
Cinétique de cristallisation en refroidissement rapide et sous pression de polymères thermoplastiques

**Nicolas Boyard, Baptiste Pignon, Vincent Sobotka,
Didier Delaunay**

*Laboratoire de Thermique et Energie de Nantes, UMR 6607 CNRS
Université de Nantes, La Chantrerie, rue Christian Pauc
CS 50609, 44306 Nantes cedex 3
nicolas.boyard@univ-nantes.fr*

RÉSUMÉ. La connaissance précise des transferts de chaleur dans les procédés de mise en forme tels que le moulage par injection, le thermo-formage... est particulièrement importante pour prédire le retrait, les déformations et les contraintes résiduelles d'une pièce thermoplastique. En effet, l'utilisation d'un polymère semi-cristallin induit une transformation qui affecte directement la qualité de la pièce en termes de propriétés mécaniques et de tolérance géométrique. La simulation des procédés nécessite la détermination des propriétés thermophysiques et de la cinétique de cristallisation puisqu'elles sont fortement couplées, mais aussi des conditions à la limite à la surface de la pièce, le tout dans des conditions proches de celles rencontrées dans les procédés. Dans ce cadre, nous présentons ici, à partir de trois dispositifs complémentaires, un travail décrivant la caractérisation de la cristallisation d'un polypropylène dans des conditions de fortes vitesses de refroidissement et de pression ainsi que de l'évolution de la résistance thermique de contact entre le polymère et le moule.

ABSTRACT. The accurate knowledge of heat transfer in forming processes is of high importance to predict shrinkage, deformations and residual stresses of a thermoplastic part. The use of a semi-crystalline polymer induces a transformation, which directly influences the part quality in terms of mechanical properties and geometrical tolerances. The process simulation requires the determination of thermo-physical properties and the crystallization kinetics since they are strongly coupled, but also the boundary conditions at the surface of the part, in relevant processing conditions. In this framework, we present in this paper, from three complementary devices, a study describing the characterization of polypropylene crystallization in high cooling and pressure conditions, and the evolution of the thermal contact resistance between this polymer and the mould.

MOTS-CLÉS : cristallisation, cinétique, polymères thermoplastiques, refroidissement rapide.

KEYWORDS: crystallization, kinetics, thermoplastics, rapid cooling.

DOI:10.3166/RCMA.28.111-134 © 2018 Lavoisier

Extended abstract

Semi-crystalline thermoplastic polymers are widely used in numerous industrial sectors. Their forming processes enable the mass production of complex geometry parts. One example is injection moulding where a molten polymer is injected under pressure into a cold mould. During the cooling, heat transfer is crucial, because it influences the crystallization (crystallinity and microstructure) and thus shrinkage and residual stresses. These parameters directly impact the final quality of the part in terms of mechanical properties, surface aspects and dimensional stability.

A detailed description of heat transfer in forming processes requires the accurate characterization of both crystallization and thermophysical properties such as specific volume, specific heat and thermal conductivity. They are intimately coupled since the phase change is fast and is exothermic. Indeed, crystallization kinetics strongly depends on the temperature, while the temperature distribution is influenced by the crystallization enthalpy released and by the dependence of thermophysical properties to temperature and crystallinity.

The development of characterization devices encounters three main obstacles:

- Measurement conditions have to be as close as possible to those encountered in processes in terms of pressure up to 200MPa, temperature up to 400°C, heating and cooling rates up to several thousands Kelvin per minute;

- As thermoplastics are thermal insulators, high cooling rates lead to the presence of thermal and crystallinity gradients in the material. This avoids direct measurement of the searched property and therefore it requires the use of inverse methods;

- Characterization devices have to be able to quickly and efficiently measure these properties and if possible allow simultaneous estimations.

The aim of this paper is thus to show which methods and apparatuses have been developed to characterize semi-crystalline thermoplastic polymers under representative conditions of processes: pressure, temperature and high cooling rates. The influence of mechanical stresses will not be discussed. The objective is to estimate the crystallization kinetics in the whole possible temperature range and the impact of the pressure through the specific volume measurement. Extension to thermoplastic composite will be proposed in the conclusion in terms of research challenges at rather short term.

1. Introduction

Les transferts de chaleur lors de la mise en forme des polymères thermoplastiques impactent directement la qualité des pièces fabriquées. Ceux-ci doivent alors être contrôlés et optimisés, car l'histoire thermique et mécanique de la pièce influence la cristallisation (cinétique, cristallinité, microstructure) et en conséquence le retrait et les contraintes résiduelles. Tous ces paramètres ont donc

des conséquences sur les propriétés (mécaniques, aspect de surface, dimensionnelles) finales de la pièce moulée.

Une bonne description des transferts thermiques nécessite une caractérisation précise de la cristallisation et des propriétés thermophysiques du polymère qui sont fortement couplées. La cinétique de cristallisation dépend de la température, de contraintes mécaniques (cisaillement par exemple) et de la pression tandis que le champ de température est fonction de l'enthalpie de cristallisation (phénomène exothermique) et de la dépendance des propriétés thermophysiques à la température et à la solidification. L'ensemble de ces paramètres doit être mesuré dans des conditions bien contrôlées et aussi proches que possible de celles rencontrées dans les procédés. Une difficulté majeure réside dans le développement d'appareils de caractérisation répondant à ces exigences et notamment en termes de pression et de vitesse de refroidissement. La problématique évoquée ci-dessus est générale et s'applique également aux composites à matrice thermoplastique. Dans ce cas, les contraintes mécaniques vont apparaître à l'échelle des fibres et les vitesses de refroidissement recherchées pour leur mise en forme tout aussi importantes. Pour autant, si la présence des fibres va pouvoir jouer de manière non négligeable sur les propriétés thermophysiques, ses conséquences sur la cristallisation ne sont pas encore totalement comprises. Mais avant de mener des travaux à ce niveau, encore faut-il maîtriser les cinétiques de cristallisation des matrices thermoplastiques seules. C'est ce que nous proposons dans cet article.

La cinétique de cristallisation est communément étudiée avec un calorimètre différentiel à balayage (DSC) afin d'obtenir les paramètres caractéristiques de modèles globaux. Cependant, on est rapidement limité en termes de température de cristallisation accessible compte tenu de la vitesse de refroidissement maximale de l'appareil (< 200 K/min). On se trouve alors assez loin des conditions rencontrées dans des procédés tels que l'injection thermoplastique. Dans ce contexte, des nano-calorimètres (*Fast Differential Scanning Calorimeter* – FDSC) ont été plus récemment développés (Adamovsky, 2003 ; Zhuravlev, 2010) et pour lesquels la vitesse de refroidissement d'un très petit échantillon (masse < 1 μ g) atteint plusieurs milliers de degrés par minute, et plus. Il est alors possible de caractériser la cristallisation sur une large gamme de températures (De Santis, 2007 ; Tardif, 2014) allant de la transition vitreuse jusqu'à des températures proches de celles accessibles par DSC standard.

Dans le procédé d'injection, la cristallisation se produit également à haute pression et fort cisaillement (proche de la paroi) mais ces conditions spécifiques ne peuvent être reproduites avec un DSC. La dépendance au cisaillement est classiquement étudiée par rhéométrie et éventuellement couplée à de la microscopie optique (Monasse, 1995 ; Koscher, 2002a ; Coccorullo, 2008). L'effet de la pression est, quant à elle, principalement analysée *via* la variation du volume spécifique (Fulchiron, 2001 ; Forstner, 2009 ; Pignon, 2015) ou, plus rarement, avec une platine chauffante/refroidissante adaptée à cette problématique (Boyer, 2014). Cependant, les paramètres des modèles globaux de cristallisation ne sont jamais identifiés.

Ces modèles permettent de décrire macroscopiquement la cristallisation *via* l'évolution de la cristallinité relative. Les plus fréquemment utilisés sont basés sur la théorie d'Evans (1945) et Avrami (1939) pour la cristallisation isotherme, puis étendus par Ozawa (1971) (vitesse de refroidissement constante) et Nakamura (1972) (profil quelconque de refroidissement). D'autres approches ont été développées par Schneider (1988) ou encore Haudin et Chenot (2004) pour décrire les effets d'autres phénomènes (cisaillement, transcristallinité...) sur la cinétique de cristallisation.

