

INFLUENCE DE L'HISTOIRE THERMOMECHANIQUE SUR LA MICROSTRUCTURE ET SUR CERTAINES PROPRIETES DU POLYOXYMETHYLENE INJECTE

A. DIMIAN,¹ G. VILLOUTREIX² et R. BERLOT²

¹Jeager S.A 2, rue Baudin 92303 Levallois Perret, France

²Laboratoires des Matières Plastiques, Conservatoire National des Arts et Métiers, 292 rue Saint-Martin, 75141 Paris Cédex 03, France

(Reçu le 15 juillet 1988; en forme révisé 1 décembre 1988)

Résumé—Les facteurs thermodynamiques intervenant au cours de l'injection conduisent à une structure complexe de polymères cristallins. Cette étude traite des relations entre la microstructure du polyoxyméthylène injecté et certaines propriétés thermomécaniques. Des variations structurales dans l'échantillon par rapport au point d'injection ont été mises en évidence, ce qui conduit à une anisotropie des caractéristiques mécaniques. Ainsi un modèle de déformation en 2 étapes, microfissuration interlamellaire puis rotation-glissement des lamelles, permet d'expliquer l'influence de la microstructure sur le comportement en traction. Par ailleurs, la microstructure apparaît plus dépendante de la température du moule que d'autres paramètres d'injection.

INTRODUCTION

Cette étude a pour but d'analyser l'anisotropie structurale due aux facteurs thermomécaniques de transformation et de définir son incidence sur certaines propriétés d'une plaque injectée en polyoxyméthylène (POM).

Les travaux consacrés à la microstructure des pièces injectées en POM étant peu nombreux [1-3] nous avons tenu compte d'études réalisées sur d'autres polymères semi-cristallins [4] (polyéthylène [5-7], polypropylène [8-13] et polyisobutylène [14]) pour, dans la mesure du possible, orienter et interpréter nos propres travaux.

Les données de littérature s'avèrent en effet difficiles à exploiter, en raison du type de méthode d'analyse utilisée et de l'imprécision sur les paramètres thermomécaniques de mise en œuvre. Ainsi, chaque auteur utilise sa propre géométrie d'empreinte d'injection, empreinte parallélépipédique avec un [1, 5] ou deux points d'injection [8], avec seuil d'injection en nappe [12], ou empreinte pour éprouvettes d'essais de résilience [9, 10, 14], sans toujours préciser les conditions de moulage.

PREPARATION DES ECHANTILLONS

Le polymère utilisé est un POM industriel type DELRIN 507 de masse moléculaire moyenne en nombre 45.000, fabriqué par la Société Du Pont De Nemours.

Les pièces qui ont servi à notre étude ont été injectées d'une part à l'aide d'une presse standard type ANKER A 8, de 250 kN de force de fermeture, et d'autre part, à l'aide d'une presse CODIM DK à commandes par microprocesseur (type module 5), 1000 kN de force de fermeture.

Il s'agit de plaques parallélépipédiques de $40 \times 130 \times 1,5$ mm et d'éprouvettes de traction normalisées (ISO) de 1,5 et 3,6 mm d'épaisseur.

Les paramètres de mise en œuvre ont été définis au départ en respectant le diagramme thermodynamique Pression Volume Température (PVT) pour l'ensemble des moulages.

Par ailleurs, les barreaux parallélépipédiques ont été injectés tantôt totalement, tantôt partiellement (échantillon

"incomplet") pour étudier l'effet de la pression et de l'écoulement de la matière sur la microstructure.

TECHNIQUES D'ANALYSE

Quatre méthodes d'investigations ont été retenues, il s'agit:

- de l'analyse enthalpique différentielle,
- de la microscopie optique et électronique à balayage,
- de l'analyse spectrophotométrique par dichroïsme infrarouge,
- et de l'étude dynamométrique traction-allongement.

Ce choix a permis d'étudier plus particulièrement sur une plaque injectée la morphologie, l'orientation des chaînes et le taux de cristallinité. La position et les dimensions des échantillons qui ont servi dans cette étude pour mettre en évidence l'anisotropie sont définies Fig. 1.

