

Mesure des modules viscoélastiques d'un polypropylène lors d'un refroidissement et d'un changement de phase

C. Peiti , C. Desrennes , T. Giroud , M. Vincent

CEMEF, Ecole des Mines de Paris

UMR CNRS 7635

BP 207, 06904 Sophia-Antipolis Cedex – France

Résumé : La rhéologie d'un polypropylène de grade injection a été mesurée sur un rhéomètre plan - plan lors d'un refroidissement depuis l'état fondu jusqu'au début de la solidification. Ce type de donnée est important en particulier lorsque l'on s'intéresse aux contraintes résiduelles prenant naissance à la solidification.

Un outillage plan – plan rainuré a été monté sur un rhéomètre asservi en contrainte. Le rainurage limite le phénomène de glissement qui interviendrait sur un matériau solidifié. On a ainsi pu mesurer les températures de transition lors de la cristallisation. Un point de gel a pu être mis en évidence au début de la cristallisation pour des vitesses de refroidissement de 2°C par minute. Le dispositif a également pu être évalué dans le sens de la fusion du matériau solidifié. Des expériences complémentaires ont été conduites en calorimétrie pour valider les températures de transitions obtenues. Des vitesses de refroidissement plus élevées ont permis de mesurer l'évolution des modules en fonction des conditions de refroidissement.

Mots Clé : Polypropylène, injection, modules viscoélastiques

Abstract: The rheology of an injection grade polypropylene was measured in a plate plate rheometer during cooling from the melt to the beginning of solidification. These results are particularly important when we are interested by the construction of residual stresses during solidification. A grooved tool was mounted on a stress-controlled rheometer. The grooves limit the slippage which happened on a solid. We measured the transition temperature during crystallisation. A gel point is observed for a cooling rate of 2°C by minute. The fixture is also evaluated for melting. Differential Scanning Calorimetry was also used for validation of the transition temperatures. Higher cooling rates permitted the measurement of modulus versus cooling conditions.

1. Introduction

La connaissance de la valeur des modules viscoélastiques tant dans la phase fondue que dans la phase solide est primordiale pour calculer les contraintes résiduelles lors du procédé d'injection. La détermination de ces modules se fait dans la phase fondue en rhéométrie plan plan et dans la phase solide en utilisant des systèmes DMA. Les modules du matériau doivent être supérieurs à 10^5 Pa. Pour mesurer les modules pendant la cristallisation du matériau, il faut raccorder les courbes obtenues en plan plan avec celles déterminées en phase solide, car la mesure pendant la cristallisation est délicate avec des outils plan plan à cause de la valeur élevée

des modules et de la perte d'adhérence entre les outils et le matériau lorsque celui ci est solidifié.

Ce dispositif a été utilisé par plusieurs auteurs pour étudier les cinétiques de cristallisation de différents matériaux et les mécanismes de gélifications. Teh et al. [1] ont mesuré dans un rhéomètre plan plan les modules viscoélastiques lors du refroidissement d'un polypropylène pour des vitesses de refroidissement de 1 à 5 °C par minute. En comparant avec des mesures calorimétriques, ils mettent en évidence la distinction entre le phénomène de germination qui apparaît dès 150°C et le phénomène de croissance qui se manifeste par une augmentation rapide des modules entre 10^3 et 10^6 Pa. Pour la vitesse de refroidissement la plus rapide (5 °C par minute), les

modules n'augmentent qu'à partir de 125 °C. Ils soulignent que le gradient thermique existant dans l'échantillon ne permet pas de connaître la température réelle du matériau. Boutahar et al. [2] ont mesuré en rhéométrie dynamique la cristallisation isotherme d'un polypropylène et d'un polyéthylène. Ces auteurs ont modélisé la cristallisation du polypropylène par la formation d'un solide viscoélastique constitué de particules sphériques de module élevé dans une matrice fluide viscoélastique. Plus récemment, Nagatake et al. [3] ont modifié un rhéomètre plan plan en lui intégrant un système de mesure DTA de façon à connaître le gradient thermique dans l'échantillon. Les phénomènes de gélification ont été étudiés par Winter et Chambon [4] en utilisant un rhéomètre plan plan.

Nous nous sommes intéressés à la mesure du module élastique d'un échantillon de polypropylène lors du passage de l'état fluide à l'état solide pour des vitesses de refroidissement comprises entre 2 et 35°C par minute. Le dispositif utilisé est un outil plan plan de 25 mm de diamètre dont la surface a été rainurée par des stries perpendiculaires espacées de 2 mm, d'une profondeur de 0,4 mm monté sur un rhéomètre asservi en contrainte (Stresstech de Rheologica). Des mesures complémentaires sur les évolutions de modules pendant la fusion ont été menées en DMA.