La connaissance des conditions à la limite est également nécessaire pour une simulation précise du procédé d'injection (mais également pour tout procédé de mise en forme de composites). Pendant l'étape de remplissage, les transferts de chaleur à l'interface entre le polymère fondu et le moule sont importants compte tenu de la grande différence de température. Ces transferts sont ralentis par un contact imparfait induit par l'état de surface (rugosité). Un gaz interstitiel est emprisonné entre les aspérités dont le volume évolue pendant la phase de refroidissement. Il existe ainsi une zone d'interface où il y a constriction des lignes de flux de chaleur en certains points. Ce contact imparfait est modélisé par une résistance thermique de contact (R_{tc}) caractérisée par la chute de température entre le polymère et la surface du moule ($T_{\text{polymère}}$ et T_{moule}) ainsi que la densité de flux de chaleur traversant l'interface. La R_{tc} n'est pas constante pendant l'injection à cause de l'évolution de la température, la pression et de la cristallisation du polymère. Sa détermination est loin d'être évidente mais peut être obtenue par méthode inverse ou encore par des mesures de flux et de température associées à un modèle numérique (Massé, 2004 ; Bendada, 2004 ; Le Goff, 2005). La difficulté est généralement de connaître la température de surface du polymère.

Dans ce contexte, nous proposons de montrer comment, à partir de trois dispositifs complémentaires et originaux dont deux ont été développés au laboratoire, il est possible de caractériser la cristallisation d'un polypropylène dans des conditions de fortes vitesses de refroidissement et de pression ainsi que l'évolution de la résistance thermique de contact entre le polymère et le moule. La conclusion sera consacrée à la synthèse des principaux résultats ainsi qu'à la nature des travaux qu'il est nécessaire et logique d'entreprendre dans le cas des composites à matrice thermoplastique.

2. Étude de la cinétique de cristallisation par FDSC sur une large gamme de températures

Le suivi de la cristallisation à « basse » température par DSC est conditionné par la capacité de l'appareil à refroidir l'échantillon suffisamment vite à la température souhaitée sans qu'il ait commencé à cristalliser. Ce travail est rendu aujourd'hui possible grâce au développement de la nanocalorimétrie (appareil Mettler Toledo DSC Flash 1 pour laquelle l'échantillon est très petit (masse inférieure au microgramme)). Elle repose sur la technologie des DSC à compensation de puissance. La puce calorimétrique comporte deux cellules identiques, l'une pour l'échantillon et l'autre pour la référence, basées sur la technologie MEMS (*Micro-*

Electro-Mechanical Systems). Finalement, la zone de mesure se limite à un carré de 0,15 mm de côté, où doit être positionné l'échantillon, encadrée par huit thermocouples formant une thermopile pour la mesure de température (figure 1a). Pour permettre la manipulation, cet ensemble est positionné sur un support céramique. Ce dispositif permet ainsi de balayer des températures entre -95 et 420 °C avec une vitesse maximale de 10 000 K/s en refroidissement et de 20 000 K/s en chauffage le temps de réponse du dispositif n'excédant pas 5 ms.

Le polymère caractérisé dans cette étude est un polypropylène (PP) connu sous le nom commercial ISPLEN « 070 G2M » de la société Repsol YPF. Il s'agit d'un homopolymère présentant une haute fluidité, le plus souvent mis en forme par injection thermoplastique. Celui-ci est utilisé principalement pour réaliser du conditionnement et emballage alimentaire ou cosmétique, des jouets et petits appareils ménagers.

La cinétique de cristallisation est quantifiée dans des conditions isothermes entre 10 et 135 °C à partir de méthodologies *ad hoc* (Tardif *et al.*, 2017) par FDSC et DSC standard et est caractérisée avec la théorie d'Avrami. Nous avons ici utilisé la méthode dite « directe » qui est la plus usuelle : le flux de chaleur dégagé est suffisant pour permettre son intégration et ainsi obtenir l'évolution de la cristallinité relative. Le cycle de température associé est donné en figure 1b. La vitesse de refroidissement de 2000 K/s a été déterminée comme la vitesse minimale pour tremper l'échantillon et ainsi empêcher toute cristallisation avant d'atteindre le palier isotherme. Plus de détails sont donnés dans (Pignon, 2015b).

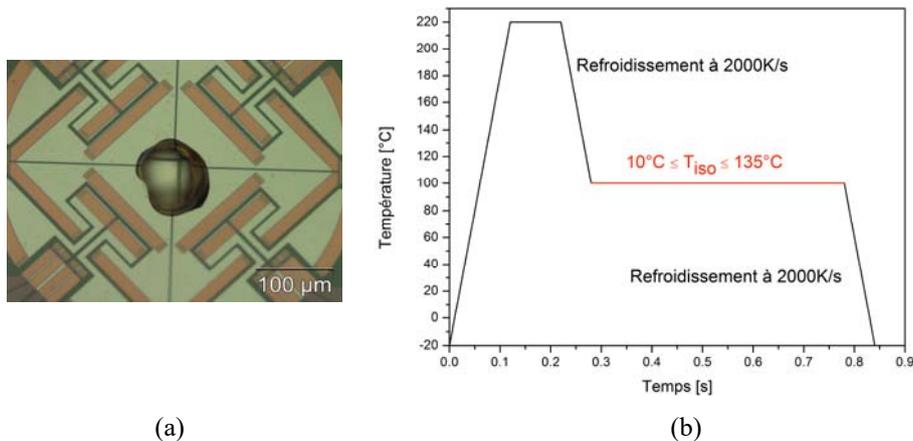


Figure 1. (a) Image de l'échantillon de polypropylène Isplen (masse : 149 ng) placé dans un micro-four. (b) Cycle de température appliquée avec FDSC.

La caractérisation de la cinétique de cristallisation est réalisée à partir de la théorie simplifiée d'Avrami valable à température constante :

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-K_{Av} t^n) \quad (1)$$

où α est la cristallinité relative, $K_{Av}(T)$ est la fonction cinétique d'Avrami qui caractérise l'aptitude du polymère à cristalliser et n est l'exposant d'Avrami qui dépend de la géométrie de la structure semi-cristalline et du type de germination.

Il est également usuel de quantifier la vitesse de changement de phase par le temps de demi cristallisation $t_{1/2}$ (temps au bout duquel $\alpha = 0,5$) et qui est relié à la fonction cinétique par la relation suivante :

$$t_{1/2} = \sqrt[n]{\frac{\ln(2)}{K_{Av}}} \quad (2)$$

Notons ici que, quel que soit le polymère, nous ne devons considérer que la cristallisation primaire, la théorie d'Avrami ne prenant pas en compte la cristallisation secondaire (intra-sphérolitique).

Le temps de demi-cristallisation a été mesuré sur toute la gamme de température accessible par nanocalorimétrie et DSC standard (figure 2), entre 10 et 135 °C. Le PP a été étudié pur, puis chargé de 4 % de noir de carbone pour permettre la comparaison avec la mesure présentée section 3. On observe une très grande dépendance à la température, la gamme de temps couvrant quatre ordres de grandeurs entre 0,03 s et 3000 s. De manière globale, $t_{1/2}$ commence d'abord par diminuer avec la température puis finit par remonter lorsqu'on se rapproche de la température de transition vitreuse. Ce comportement est lié au mécanisme de nucléation-croissance des sphérolites.

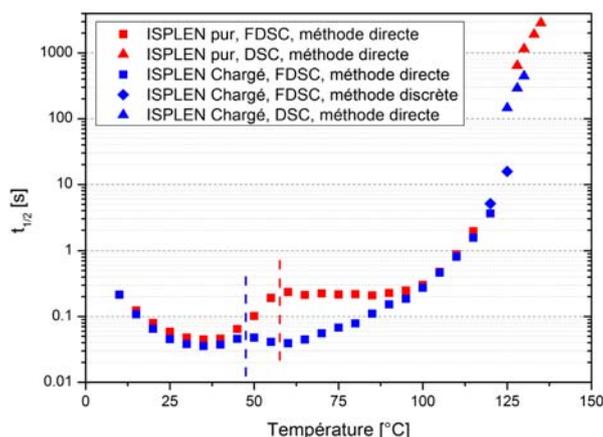


Figure 2. Évolution du temps de demi-cristallisation pour le polypropylène Isplen mesuré par nano DSC (masse : 149 ng) et DSC standard. Le PP « Isplen Chargé » contient 4 % de noir de carbone

La cristallisation est entravée pour les basses températures (proches de T_g) par la diffusion des chaînes et pour les hautes températures par la nucléation et la croissance des sphérolites défavorisées thermodynamiquement. Ceci est lié au degré de surfusion défini comme la différence entre la température de fusion thermodynamique T_f^0 et la température du polymère.

Mais contrairement au PEEK dont la courbe ne comporte qu'un minimum, la courbe décrivant le temps de demi-cristallisation de l'ISPLEN est bimodale. Ce phénomène est déjà été observé pour d'autres iPP (De Santis, 2007 ; Schick, 2009), pour du PA-66 (Rhoades *et al.*, 2015) et du PBT (Pyda *et al.*, 2006). Le changement de cinétique de cristallisation apparaît vers 57 °C pour le PP pur et 47 °C pour le PP chargé. Son origine est attribuée à un changement de la morphologie du cristal formé. Pour des températures supérieures, la maille cristalline est la phase α formée par nucléation hétérogène, c'est-à-dire que les germes se forment sur un substrat tel qu'une charge ou un germe existant. Cependant, pour des températures inférieures, une mésophase (état intermédiaire entre amorphe et semi-cristallin sans ordre à grande échelle) est formée à partir d'une nucléation homogène.