Ainsi l'échantillon 2 (Fig. 1), coupé dans toute l'épaisseur de la plaque (axe oz), est ensuite découpé en films minces parallèles à la surface et présentant des épaisseurs d'environ 40 μ m.

L'anisotropie de la plaque a été étudiée en traction sur des éprouvettes normalisées de type H3, découpées par fraisage.

Parallèlement une étude de microstructure sur barres et éprouvettes de type ISO d'une part, et des essais de traction sur éprouvettes ISO d'autre part, ont servi à mettre en évidence l'influence des paramètres thermomécaniques d'injection (indiqués en regard sur les figures) sur les propriétés mécaniques.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Etude de l'anisotropie dans une plaque injectée

Etude Morphologique par microscopie optique. Les observations morphologiques permettent de délimiter

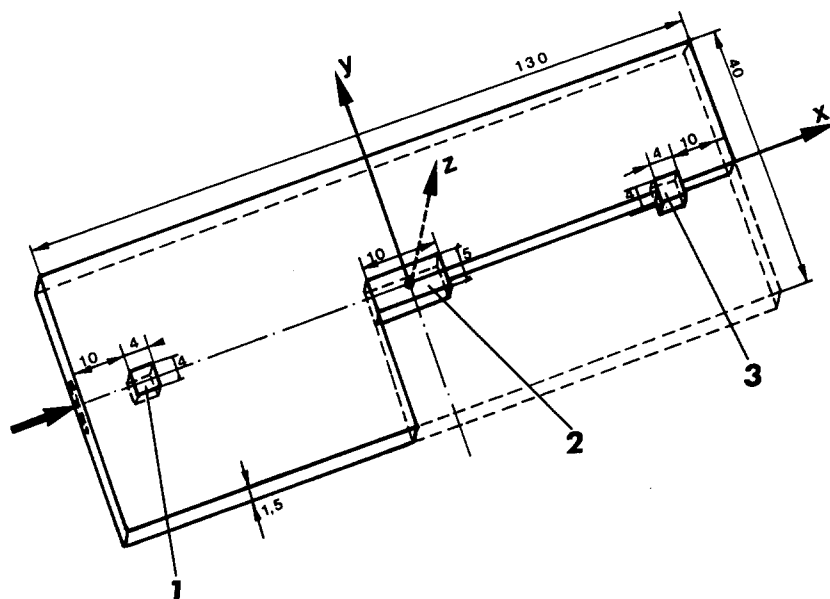


Fig. 1. Position des échantillons découpés dans la plaque P injectée en Delrin 507 pour l'étude de l'anisotropie. Conditions d'injection pour la plaque P: $T_M = 80^\circ\text{C}$ (température du moule); $T_I = 200^\circ\text{C}$ (température d'injection, mesurée au niveau de la dernière zone de chauffage); $P_I = 750$ bars (pression d'injection); $P_m = 550$ bars (pression de maintien); $t_m = 15$ sec (temps de maintien). $V_I = 0,2$ m/sec (vitesse d'injection-valeur approximative).

quatre zones principales (A, B, C, D) dans l'épaisseur d'une plaque injectée (Fig. 2).

La zone A cristalline non-sphérolitique présente de rares noyaux de germination vers la surface du moule. L'épaisseur de cette zone passe par un minimum de $100\ \mu\text{m}$ situés vers le centre de la plaque (Fig. 3). La zone B lamellaire comporte des lamelles parallèles à la direction d'injection. C'est une zone de cisaillement entre le polymère déjà figé et le polymère visqueux encore à l'état fondu. Cette morphologie est comparable à celle observée par Garber et Clark pour des films minces en polyoxyméthylène extrudé [15]; ces auteurs assimilent la structure lamellaire "row nucleated" ainsi obtenue aux cristaux "shish-kebab" obtenus à partir d'un polyéthylène en solution. Les zones A et B non-sphérolitiques seront dans la suite appelées zones périphériques ou "peau de la pièce". La zone C contient des sphérolites asymétriques dans le sens transversal du gradient de température et aplatis perpendiculairement au sens de l'écoulement. La zone D est essentiellement formée de sphérolites non-applatis asymétriques dans le sens du gradient thermique. Ces sphérolites deviennent progressivement symétriques vers le centre. Les zones C et D sphérolitiques constituent le "cœur" de la pièce. La taille des sphérolites augmente vers l'intérieur de la pièce en raison du refroidissement plus lent à ce niveau, ce qui favorise la croissance.