2. Protocole expérimental

Le matériau est un polypropylène de grade injection Solvay HV 252. Les échantillons ont été moulés par compression à 220 °C sous 200 bar. L'échantillon d'épaisseur initiale 1 mm est refroidi par le plan inférieur du rhéomètre. Pour la vitesse de refroidissement de 2 °C par minute nous avons découpé l'expérience en 6 zones de température en appliquant différentes contraintes et efforts axiaux.

Cristallisation

Fusion

Température °C	Contrainte Pa	Force N	Température °C	Contrainte Pa	Force N
220/140	250	0	50/120	5000Pa	1
140/80	2500	1	120/160	2500Pa	1
80/50	5000	1	160/220	250 Pa	0

Tableau 1 : Conditions expérimentales pour le cycle cristallisation fusion à 2°C par minute

Pour les vitesses de refroidissement de 10 °C ,18°C et 35 °C par minute, on effectue un refroidissement du plan inférieur par utilisation d'air comprimé. On mesure la vitesse moyenne de refroidissement entre 220°C et 100°C. Une contrainte constante de 2500 Pa est appliquée de 220°C à 50°C sans effort axial.

Selon les vitesses de refroidissement utilisées, on effectue des mesures pour des fréquences comprises entre 4 et 250 rd/s. Les déformations mesurées sont comprises entre 10 % et 0,1 % dans la zone fondue, 0,1 et 0,01 % dans la zone transitoire et inférieures à 0,01 % dans la zone solide. La machine permet de récupérer les courbes brutes de Lissajous (contraintes, déformations) et d'observer la linéarité des signaux.

3. Résultats expérimentaux

3.1 Mesures à 2°C par minute

Pour le protocole décrit, on trace la courbe tangente de l'angle de déphasage delta et module élastique G' en fonction de la température (Figures 1 et 2).

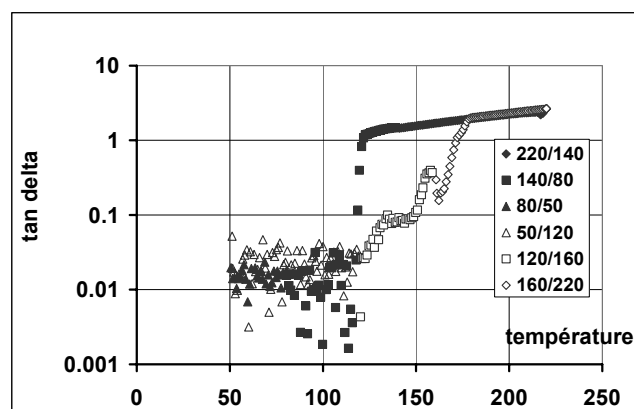


Figure 1 : Tangente delta fonction de la température à 2°C par minute et 4rd/s .

On observe pour la courbe de refroidissement un changement rapide de la tangente à 122°C et pour la courbe de chauffage une évolution entre 130 °C et 177 °C. Des mesures calorimétriques en DSC effectuées pour les mêmes vitesses de refroidissement et chauffage fournissent les valeurs suivantes.

Cristallisation

Fusion

Vitesse	début	maxi	fin	début	maxi	fin
2°C/mn	124	120	117	134,5	162	172
10°C/mn	117,3	112,3	106,7	110	158,9	170
40°C/mn	101	104,5	98,6	108	160,3	171

Tableau 2 : résultats de mesure en DSC pour des cycles cristallisation fusion

En terme de température de transition, le dispositif fournit des valeurs correspondantes à celles obtenues en DSC pour le cycle de refroidissement chauffage à 2°C par minute.