Nous avons également comparé la cristallisation d'un échantillon mesurée en DSC classique à celle d'un échantillon étudié par FDSC. Dans notre cas, le temps de demi-cristallisation du nano-échantillon est dix fois plus rapide que l'échantillon DSC, contrairement à d'autres iPP (De Santis, 2007 ; Schick, 2009) ou au PEEK (Tardif *et al.*, 2014) où la cristallisation est indépendante de l'appareil de caractérisation utilisé. Cette différence est aussi observée par Schick (2009) dans le cas du PBT où la cristallisation est deux ordres de grandeur plus rapide entre la nanocalorimétrie et la DSC classique. Cela pourrait s'expliquer par des effets de surface importants associés à un grand rapport surface/volume pour les nano-échantillons. La question de la représentativité (masse minimale à considérer) est donc soulevée pour ces polymères.

Les paramètres d'Avrami calculés sont présentés sur la figure 3. Compte tenu de la forme de la courbe du temps de demi cristallisation, la fonction d'Avrami K_{Av} présente également une allure bimodale. Pour des températures inférieures à 30°C, la cinétique est ralentie fortement à cause de la diminution de la mobilité moléculaire. Comme évoqué dans le paragraphe précédent, la germination est supposée homogène ; l'exposant d'Avrami proche de 3 indiquerait soit une géométrie 2D issue d'une nucléation sporadique, soit 3D issue d'une nucléation instantanée. Cependant, pour des températures supérieures à 57°C et jusqu'à 115°C, où la germination est supposée hétérogène, l'exposant d'Avrami est proche de 2, suggérant une formation 2D instantanée.

Les mesures supérieures à 125 °C ont été réalisées par DSC classique, où la masse est plus importante, laissant ainsi supposer une cristallisation volumique (3D). Cependant, si l'on se reporte à la théorie d'Avrami, l'exposant n de l'ISPLEN reste proche de 2, suggérant une géométrie 2D issue d'une nucléation instantanée. Des mesures complémentaires par microscopie optique confirment le type de nucléation. Pour autant, le caractère 2D de la cristallisation reste étonnant mais une telle valeur de n a déjà été rapportée dans la littérature (Koscher, 2002b). Elle peut s'expliquer

par le non-respect de certaines hypothèses sur lesquelles repose la théorie d'Avrami. Par exemple, cette dernière ne prend pas en compte la cristallisation secondaire alors que celle-ci existe pour le PP (Kolb *et al.*, 2001). De plus, la vitesse de croissance des sphérolites peut ralentir à la fin de la cristallisation (Koscher, 2002b) alors qu'elle est supposée constante. Tout ceci va alors impacter la valeur de l'exposant d'Avrami (plus petit que la réalité) mais aussi de K_{Av} . D'un point de vue pratique, on peut choisir d'imposer la valeur de n sur la base d'observations par microscopie et de déterminer la valeur de K_{Av} . Cela permet de mieux décrire une bonne partie de la courbe de cristallinité relative en respectant mieux la théorie d'Avrami. Néanmoins le modèle va prédire une fin de cristallisation plus tôt que ce qui est observé. On arrive ici à la limite de la théorie et le modèle doit être enrichi pour tenir compte de la cristallisation secondaire.

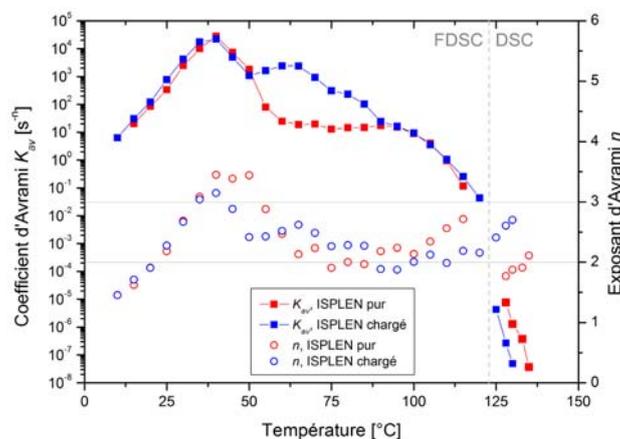


Figure 3. Paramètres d'Avrami du polypropylène ISPLEN obtenus par nanocalorimétrie et calorimétrie différentielle à balayage

3. Transferts de chaleur et cristallisation à la surface d'une pièce thermoplastique mise en forme par injection

3.1. Présentation du dispositif et principe de mesure

La faible masse d'échantillon évoquée précédemment peut soulever la question de la représentativité de la mesure. Ainsi, le dispositif « Lagardère » (figure 4) a été développé afin d'étudier la cristallisation à la surface d'une pièce massive, là où la vitesse de refroidissement est la plus élevée. Le principe est de mettre soudainement en contact un piston à 30 °C et le polypropylène fondu à 210 °C. Le choc thermique est alors investigué avec une instrumentation adaptée (Pignon *et al.*, 2017).

Un échantillon d'ISPLEN chargé de noir de carbone (4 % en masse), de 8 mm d'épaisseur et 50 mm de diamètre, est placé dans une garde en élastomère. Celle-ci assure une isolation latérale et permet le maintien du polymère lorsque celui-ci est

fondu. Entre les deux plaques de polymère est inséré un thermocouple de type K de 80 μm soudé « bout à bout » qui servira de condition à la limite du modèle de transfert de chaleur. Le plateau inférieur est équipé d'une chaufferette associée à une régulation PID pour chauffer le polymère. Celui-ci est aussi doté d'un système de refroidissement par air comprimé, permettant de refroidir le polymère une fois l'essai terminé.

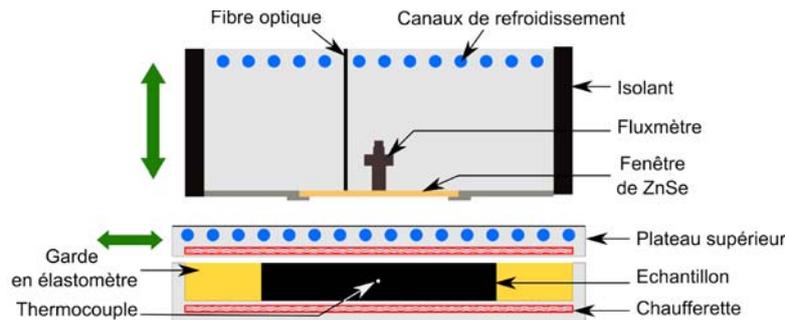


Figure 4. Représentation schématique du dispositif « Lagardère »

Le plateau supérieur permet le chauffage de la partie haute du polymère à l'aide d'une chaufferette associée à un régulateur PID. La surface du plateau est peinte avec de la peinture noire et régulée à partir d'un bain thermostaté à 25 °C pour servir de référence pour la mesure par fibre optique. Le plateau supérieur est couplé à un vérin pneumatique pour permettre son déplacement latéral et ainsi laisser place à l'impact du piston froid sur le polymère. L'instant du contact est alors détecté par un capteur de déplacement LVDT.

Le piston, refroidi et isolé latéralement, est équipé d'un capteur de flux de chaleur et d'une fibre optique, sensible dans la gamme de longueurs d'onde 4-18 μm . Celle-ci est reliée à un photo-détecteur MCT (Mercure Cadmium Tellure) pour mesurer la température de surface du polymère lors de la mise en contact. À ce stade, il faut préciser que la présence de noir de carbone dans le polymère permet d'assurer une émissivité de 0,98, condition nécessaire pour une mesure correcte de la température de surface de l'échantillon. On considère ici que la variation de l'émissivité est négligeable avec la température et le changement d'état du polymère. Un travail récent sur un autre système carbone/polymère valide cette hypothèse (Le Louet *et al.*, 2017).

L'utilisation d'une fenêtre en Séléniure de Zinc (ZnSe) devant ces capteurs permet de limiter l'intrusivité thermique de la fibre optique. Ce point a fait l'objet d'une étude spécifique détaillée dans (Pignon *et al.*, 2017). Après étalonnages, le dispositif mesure *in fine* en temps réel la température de surface du polymère, le flux de chaleur à l'interface polymère/ZnSe et la température de surface de la fenêtre de ZnSe.

3.2. Données expérimentales

L'échantillon chargé de noir de carbone est fondu à 200 °C. Après retrait du plateau mobile présenté dans la figure 4, un piston à 29,5 °C, vient impacter le polymère fondu. Les réponses du photodétecteur et du fluxmètre sont alors enregistrées puis traitées avec les étalonnages préalablement réalisés.