La taille des sphérolites s'accroît dans le sens de l'injection de la plaque. On peut estimer que le diamètre des organisations cristallines se situe entre $50\ \mu\text{m}$ (au niveau du seuil) et $130\ \mu\text{m}$ (à l'extrémité de la plaque) pour la zone D, et entre 30 et $50\ \mu\text{m}$ pour la zone C (sphérolites aplatis).

L'épaisseur des zones morphologiques et les dimensions des organisations cristallines d'une plaque en POM variant selon leur position par rapport au seuil

d'injection (à cause du gradient thermique et de la vitesse d'écoulement) nous émettons l'hypothèse de l'existence de 3 régions particulières:

- la première se situe près du seuil d'injection; elle correspond à une plus importante sollicitation en température et pression ce qui donne naissance à une structure plus fine;

- la seconde région est localisée au centre de la plaque là où l'écoulement se développe à vitesse quasi constante avec un front de matière d'aspect parabolique relativement régulier;

- la troisième correspond à l'extrémité de la plaque, et est caractéristique de la fin du remplissage, région où la vitesse d'écoulement diminue sensiblement pour s'annuler.

L'hypothèse de l'existence de 3 régions repose sur des considérations morphologiques. Ainsi Harry [16] et White [17] ont utilisé la même hypothèse pour simuler le remplissage par injection d'une pièce parallélépipédique.

Le passage entre ces régions se fait d'une manière continue et leurs frontières sont parfois difficiles à discerner.

Formation des sphérolites aplatis. Pour expliquer la formation des sphérolites aplatis, deux hypothèses peuvent être envisagées:

- (a) l'applatissage est dû à l'effet de la pression,
- (b) l'applatissage est lié au phénomène d'orientation dû à l'écoulement "en fontaine" pendant le remplissage du moule. Cet écoulement provoque l'apparition de forces de cisaillement dirigées vers les parois de la pièce [18], perpendiculairement à la direction d'avancement de la matière.

L'examen de la morphologie de barreaux remplis partiellement montre la même structure "peau-

