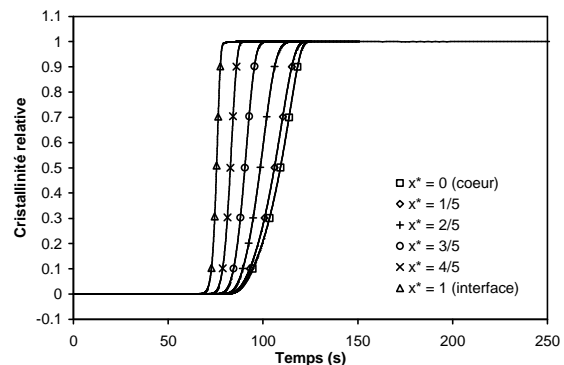


FIG. 4 – Evolution de la cristallinité relative à différentes positions de l'épaisseur.

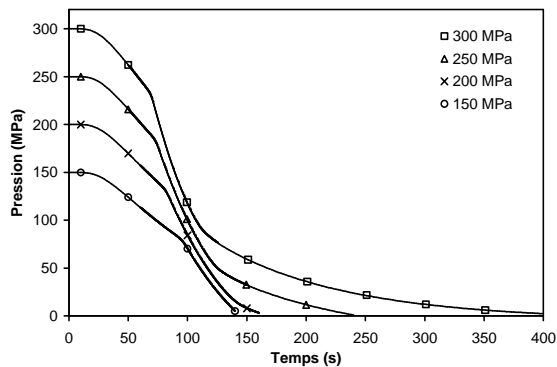


FIG. 5 – Evolution de la pression pour différentes valeurs de pression initiale.

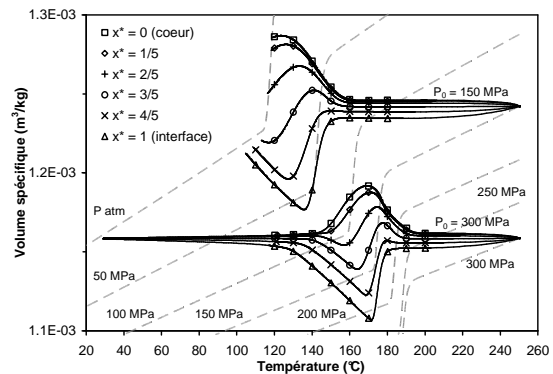


FIG. 6 – Evolution du volume spécifique local pour 2 valeurs de pression initiale et diagramme PVT calculé (5 °C/min).

le volume spécifique moyen reste constant. En début de refroidissement, près de l'interface, la diminution de température prédomine par rapport à la chute de pression : le volume spécifique local a donc tendance à décroître. Par conséquent, à cœur (où la température diminue lentement), il y a compensation par expansion locale. Ce mécanisme est accentué en début de cristallisation (qui a lieu d'abord près de l'interface), puis s'inverse quand le cœur cristallise à son tour. Lorsque l'isobare  $P_{atm}$  est atteinte, le champ de volume spécifique local obtenu est homogène pour des pressions initiales élevées, tandis qu'un gradient de densité subsiste dans l'épaisseur pour des valeurs initiales plus faibles.

## 5 Conclusions

La modélisation présentée permet de simuler la phase isochore du refroidissement et de la solidification d'un polymère semi-cristallin dans une empreinte de moule d'injection. Un couplage total entre les transferts thermiques (équation de l'énergie), la cinétique de cristallisation (équation de Nakamura) et le comportement thermodynamique (diagramme PVT) a été effectué. Pour cela, une caractérisation thermophysique fine du matériau a été par des moyens expérimentaux relativement courants : dilatométrie, DSC, mesures de conductivité thermique. Les résultats obtenus permettent le suivi du degré de cristallisation, de la pression, des champs de température et de densité locale au sein du polymère. Cette étude est une première étape pour la simulation du procédé d'injection en tenant compte des phénomènes réels qui y ont cours. Afin de la compléter, il sera nécessaire d'inclure la phase isobare et le phénomène de retrait, ainsi que la cristallisation sous écoulement pendant le remplissage.

## Références

- Fulchiron, R., Koscher, E., Poutot, G., Delaunay, D. & Régnier, G. 2001 Analysis of the pressure effect on the crystallization kinetics of polypropylene : dilatometric measurements and thermal gradient modeling. *J. Macromol. Sci., Phys.* **B40**, 297-314
- Hieber, C.A. 1995 Correlations for quiescent crystallization kinetics of polypropylene and poly(ethylene terephthalate). *Polymer* **36**, 1455-1467
- Hoffman, J.D., Davis, G.T. & Lauritzen, J.I. 1976 Crystalline and non-crystalline solids. In *Treatise on solid state chemistry*, vol. 3 (ed. N.B. Hannay), p. 497. Plenum Press, New York.
- Lobo, H. & Cohen, C. 1990 Measurement of thermal conductivity of polymer melts by the line-source method. *Polym. Eng. Sci.* **30**, 65-70
- Nakamura, K., Watanabe, K., Katayama, K. & Amano, T. 1973 Some aspects of nonisothermal crystallization of polymers. II. Consideration of the isokinetic condition. *J. Appl. Polym. Sci.* **17**, 1031-1041
- Patel, R.M. & Spruiell, J.E. 1991 Crystallization kinetics during polymer processing. Analysis of available approaches for process modelling. *Polym. Eng. Sci.* **31**, 730-738
- Poutot, G. 2002 Etude des transferts thermiques lors de la cristallisation d'un polymère semi-cristallin. Thèse de Doctorat, Université de Nantes.
- Wong, C.P. & Bollampally, R.S. 1999 Thermal conductivity, elastic modulus, and coefficient of thermal expansion of polymer composites filled with ceramic particles for electronic packaging. *J. Appl. Polym. Sci.* **74**, 3396-3403