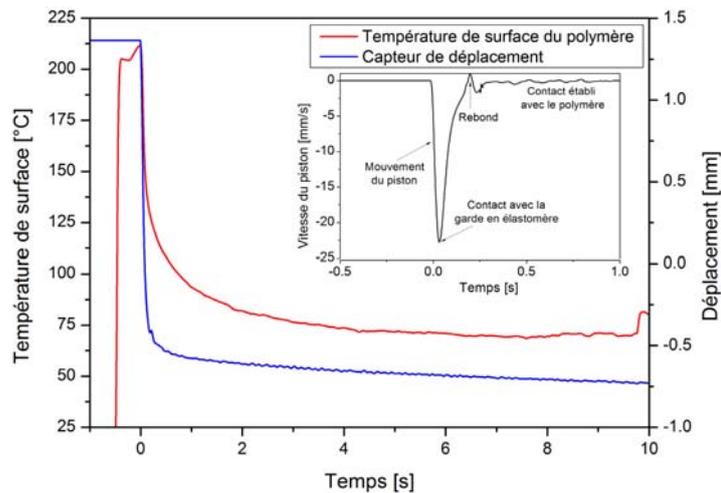


Figure 5. Evolution de la température de surface du polymère

La figure 5 présente la température de surface du polymère mesurée par méthode optique ainsi que la réponse du capteur de déplacement LVDT du piston. La mise en contact entre le piston et le polymère est visible sur la vitesse de déplacement du piston. Le déplacement présente alors un faible rebond à 0,2 s avant que le contact s'établisse. Par la suite celui-ci devient linéaire à cause du retrait. La température de surface du polymère, quant à elle, chute brutalement ; tout d'abord par la colonne d'air poussée par le piston, puis par la brusque mise en contact. Durant les deux premières secondes, la surface est refroidie jusqu'à 82 °C et le refroidissement atteint 990 K/s pendant les 50 premières millisecondes.

La densité de flux estimée à la surface du ZnSe et donnée par la figure 6. Lorsque le contact se fait, le flux de chaleur augmente brusquement jusqu'à un maximum de $2 \cdot 10^5 \text{ W/m}^2$. Cette allure est caractéristique des flux de chaleur observés en injection thermoplastique (Bendada *et al.*, 2004), correspondant à un régime de choc thermique, mais aussi des expériences précédentes sur le dispositif Lagardère (Le Goff, 2006). Une bonne reproductibilité de ces mesures a été vérifiée au travers de trois essais.

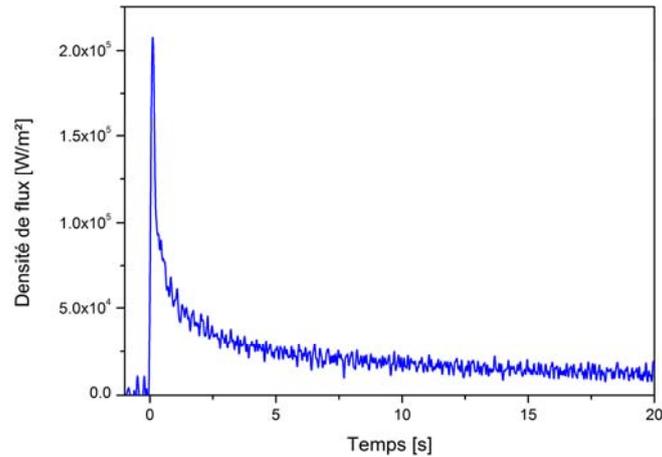


Figure 6. Densité de flux de chaleur à l'interface polymère/ZnSe

3.3. Mesure de la résistance thermique de contact polymère/piston

La température de surface du polymère ($T_{polymère}$), mesurée par la fibre optique, et celle du ZnSe (T_{ZnSe}), estimée par méthode inverse à partir des températures enregistrées par les thermocouples constituant le capteur de flux de chaleur, sont données sur la figure 7. Lors du contact, la température du polymère chute rapidement jusqu'à 70 °C, tandis que la surface du ZnSe va s'échauffer. La différence entre ces températures est induite par un contact imparfait dicté par les états de surface et la présence d'air interstitiel. Cette zone hétérogène est modélisée par la résistance thermique de contact :

$$R_{tc} = \frac{T_{polymère} - T_{ZnSe}}{\varphi} \quad (3)$$

L'avantage de notre dispositif est de permettre le calcul explicite de la résistance thermique de contact à partir de la densité de flux φ et des températures de surface. Celle-ci est tracée sur la figure 7a et nous en proposons une interprétation en accord avec la physique du couplage thermique/cristallisation. Dans un premier temps, avec la mise en contact, la R_{tc} diminue fortement jusqu'à un minimum. Un contact solide-fluide s'établit, dicté par la mouillabilité, et vient piéger de l'air dans les interstices. La chaleur transmise dans la zone perturbée peut alors emprunter deux voies de passage : la voie solide (métal) et la voie fluide (air piégé). La différence de conductivité entre ces deux voies perturbe les lignes de flux et génère donc un champ de constriction.

Dans un second temps, on observe que le logarithme de la résistance thermique de contact croît linéairement avec le temps. Avec la diminution de la température,

une cristallisation locale apparait au sommet des aspérités, où le transfert est le plus important (figure 7b). La cristallisation s'étendra par la suite dans le volume de l'échantillon. Deux phénomènes entrent alors en compétition :

– L'augmentation de la conductivité thermique avec l'état semi-cristallin, qui tend à diminuer la résistance thermique de contact.

– Le retrait thermique et de cristallisation vient augmenter le volume d'air piégé dans les interstices, voire décoller la pièce. Ce phénomène prépondérant a pour conséquence d'augmenter la résistance de contact.

Aux premiers instants du contact, la RTC est minimale avec une moyenne de $5,75 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$ avant de croître à cause du retrait jusqu'à $2,05 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$ en dix secondes. Les valeurs mesurées sont tout à fait comparables à celles de la littérature pour d'autres PP référencés (Delaunay *et al.*, 2000 ; Le Goff *et al.*, 2005, Bendada *et al.*, 2004).

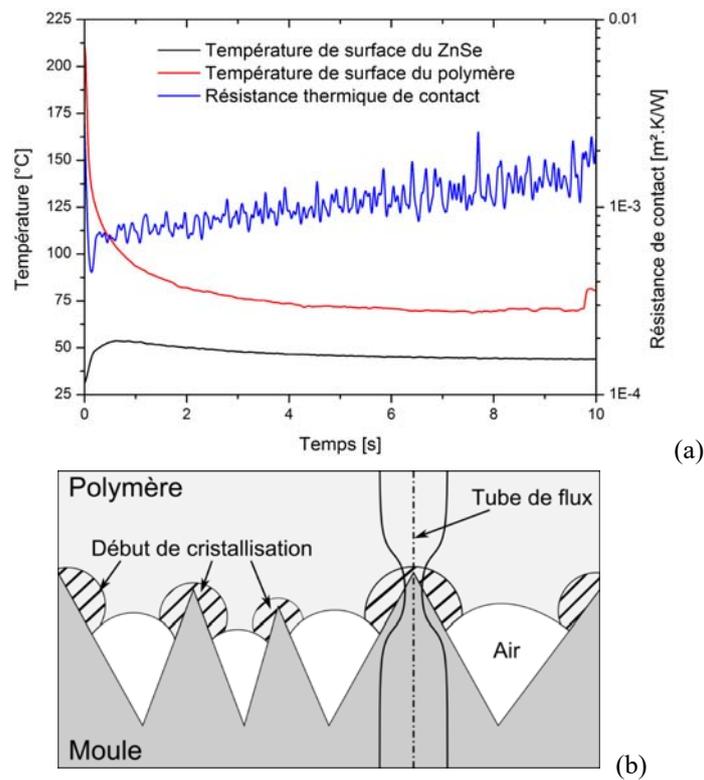


Figure 7. (a) Évolutions des températures de surface de la fenêtre de ZnSe, du polymère et de la résistance thermique de contact.
(b) Illustration d'une interface polymère/moule

3.4. Transfert de chaleur à la surface d'une pièce thermoplastique

Nous proposons de comparer les mesures de densité de flux de chaleur avec les calculs issus d'un modèle numérique décrivant le couplage thermocinétique dans l'échantillon pendant son refroidissement. Les transferts de chaleur par conduction sont considérés 1D selon l'épaisseur de l'échantillon. Nous avons choisi d'imposer la température de surface du polymère mesurée par la fibre optique en $x = 0$ tandis qu'à l'autre extrémité ($x = e_p$), on impose la température mesurée à cœur (voir figure 5). À l'instant initial, le champ de température est considéré comme uniforme et connu. Le système d'équations est ainsi le suivant :

$$\begin{aligned} (\rho c_p) \frac{\partial T}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \rho \Delta H \frac{\partial \alpha}{\partial t} && \text{pour } 0 < x < e_p \text{ et } 0 < t \leq t_f \\ \frac{\partial \alpha}{\partial t} &= n K_{n,a,k} (1 - \alpha) (-\ln(1 - \alpha))^{\frac{n-1}{n}} && \text{pour } 0 < x < e_p \text{ et } 0 < t \leq t_f \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} T(x=0) &= T_{ZnSe} && \text{pour } 0 < t \leq t_f \\ T(x=e_p) &= T_{TC} && \text{pour } 0 < t \leq t_f \\ T(x,t=0) &= T_{ini}(x) && \text{pour } 0 < x < e_p \end{aligned}$$

Le système d'équations ainsi formé est résolu par la méthode des volumes finis avec un schéma numérique implicite et un maillage spatial 2D axi-symétrique à frontières mobiles. Chaque maille est de masse constante et isotherme à un temps donné. Les propriétés thermophysiques sont prises comme étant dépendantes de la température et de la cristallinité relative. Par ailleurs, nous prenons en compte le retrait thermique et de cristallisation en calculant à chaque pas de temps le rayon puis l'épaisseur de chaque maille. Pour cela, nous considérons un retrait isotrope pour une géométrie cylindrique. Plus de détails sont donnés dans (Pignon *et al.*, 2017). Du point de vue de la cristallisation, deux cinétiques sont testées en utilisant le modèle de Nakamura : celle déterminée par Koscher (2002b) et celle mesurée par nanocalorimétrie.