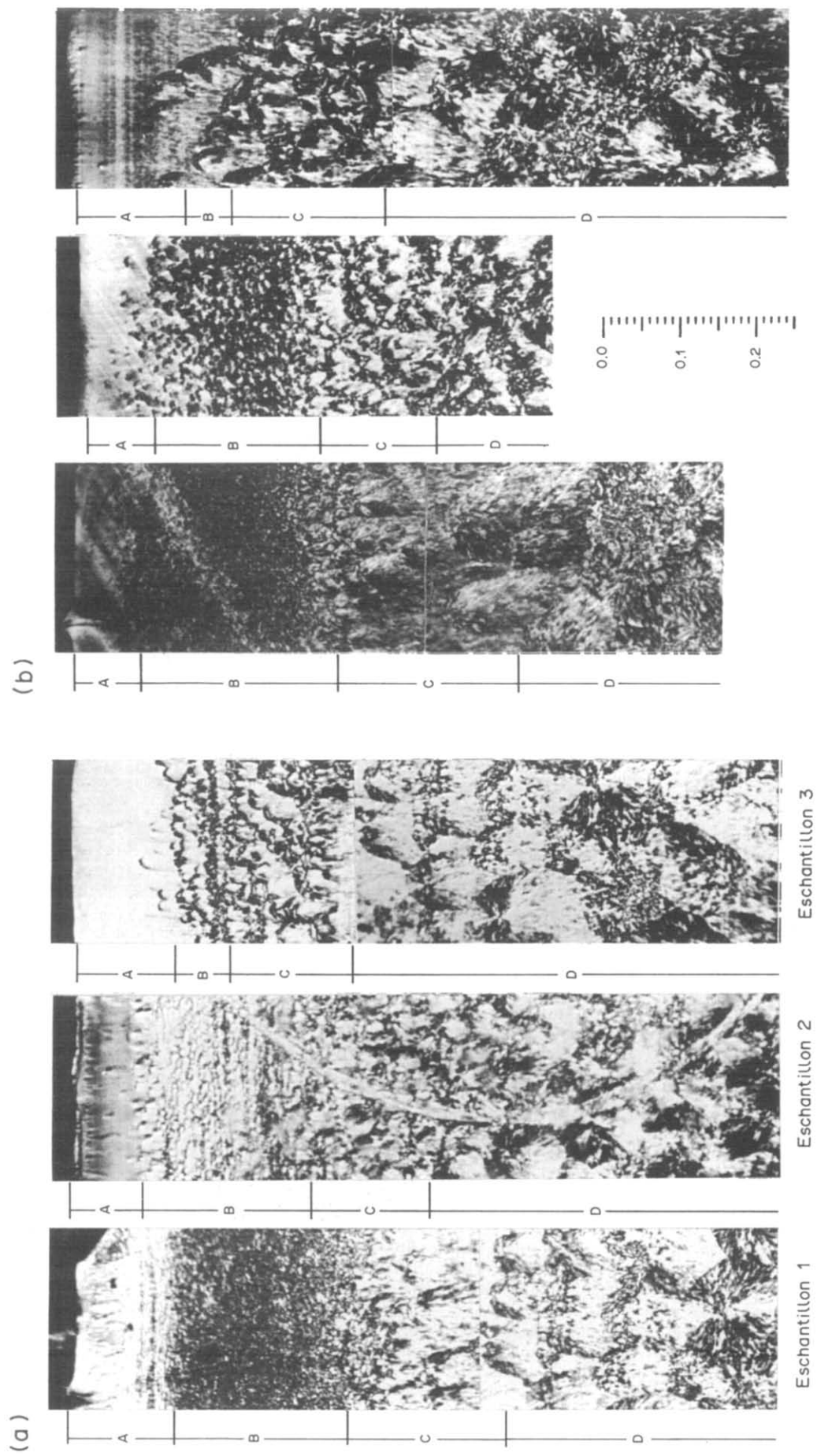


Fig. 2. Morphologie d'une plaque injectée en Delrin 507 observée en microscopie optique. Sections parallèles à la direction d'injection ox (plan xoz) pour les échantillons 1-3.

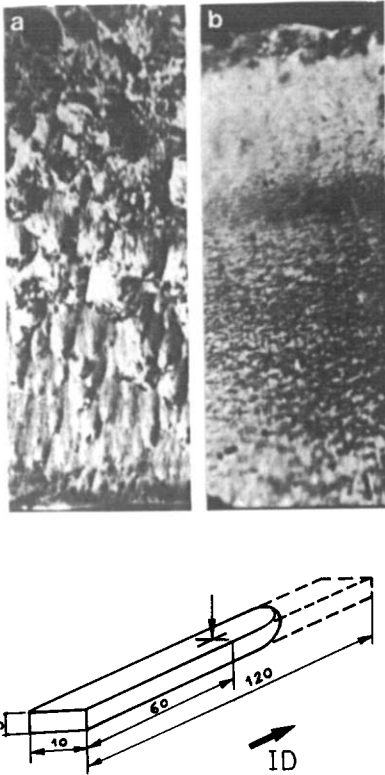


Fig. 3. Mise en évidence de l'apparition des sphérolites aplatis pendant le remplissage (microcoupes sur des barreaux partiellement remplis/observation en microscopie optique). $T_M = 80^\circ\text{C}$; $V_i = 0,2 \text{ m/sec}$; $T_i = 210^\circ\text{C}$. (a) Section perpendiculaire sur la direction d'injection. (b) Section parallèle à la direction d'injection.

coeur" avec des sphérolites plus développés dans une section perpendiculaire à la direction d'injection, par rapport à ceux observés dans une section parallèle (Fig. 3). Cela confirme l'incidence de la phase de remplissage sur la formation des sphérolites aplatis.