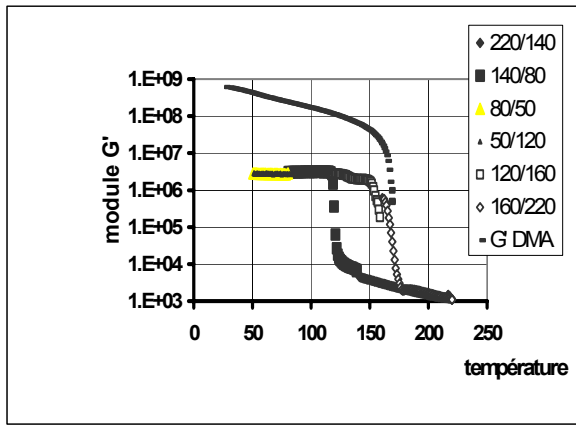


Fig 2 : module élastique en fonction de la température

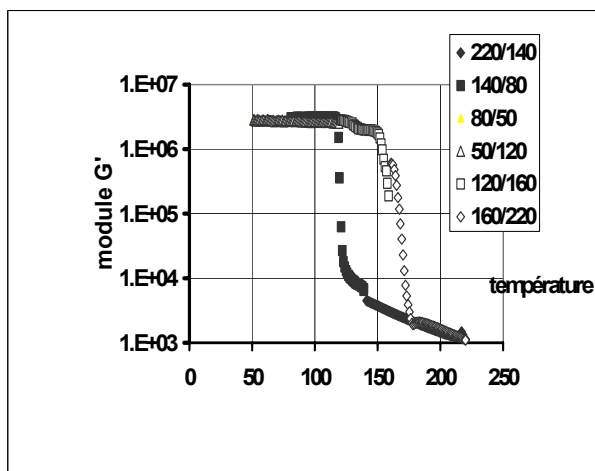


Figure 3 : Evolution des modules pour un cycle cristallisation fusion 2°C/mn

La figure 3 représente le module de torsion mesuré en DMA (RMS 800) que nous superposons sur les valeurs obtenues sur la figure 2. Nous constatons que les valeurs obtenues pour le module élastique dans la partie solidifiée ne correspondent pas à celles obtenues en DMA solide sur échantillon refroidi à 2 °C par minute.

Nous en concluons que notre dispositif est capable de mesurer les modules dans le domaine fondu et pendant la cristallisation ou la fusion jusqu'à l'obtention de modules de l'ordre de $5 \cdot 10^5$ Pa. Par contre il n'est pas utilisable dans le domaine solide où les modules dépassent 10^6 Pa.

3.2 Mise en évidence d'un point de gel

L'évolution de tangente delta en fonction de la température pour différentes fréquences montre un point de croisement pour les fréquences de 4, 10, 16 rd/s correspondant à un point de gel à une

température de 121°C (Figure 4). Le coefficient n de l'équation proposée par Winter et Chambon [5] vaut 0,43 pour les fréquences comprises entre 4 et 16 rd/s. Par contre pour des fréquences plus élevées, il n'y a plus croisement. D'autres essais ont confirmé cette tendance .

$$\frac{G''}{G'} = \text{tg}\left(n \frac{\pi}{2}\right)$$

$$G' \sim G'' \sim \omega^n$$

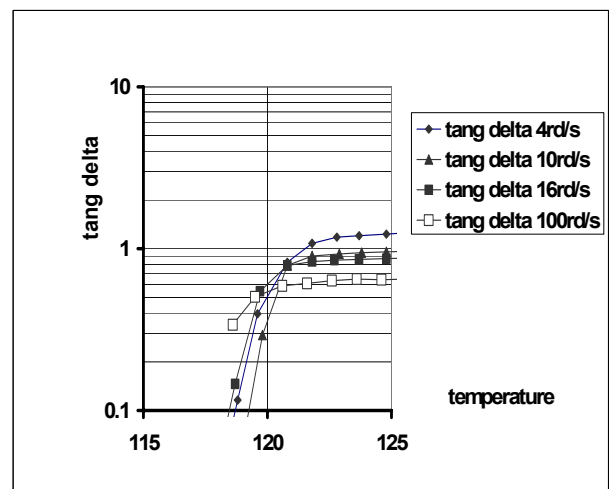


Figure 4 : Evolution de tangente delta en fonction de la température pour une vitesse de refroidissement de 2°C par minute

La courbe des modules élastiques montre un changement brusque à cette température de 121°C : le module varie selon la fréquence selon l'équation de Winter et Chambon avec un coefficient n de 0,37 pour les fréquences de 4 et 16 rd/s.

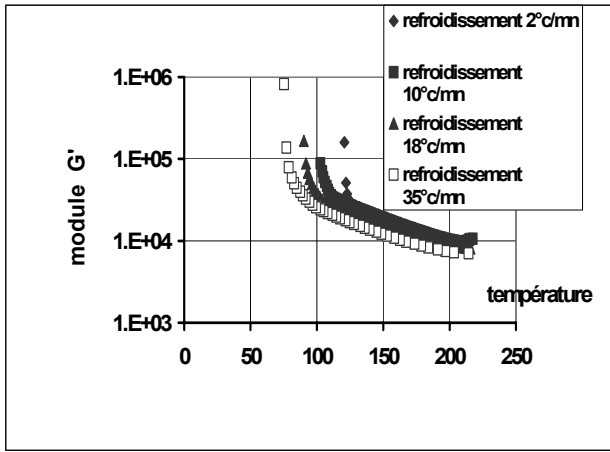


Figure 5 : Evolution des modules pour un refroidissement à 2°C/mn

4. Influence de la vitesse de refroidissement sur l'évolution des modules

Nous avons mesuré pour différentes fréquences comprises entre 4 et 250 rd/s l'évolution des modules pendant le refroidissement.