La comparaison des densités de flux à l'interface polymère/ZnSe pendant les 5 premières secondes du refroidissement ainsi que les épaisseurs solidifiées sont données sur la figure 8. On observe une bonne concordance entre la mesure et le problème direct, particulièrement aux temps longs. Cependant le flux expérimental est très bruité venant masquer les différences des exothermies de cristallisation associées aux cinétiques imposées. Cela rend impossible l'identification de la cinétique. Le bruit est dû à la nécessité de positionner le fluxmètre derrière la fenêtre de ZnSe pour obtenir la même condition de température devant la fibre optique et devant le fluxmètre.

Le flux de chaleur calculé à partir de la cinétique de cristallisation mesurée en FDSC présente un pic exothermique (voir figure 8). Dans ce cas, la cristallisation débute en surface dès 0,3 s alors que d'après la cinétique de Koscher, celle-ci commence à 1,6 s. De plus, comme la cristallisation est mesurée comme étant plus

rapide par FDSC que par DSC classique pour une même température, l'épaisseur solidifiée calculée est bien entendu plus importante dans le premier cas.

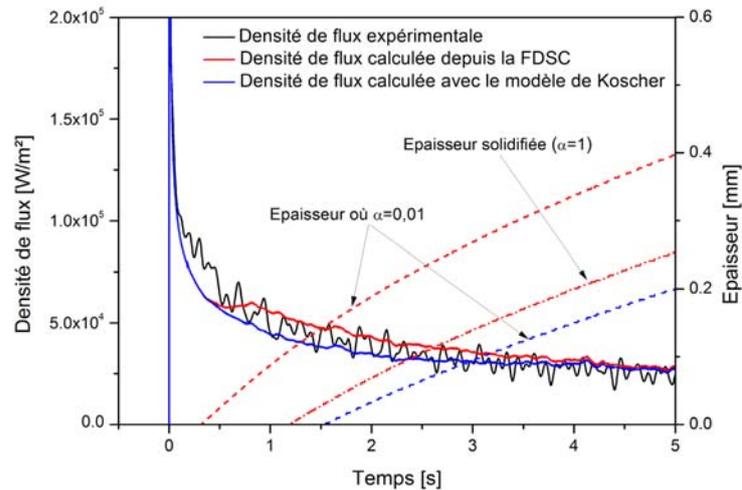


Figure 8. Comparaison de l'expérience 3 avec les résultats du problème direct pour différentes cinétiques pour les 5 premières secondes

L'encadrement du flux expérimental par les flux calculés à partir des mesures de FDSC, où la cristallisation semble dictée par les effets de surface, et de l'extrapolation de Koscher, utilisée pour décrire la cristallisation dans le volume, implique l'existence d'une cinétique de cristallisation très rapide à la surface. Cependant l'enthalpie imposée numériquement est trop importante (90 J/g), car aucun pic exothermique n'est visible expérimentalement. Il est d'ailleurs à noter qu'il en va de même pour les flux mesurés en injection thermoplastique (Bendada *et al.*, 2004 ; Delaunay *et al.*, 2000). Cela s'explique vraisemblablement par la formation d'une couche de peau de cristallinité plus faible et par conséquent moins exothermique, comme observée par Poutot ou en injection thermoplastique (Poutot, 2002). Une autre hypothèse peut être faite sur l'apparition de la mésophase observée en FDSC ou la cristallisation d'une phase β , dont les enthalpies de fusion intrinsèques sont plus faibles. Pour aller plus loin, il devient indispensable de tenir compte numériquement des conditions de cristallisation sur le taux de cristallinité.

4. Identification de la cristallisation sous pression par le dispositif « PvT-XT »

L'effet de la pression sur la cinétique de cristallisation est étudiée *via* des mesures de volume spécifique faites sur le dispositif « PvT-xT », un appareil instrumenté multifonctionnel développé au LTEN qui permet atteindre une température de 400 °C et une pression de 200 MPa. En plus du volume spécifique, il permet aussi de mesurer l'enthalpie de cristallisation et d'identifier la cinétique sous

pression par méthode inverse. La technique d'identification utilise une méthode non intrusive pour identifier la fonction cinétique du modèle de Nakamura (Nakamura *et al.*, 1972) à pression donnée et prend en compte les gradients thermiques et de taux de transformation dans l'échantillon.

4.1. Présentation du dispositif PvT-xT

Le moule PvT-xT (figure 9) est une évolution du PvT α développé par le passé au laboratoire pour les thermodurcissables (Millischer *et al.*, 2001). L'échantillon de polymère est placé dans une cavité cylindrique en acier et mis en pression par deux pistons parfaitement ajustés. Le diamètre des pistons est de 8 mm pour permettre d'appliquer une pression allant jusqu'à 200 MPa sous une presse électrique d'une tonne. Les plateaux de la presse ajustent en temps réel la position du piston pour garder une pression appliquée constante. La variation du volume de l'échantillon est enregistrée par un capteur de déplacement LVDT avec une précision de 1 μ m. La conception thermique du moule a été soigneusement étudiée pour assurer un transfert de chaleur 1D selon le rayon de l'échantillon (Pignon, 2015b).

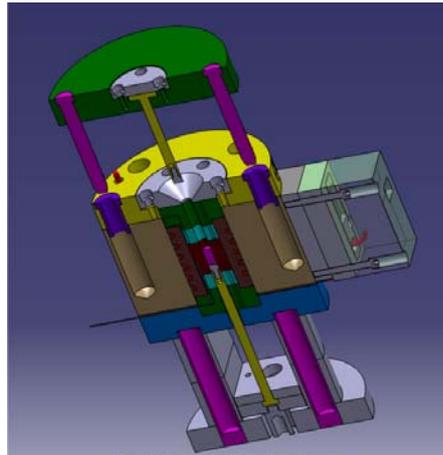


Figure 9. Schéma du dispositif PvT-xT

Pour refroidir le plus rapidement possible l'échantillon, l'inertie thermique du moule est utilisée. Le moule est refroidi de façon permanente par quatre circuits d'eau. Dans le but de s'approcher des conditions thermiques des procédés existants dans l'industrie, le chauffage est assuré par induction avec le système Roctool® 3iTech. L'avantage de l'induction est d'obtenir une réponse en flux pariétal presque instantanée, s'affranchissant de la résistance thermique de contact entre l'élément actif et la zone à chauffer. La régulation est assurée par un système PID contrôlant la température proche de la cavité moulante.

La cellule autour de la cavité moulante a été instrumentée par un capteur de flux constitué de trois thermocouples gainés de 40 μm respectivement à 0,36, 2,43 et 5,41 mm de la surface de la cavité moulante. Les estimations de la densité de flux surfacique et de la température de surface sont obtenues par la méthode séquentielle de Beck. Ce capteur permet la quantification de l'enthalpie dégagée durant la cristallisation. Trois autres thermocouples sont positionnés à 0,25 μm de la surface du moule pour contrôler l'homogénéité de température selon la hauteur. L'avantage de cette instrumentation est de ne pas être intrusive dans l'échantillon.