Orientation par dichroïsme infrarouge. L'évolution du rapport dichroïque D dans l'épaisseur de l'échantillon 2 (Fig. 1) découpé au centre d'une plaque injectée montre pour la zone A une orientation préférentielle des chaînes dans un plan perpendiculaire à la direction d'injection (Fig. 4).

Cette orientation correspond à la formation des lamelles lors du refroidissement rapide de la matière en contact avec le moule.

La présence de chaînes perpendiculaires à la direction d'injection est à rapprocher du modèle de Clark [1].

De même, la zone B où se manifeste un fort cisaillement lors de l'écoulement contient des chaînes perpendiculaires à la direction d'injection.

Enfin la zone C, formée des sphérolites asymétriques aplatis et la zone D, constituée de sphérolites non aplatis, présentent une faible orientation dans la direction d'injection.

Taux de cristallinité par analyse enthalpique différentielle. Le taux de cristallinité variable dans l'épaisseur de l'échantillon croît de 73 à 80% entre la surface et le centre de la plaque. Parallèlement on observe que la température de fusion évolue dans

l'épaisseur suivant les dimensions des lamelles cristallines [15]. Ainsi un prélèvement effectué au voisinage de la surface présente un point de fusion légèrement inférieur (lamelles de petites tailles).

Variation des caractéristiques en traction. Les éprouvettes de type H3 ont été découpées dans des plaques injectées (voir conditions d'injection Fig. 1) selon les positions définies par le Tableau 1.

Les essais de traction effectués sur les éprouvettes découpées parallèlement à la direction d'injection le long de l'axe de la plaque défini par les régions 1-3, montrent que la contrainte au seuil d'écoulement est plus basse et que l'allongement à la rupture est plus élevé pour les échantillons provenant de la région 2 (Fig. 5a, b).

Les essais effectués sur des éprouvettes prélevées dans le sens perpendiculaire à la direction d'injection mettant au contraire en évidence une structure rigide et cassante dans la région 2 de la plaque (contrainte à la rupture élevée, allongement faible).

La région 1 près du seuil d'injection présente les caractéristiques mécaniques les plus faibles. La région 3 située à l'extrémité de la plaque présente la plus faible anisotropie par rapport à la direction de traction.

Mécanisme de déformation

L'examen en microscopie électronique à balayage de la déformation des sphérolites nous a permis d'observer l'apparition de fissures interlamellaires à de très faibles déformations (Fig. 6) suivie par le début de rotation des lamelles vers une direction parallèle à la force de traction (la coupe a été réalisée au centre d'une éprouvette ISO, après relâchement de l'effort de traction et perpendiculairement au sens d'écoulement).

Ce mécanisme de déformation initiale en deux étapes est complété par l'étirement et le glissement des lamelles toujours parallèlement à la force de traction. Cet étirement ("déchirure" des lamelles) se manifeste plus particulièrement pour des températures supérieures à 80°C .

De plus, nous avons pu vérifier que le comportement d'une plaque injectée est la résultante du comportement spécifique de chaque zone (cf. Tableau 1):

Au milieu de la plaque injectée (région 2), il existe une zone B de fort cisaillement qui favorise la déformation parallèlement à la direction d'injection. Cette structure s'avère rigide et cassante pour une sollicitation perpendiculaire à la direction d'injection (allongement à la rupture plus faible).











La région zone 3 qui correspond à la fin du remplissage présente une certaine isotropie pour les directions parallèles et perpendiculaires à l'injection.

Ce mécanisme est applicable à l'interprétation des résultats obtenus à partir des éprouvettes ISO d'épaisseurs différentes (1,2 et 3,6 mm). L'éprouvette plus épaisse présente un coeur sphérolitique plus développé et en conséquence une zone lamellaire relativement moins importante. L'allongement à la rupture est plus faible que dans le cas d'une éprouvette fine. On met ainsi en évidence l'importance relative des épaisseurs peau-coeur.