Pour des vitesses de refroidissement plus élevées de 10, 18 et 35 °C par minute, l'utilisation de fréquences plus élevées n'a pas permis de mesurer un point de gel. Le tableau 3 montre la valeur de la température de paroi pour laquelle le module élastique vaut 10⁵ Pa. En comparant sur le tableau 3 cette température avec les valeurs de DSC, on constate un écart qui augmente avec la vitesse de refroidissement : l'échantillon d'épaisseur 1 mm refroidi présente probablement un gradient thermique dans l'épaisseur.

Vitesse refroidissement Température Cristallisation DSC

Vitesse refroidissement	Température	Cristallisation DSC
2°C/mn	122°C	120°C
10°C/mn	103°C	112°C
18°C/mn	93°C	
35°C/mn	77°C	104°C

Tableau 3 : Température de paroi pour différentes vitesses de refroidissement

Les courbes de la figure 6 montrent l'évolution du module élastique pour différentes conditions de refroidissement pour la fréquence de 25 rd/s.

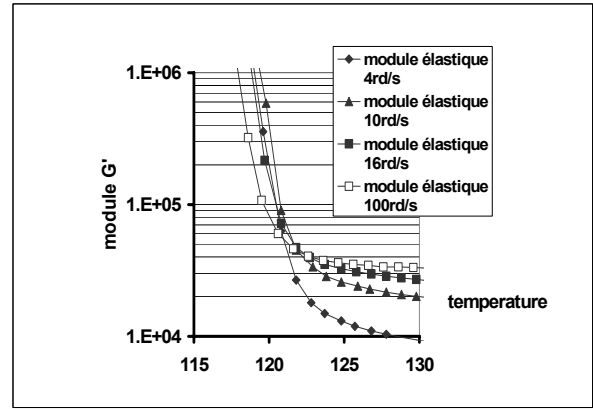


Figure 6 : Evolution des modules pour différentes vitesses de refroidissement

Cette courbe montre que le module élastique d'un échantillon soumis à un gradient thermique dépend fortement de ce gradient : l'échantillon d'épaisseur 1 mm est non homogène en température. Par ailleurs, doit intervenir l'incidence de la vitesse de refroidissement sur les cinétiques de cristallisation. Dans le cas de l'injection, les vitesses atteignent plusieurs centaines de °C par seconde.

5. Conclusions et discussions

Notre dispositif a permis de reconstruire la courbe du module élastique lors d'un refroidissement à 2°C par minute. Les températures de transition observées sont corrélées avec celles obtenues en calorimétrie par DSC. En utilisant les mesures en DMA pour des échantillons solides, nous obtenons la courbe complète de l'évolution des modules lors d'un refroidissement suivi d'un chauffage. Ce dispositif ne permet pas de mesurer des modules supérieurs à 10⁶ Pa.

Un point de gel est mis en évidence pour les fréquences comprises entre 4 et 16 rd/s. Des fréquences plus basses permettraient de confirmer ce résultat : il est toutefois difficile de les effectuer en dessous de 0,1 rd/s compte tenu du gradient thermique qui existerait dans l'échantillon. Les fréquences plus élevées ne permettent pas de mesurer un point de gel.

Dans le cas du procédé d'injection, l'hétérogénéité du gradient de température met en évidence la formation d'une peau subissant un fort refroidissement et d'une zone de cœur pouvant subir des refroidissements plus modérés de l'ordre de grandeur de ceux mesurés dans le rhéomètre. La réponse viscoélastique de l'échantillon de matériau représente la contribution de ces différents effets.

Remerciements :

Les auteurs remercient Mme E. Pelous et Mrs N. Devaut et B. Monasse pour leurs aides dans les mesures calorimétriques.

Références bibliographiques :

[1] Teh, J. W., Blom, H. P. et Rudin, A., *Polymer*, 35,

1680 (1994).

[2] Boutahar, K., Carrot, C., Guillet, J. *Macromolecules*, 31, 1921-1929 (1998).

[3] Nagatake, W., Takahashi, T., Masubuchi, Y., Takimoto, J. I., Koyama, K. *Polymer*, 41, 523-531 (2000).

[4] Lin, Y.G., Mallin, D.T., G., Chien, J.C.W., Winter, H. H. *Macromolecules*, 24, 850-854 (1991).

[5] Winter, H. H., Chambon, F. *J. Rheol.*, 30, 367-382 (1986).