4.2. Modélisation des transferts de chaleur

Les transferts de chaleur dans l'échantillon cylindrique sont modélisés par l'équation de conduction de la chaleur en tenant compte des variations de volume et du couplage avec un modèle de cristallisation. Le transfert est considéré 1D selon le rayon de l'échantillon.

$$\begin{aligned}
 (\rho \cdot C_p)(P, T, \alpha) \frac{\partial T}{\partial t} &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[\lambda(T, \alpha) \cdot r \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right] + \rho(P, T, \alpha) \cdot \Delta H \frac{\partial \alpha}{\partial t} \\
 r &\in]0, R[\text{ et } t \in]0, t_f] \\
 \\
 \frac{\partial \alpha}{\partial t} &= n \cdot K_{Nak}(P, T) \cdot [1 - \alpha] \cdot [-\ln(1 - \alpha)]^{\frac{n-1}{n}}, \quad r \in]0, R[\text{ et } t \in]0, t_f] \\
 \\
 -\lambda \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=R} &= \frac{T_m - T}{Rtc}, \quad t \in]0, t_f] \\
 \\
 -\lambda \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=0} &= 0, \quad t \in]0, t_f] \\
 \\
 \phi_{pertes} &= h_{pertes}(t) S(r) (T_{pertes} - T), \quad r \in]0, R[\text{ et } t \in]0, t_f] \\
 \\
 T(r, t = 0) &= T_{ini}, \quad r \in]0, R[
 \end{aligned} \tag{5}$$

Des pertes thermiques selon la direction longitudinale (au bout des pistons) sont modélisées par un coefficient effectif de pertes h_{pertes} qui est estimé par méthode inverse (Pignon *et al.*, 2015a) pour différentes vitesses de refroidissement. Le contact imparfait avec le moule est pris en compte par une résistance thermique de contact ($5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$, valeur classiquement utilisée pour une Rtc entre un polymère et un outillage). À l'instant initial, le champ de température est considéré uniforme et connu. La cristallisation est modélisée par la forme différentielle de Nakamura. L'exposant d'Avrami a été fixé à 3, correspondant à une cristallisation primaire caractérisée par une germination instantanée et à une croissance sphérolitique (validées expérimentalement par microscopie optique). Comme discuté à la fin de la section 2, nous ne pouvons pas prendre en compte la cristallisation secondaire avec les théories classiques et c'est pourquoi la valeur de "n" est imposée

à une valeur supérieure à celle obtenue par des mesures DSC. La fonction cinétique $K_{\text{Nak}}(T)$ sous pression sera estimée par méthode inverse (section 4.4).

Le système d'équations est résolu par la méthode des volumes finis avec un schéma numérique implicite. Pour cela, le domaine spatial est discrétisé par un schéma 2D axisymétrique à frontières mobiles. Les détails relatifs à la discrétisation sont donnés dans les références (Pignon, 2015a ; 2015b). La non-linéarité entraînée par la dépendance des propriétés thermophysiques à la température et à la cristallinité relative ainsi que le couplage avec la cristallisation impose une procédure itérative à chaque pas de temps pour converger. Deux critères sont utilisés pour vérifier la convergence du problème. Le premier est homogène à une énergie et le second est relatif à l'avancement de la cristallisation.

4.3. Mesure du volume spécifique à faible vitesse de refroidissement

Le polymère analysé avec ce dispositif est un polypropylène isotactique dont le nom est Eltex PP HV252 (MFI 11 g/10 min avec une masse de 2,16 kg à 230 °C) fourni par Solvay.

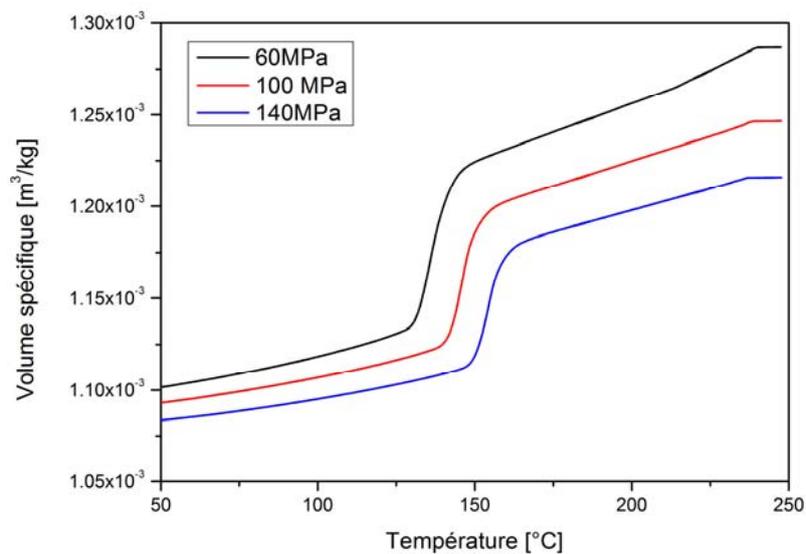


Figure 10. Diagramme PvT du PP HV252

Notons ici qu'il ne s'agit pas du même PP que celui étudié par FDSC (figure 2). En effet, le PP HV252 présente l'intérêt d'avoir été largement caractérisé dans la littérature, aussi bien en ce qui concerne le volume spécifique que sa cinétique de cristallisation. Cela est donc très utile pour valider les différents résultats.

Le volume spécifique a été mesuré lors d'un refroidissement isobare de 250 °C jusqu'à 30 °C avec une pression appliquée constante. Une vitesse de refroidissement de 2 K/min a été choisie comme compromis entre le temps de mesure et la minimisation des gradients dans l'échantillon. En effet, hors transformation, l'écart de température entre le centre et la surface de l'échantillon est inférieur à 1,5 °C. Ce protocole a été appliqué pour trois pressions (60, 100 et 140 MPa), ce qui correspond à la gamme rencontrée en injection. La figure 10 présente l'influence de la pression sur le volume spécifique et la cristallisation. Quand la pression augmente, les volumes spécifiques des phases liquide et solide diminuent à cause de la compressibilité, tandis que le début de cristallisation est décalé vers de plus hautes températures. L'augmentation de la température de cristallisation s'explique à partir du degré de surfusion. Celui-ci est fixé pour un cycle thermique donné et indépendant de la pression. Ainsi comme la température de fusion thermodynamique augmente avec la pression, la température de début de cristallisation augmente elle aussi.

Nous avons également comparé les températures de début de cristallisation avec les mesures de Fulchiron (Fulchiron *et al.*, 2001) à 1 K/min, vitesse proche de la nôtre. Fulchiron *et al.* (2001) propose de décrire la variation de la température de fusion thermodynamique avec la pression par un polynôme d'ordre 2, dont les coefficients sont estimés à partir des températures de début (onsets) de cristallisation. Appliquant cette méthode, nous obtenons la corrélation suivante où la pression est en MPa :

$$T_f^0 = T_f^{0,atm} + 0.32 P - 5.62 \times 10^{-4} P^2 \quad (6)$$

Les coefficients de notre corrélation sont en excellent accord avec ceux de Fulchiron et aussi avec ceux de Mezghani et Phillips (1998) qui présentent la variation de la température de fusion thermodynamique avec la pression pour les phases α et γ d'un PP.

4.4. Estimation de la cinétique de cristallisation sous pression

L'estimation de la fonction cinétique de Nakamura peut être faite à partir des mesures PvT à différentes températures et à pression donnée. Nous présentons sur la figure 11 le volume spécifique apparent mesuré pour les vitesses de refroidissement de 10, 25, 50, 75 K/min à une pression de 100 MPa et où l'abscisse correspond à la température mesurée à la surface de la cavité moulante. Toutes les courbes montrent un petit plateau à haute température au début du refroidissement. Cela est dû à la dilatation thermique de l'appareil PvT-xT.

Les courbes de volume spécifique diffèrent selon la vitesse de refroidissement et s'expliquent par deux phénomènes couplés : le gradient thermique important dans l'échantillon dû à la faible conductivité thermique des polymères, et le champ de cristallinité qui dépend de l'histoire thermique. Quand la vitesse de refroidissement augmente, le gradient thermique au sein de l'échantillon augmente et il en résulte

alors un gradient de cristallisation au sein de l'échantillon. La mesure étant tracée en fonction de la température de la cavité moulante, la cristallisation est alors décalée vers des températures de moule plus basses. La présence de ces gradients permet l'identification de la cinétique de cristallisation en considérant seulement les changements de volume et donc sans aucune intrusivité de mesure. Les études quantitatives de ces gradients ainsi que de la faisabilité de l'identification sont détaillées dans (Pignon *et al.*, 2015).