Influence de la température (T_M) du moule

Nous avons injecté des plaques de 1,5 mm

Tableau 1. Evolution des caractéristiques en traction en fonction de la position des éprouvettes dans la plaque P (éprouvettes H3 1-10)

Eprouvette numéro	Position dans la plaque	σ_s (MPa)	ϵ_s (%)	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)
1	→  centre // ID	41,1 (0,54)	19,2 (0,7)	40,4 (1,8)	444,7 (3,7)
2	→  centre 45 ID	53,13 (0,62)	11,3 (0,6)	41,15 (1,5)	70 (2,5)
3	→  centre ⊥ ID	51,20 (0,57)	13,0 (0,6)	43,89 (1,6)	30,2 (2,0)
4	→  centre coté // ID	39,91 (0,70)	20,2 (0,8)	36,55 (1,5)	320,8 (1,9)
5	→  // ID	44,69 (0,69)	15,4 (0,9)	39,02 (1,8)	70,3 (2,7)
6	→  côté // ID	42,80 (0,50)	18,3 (0,6)	36,80 (1,7)	122,7 (2,1)
7	→  seuil // ID	45,60 (0,66)	12,1 (0,7)	40,22 (1,8)	70,3 (3,0)
8	→  seuil coté // ID	47,10 (0,94)	20,1 (0,7)	42,10 (1,3)	60,1 (2,5)
9	→  ⊥ ID	44,90 (0,72)	14,0 (0,7)	39,5 (1,3)	47,2 (2,5)
10	→  seuil ⊥ ID	42,60 (0,79)	10,3 (0,6)	37,2 (1,7)	40,3 (2,1)

Conditions de traction: température $T = 80^\circ \text{C}$; vitesse de traction $5 \text{ mm} \times \text{mn}^{-1}$; distance entre les repères $L_0 = 15 \text{ mm}$.

Notations: σ_s (MPa): contrainte au seuil d'écoulement; σ_r (MPa): contrainte à la rupture; ϵ_s (%): allongement au seuil; ϵ_r (%): allongement à la rupture.