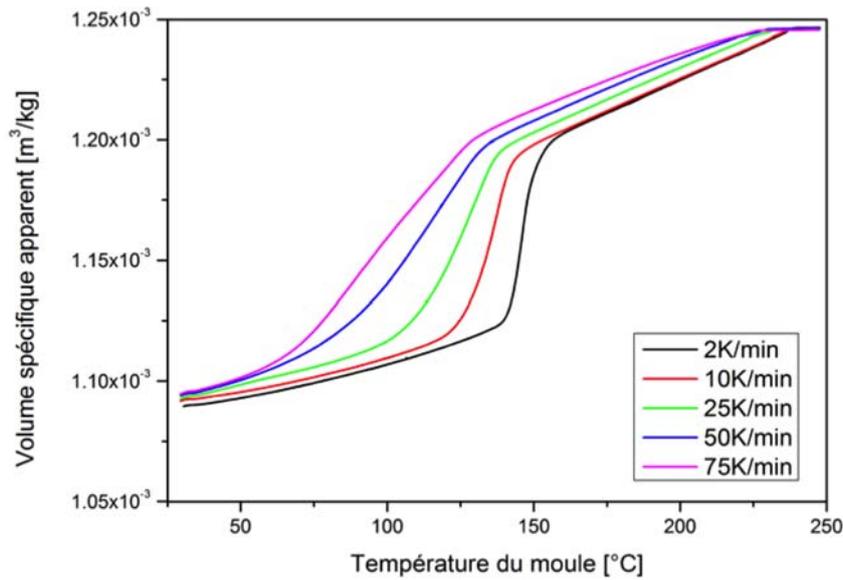


Figure 11. Évolution du volume spécifique apparent du PP HV 252 en fonction de la vitesse de refroidissement pour une pression de 100 MPa

L'ensemble des propriétés thermophysiques et les flux de pertes étant connus, la fonction cinétique de Nakamura $K_{Nak}(T)$ est estimée par la méthode inverse du gradient conjugué en résolvant le problème de transfert de chaleur par conduction couplé à la cinétique de cristallisation (Eq. 5).

La fonction cinétique de Nakamura que nous cherchons à identifier est définie par un vecteur (Eq. 7) associé à un vecteur température (Eq. 8) à jp composantes. Entre deux valeurs, la fonction est approximée par une fonction spline d'Hermite cubique tandis qu'on prend une fonction linéaire pour interpoler la température.

$$\overline{K_{Nak}} = [K_{Nak_1} \cdots K_{Nak_j} \cdots K_{Nak_{jp}}] \quad (7)$$

$$\overline{T} = [T_1 \cdots T_j \cdots T_{jp}] \quad (8)$$

Le critère de minimisation J_{Nak} est basé sur la différence des moindres carrés entre le volume expérimental et celui calculé à partir des paramètres constituant le vecteur de la fonction cinétique (Eq. 7).

$$J_{Nak} = \frac{1}{t_f} \int_0^{t_f} (V_{exp}(t) - V'(t, \overline{K}_{Nak}))^2 dt \quad (9)$$

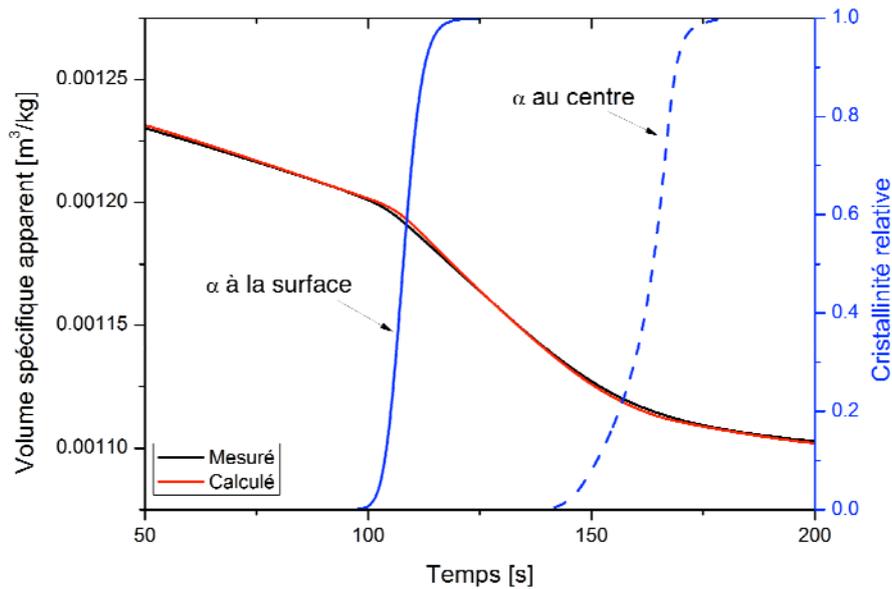


Figure 12. Evolution du volume spécifique apparent expérimental et identifié après estimation de la cristallisation à 75 K/min

Après la minimisation, les volumes spécifiques apparents mesuré et calculé sont superposés sur la figure 12. Les résidus relatifs sont inférieurs à 0,2 %. La résolution du modèle direct souligne le fort gradient de cristallinité relative au travers de l'échantillon (courbes bleues). Un écart de 45 s est observable entre le démarrage de la cristallisation entre la surface et le cœur de l'échantillon. Nous pouvons bien observer que le début de la cristallisation à l'interface et la fin de la cristallisation au centre de l'échantillon encadrent bien le changement de pente du volume spécifique.

Les paramètres cinétiques de Nakamura identifiés pour le PP à 25, 50 et 75 K/min sous une pression de 100 MPa sont comparés avec les données de Fulchiron (Fulchiron *et al.*, 2001) pour le même polymère sur la figure 13. Ces résultats sont en bon accord, permettant de valider la méthode d'identification de la cinétique de cristallisation sous pression avec un critère basé sur la mesure du volume spécifique apparent. La prise en compte des gradients thermiques dans

l'échantillon permet d'étudier plusieurs vitesses de refroidissement pour étendre de quelques degrés Celsius la gamme d'identification. De plus, cette méthode est, rappelons-le, non-intrusive contrairement à la méthode classique où un thermocouple est positionné dans l'échantillon.

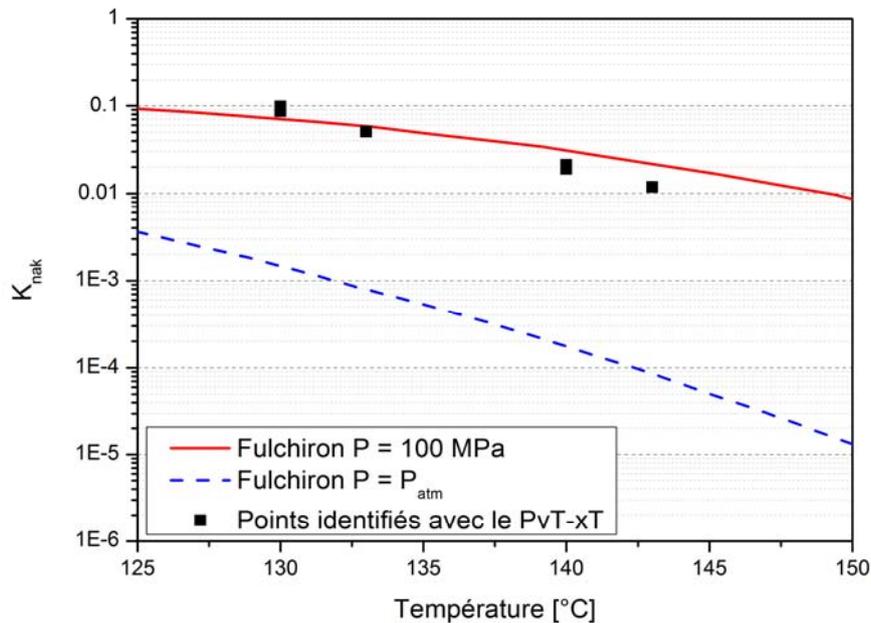


Figure 13. Fonction cinétique identifiée (symboles) comparée avec Fulchiron et al., 2001

5. Conclusions

La connaissance de la cinétique de cristallisation dans les conditions du procédé (température, pression,...) est indispensable pour décrire précisément les transferts de chaleur et la transformation du polymère. Le travail présenté ici pour du polypropylène, montre comment il est possible d'y accéder au travers de dispositifs expérimentaux instrumentés spécifiques. Ainsi, la FDSC s'avère être un outil pertinent pour estimer la cinétique de cristallisation sur une large gamme de températures et notamment lorsqu'on veut s'approcher de la transition vitreuse. Sur la base des résultats obtenus, nous avons étudié les transferts de chaleur et la cristallisation à la surface d'une pièce thermoplastique dans des conditions de mise en forme par injection. Pour cela, le dispositif original et instrumenté « Lagardère » a été développé, permettant *in fine* de calculer explicitement la résistance thermique de contact entre le polymère et l'outillage métallique. De plus, la densité de flux de chaleur mesurée a été comparée avec la solution numérique du problème couplé thermo-cinétique. Un bon accord est globalement observé, démontrant bien

l'existence d'une cristallisation très rapide à la surface de la pièce. L'enthalpie de cristallisation imposée est cependant un peu trop importante et suggère la formation d'une couche de peau de cristallinité pour laquelle l'exothermie de changement de phase est plus faible qu'en volume. Enfin, nous avons présenté une méthodologie d'identification de la cinétique de cristallisation sous pression à partir d'un appareil PvT développé au LTEN. L'estimation est faite à l'aide d'une méthode inverse dont le critère de minimisation est basé sur le volume spécifique apparent mesuré à pression donnée pour différentes vitesses de refroidissement. Les résultats obtenus pour le polypropylène à une pression de 100 MPa ont été validés en les comparant avec ceux de la littérature. Nous disposons ainsi de moyens de caractérisation uniques pour estimer la cinétique de cristallisation des polymères semi-cristallins à la fois sur une grande plage de températures et sous pression.

L'évolution naturelle de ces travaux est de passer à l'étude de la cristallisation en milieu fibreux et donc dans les composites. Le développement de pièces composites thermoplastiques à renfort continu connaît un essor important ces dernières années et s'accompagne dans le même temps d'exigences toujours plus contraignantes en termes de temps de cycle, de complexité de pièce, de propriétés mécaniques... Ainsi ont émergé de nouveaux procédés tels que le RTM-TP (matrice réactive ou basse viscosité). Dans tous les cas, la présence des fibres pose au moins trois grandes problématiques pour lesquelles nous sommes loin d'avoir toutes les réponses, constituant ainsi autant de challenges scientifiques : 1) comment les fibres perturbent-elles la microstructure du thermoplastique semi-cristallin et la cinétique de cristallisation ? L'apparition de zones transcristallines à la surface des fibres et les conditions associées sont au cœur du problème ; 2) Que doit-on améliorer dans les modèles existants pour décrire ces cinétiques ? Peut-on alors continuer à s'appuyer sur des considérations physiques ou bien faut-il inclure formulations empiriques compte tenu de la complexité des phénomènes et/ou de la difficulté des paramètres physiques à identifier ? ; 3) La transcristallinité a-t-elle des conséquences mécaniques significatives sur les propriétés finales de la pièce ? L'intérêt que suscitent actuellement des composites tels que le carbone/PEKK ou bien encore des procédés tels que la fabrication additive devraient contribuer à apporter des éléments de réponse.

Bibliographie

- Adamovsky S., Minakov A., Schick C. (2003). Scanning microcalorimetry at high cooling rate. *Thermochimica Acta*, vol. 403, n° 1, p. 55–63.
- Avrami M. (1939). Kinetics of Phase Change I, General Theory, *Journal of Chemical Physics*, vol. 7, p. 1103-1112.
- Bendada A., Derdouri A., Lamontagne M., Simard Y. (2004). Analysis of thermal contact resistance between polymer and mold in injection molding, *Applied Thermal Engineering*, vol. 24, n° 14–15, p. 2029–2040.
- Boyer S.A.E., Fournier F.E.J., Gandin C.-A., Haudin J.-M. (2014). CRISTAPRESS : an optical cell for *structure development in high pressure crystallization*. *Review of Scientific Instruments*, vol. 85, p. 013906.

- Coccorullo I., Pantani R., Titomanlio G. (2008). Spherulitic nucleation and growth rates in an iPP under continuous shear flow. *Macromolecules*, vol. 41, p. 9214–9223.
- De Santis F., Adamovsky S., Titomanlio G., Schick C. (2007). Isothermal nanocalorimetry of isotactic polypropylene. *Macromolecules*, vol. 40, p. 9026–9031.
- Delaunay D., Le Bot P., Fulchiron R., Luyé J.-F., Regnier G. (2000). Nature of contact between polymer and mold in injection molding. Par I : Influence of a non-perfect thermal contact. *Polymer Engineering and Science*, vol. 40, n° 7, p. 1682-1691.
- Evans U.R. (1945). The laws of expanding circles and spheres in relation to the lateral growth of surface films and the grain-size of metals, *Transactions of Faraday Society*, vol. 41, p. 365-374.
- Forstner R., Peters G.W.M., Meijer H.E.H. (2009). A novel dilatometer for PVT measurements of polymers at high cooling – and shear rates, *International Polymer Processing*, vol. 24, n° 2, p. 114–121.
- 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. *Journal of Macromolecular Science B*, vol. 40, n° 3, p. 297–314.
- Haudin J.-M., Chenot J.-L. (2004). Numerical and physical modeling of polymer crystallization. Part 1 theoretical and numerical analysis, *International Polymer Processing*, vol. 19, p. 264-274.
- Kolb R., Wutz C., Stribeck N., Von Krosigk G., Riekel C. (2001). Investigation of Secondary Crystallization of Polymers by Means of Microbeam X-Ray Scattering. *Polymer*, vol. 42, n° 12, p. 5257-5266.
- Koscher E., Fulchiron R. (2002a). Influence of shear on polypropylene crystallization: morphology development and kinetics. *Polymer*, vol. 43, p. 6931–6942.
- Koscher E. (2002b). *Effets du cisaillement sur la cristallisation du polypropylène : aspects cinétiques et morphologiques*. Thèse en Matériaux polymères et Composites, Université Claude Bernard Lyon 1.
- Le Goff R., Poutot G., Delaunay D., Fulchiron R., Koscher E. (2005). Study and modeling of heat transfer during the solidification of semi-crystalline polymers, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 48, n° 25-26, p. 5417–5430.
- Le Goff R. (2006). *Etude et modélisation des transferts thermiques lors de la solidification de pièces injectées en polymère semi-cristallin chargé de fibres*. Thermique en Thermique Energétique, Université de Nantes.
- Le Louët V., Rousseau B., Le Corre S., Boyard N., Tardif X., Delmas J., Delaunay D. (2017). Directional spectral reflectivity measurements of a carbon fibre reinforced composite up to 450 °C. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 112, p. 882-890.
- Massé H., Arquis É., Delaunay D., Quilliet S., Le Bot P.H. (2004). Heat transfer with mechanically driven thermal contact resistance at the polymer-mold interface in injection molding of polymers, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 47, n° 8–9, p. 2015–2027.

- Mezghani K., Phillips P.J. (1998). The gamma phase of high molecular weight isotactic polypropylène : III. The equilibrium melting point and the phase diagram. *Polymer*, vol. 39, n°16, p. 3735-3744.
- Millischer A., Delaunay D., Jarny Y. (2001). Thermomechanical coupling in BMC injection process : characterization, modelization and experimental validation. *Actes du congrès 3rd Canadian International Conference on Composites*, Montréal, Canada.
- Monasse B. (1995). Nucleation and anisotropic crystalline growth of polyethylene under shear. *Journal of Material Science*, vol. 30, n° 19, p. 5002–5012.
- Nakamura K., Watanabe T., Katayama K., Amano T. (1972). Some aspects of non-isothermal crystallization of polymers. I. Relationship between crystallization temperature, crystallinity, and cooling conditions. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 16, p. 1077-1091.
- Ozawa T. (1971). Kinetics of non-isothermal crystallization. *Polymer*, vol. 12, p. 150-158.
- Pignon B., Tardif X., Lefèvre N., Sobotka V., Boyard N., Delaunay D. (2015a). A new PvT device for high performance thermoplastics: heat transfer analysis and crystallization kinetics identification. *Polymer Testing*, vol. 45, p. 152–160.
- Pignon B. (2015b). *Cristallisation des polymères semi-cristallins en condition thermique extrême*. Thèse en Energétique, Thermique, Combustion, Université de Nantes.
- Pignon B., Tardif X., Lefèvre N., Sobotka V., Boyard N., Delaunay D. (2017). Heat transfer analysis at high cooling rate on the surface of thermoplastic parts. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 106, p. 253-262.
- Poutot G. (2002). *Etude des transferts thermiques lors de la cristallisation d'un polymère semi-cristallin*. Thèse en Thermique Energétique, Université de Nantes.
- Pyda M., Nowak-Pyda E., Heeg J., Huth H., Minakov A., Di Lorenzo M.L., Schick C., Wunderlich B. (2006). Melting and crystallization of Poly(butylene terephthalate) by temperature-modulated and superfast calorimetry. *Journal of Polymer Science part B*, vol. 44, n° 9, p. 1364-1377.
- Rhoades A.M., Williams J.L., Androsch R. (2015). Crystallization kinetics of polyamide 66 at processing relevant cooling conditions and high supercooling. *Thermochimica Acta*, vol. 603, p. 103-109.
- Schick, C. (2009). Differential scanning calorimetry (DSC) of semi-crystalline polymers. *Bioanalytical Chemistry*, vol. 395, p. 1589-1611.
- Schneider W., Köppl A., Berger, J. (1988). Non-isothermal crystallization: Crystallization of polymers. System of rate equations, *International Polymer Processing*, vol. 2, n° 3-4, p. 151-154.
- Tardif X., Pignon B., Boyard N., Schmelzer J.W.P., Sobotka V., Delaunay D., Schick C. (2014). Experimental study of crystallization of PolyEtherEtherKetone (PEEK) over a large temperature range using a nano-calorimeter. *Polymer Testing*, vol. 36, p. 10–19.
- Zhuravlev E., Schick C. (2010). Fast scanning power compensated differential scanning nano-calorimeter : 1. The device. *Thermochimica Acta*, vol. 505, n° 1-2, p. 1–13.