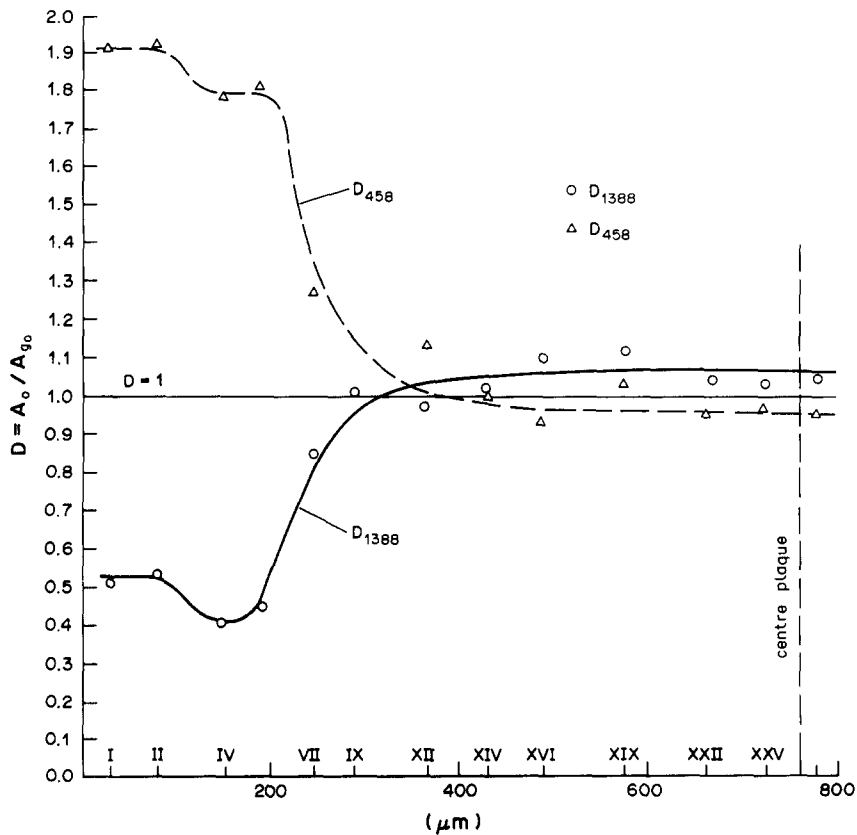


Fig. 4. Evolution du rapport dichroïque D au centre de la plaque P en Delrin 507. I à XXV références des films découpés en avançant vers l'intérieur de la plaque.

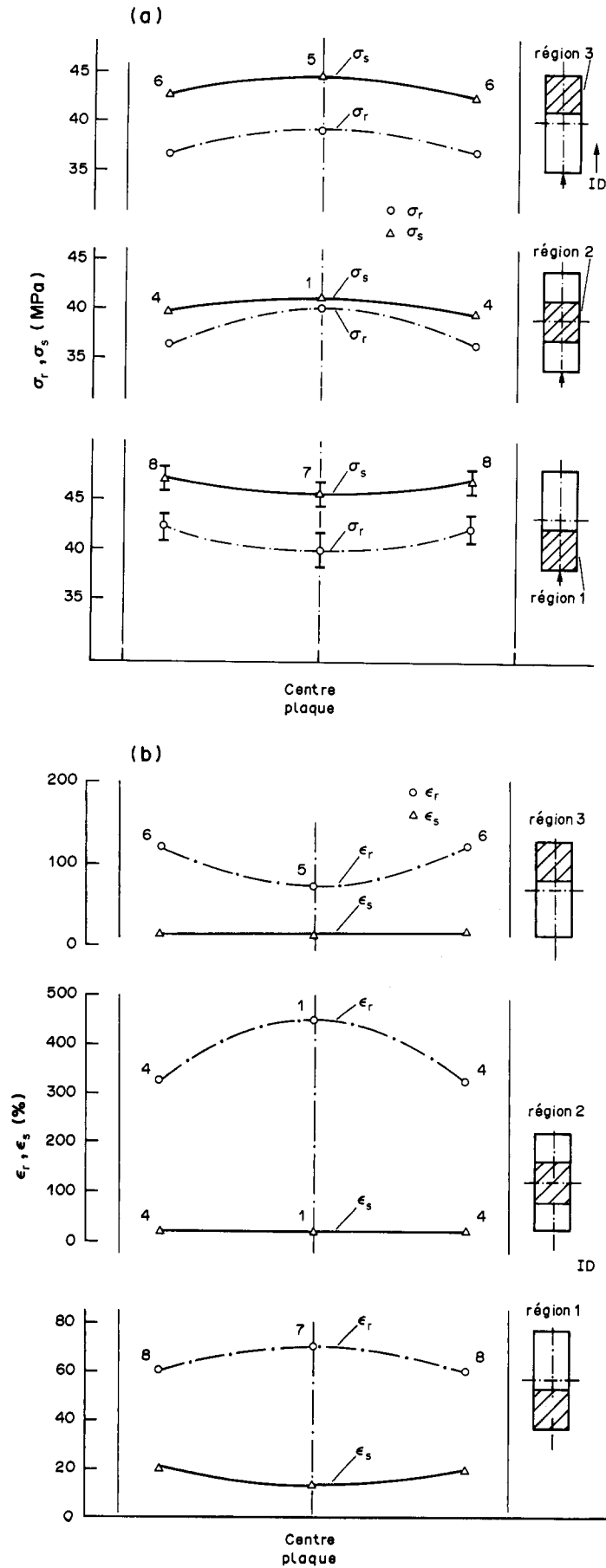


Fig. 5. (a) Variation de la contrainte au seuil d'écoulement (σ_s) et la contrainte à la rupture (σ_r) le long de la plaque P, dans une direction parallèle à la direction d'injection et (b) *idem* pour l'allongement au seuil ϵ_s et l'allongement à la rupture ϵ_r .

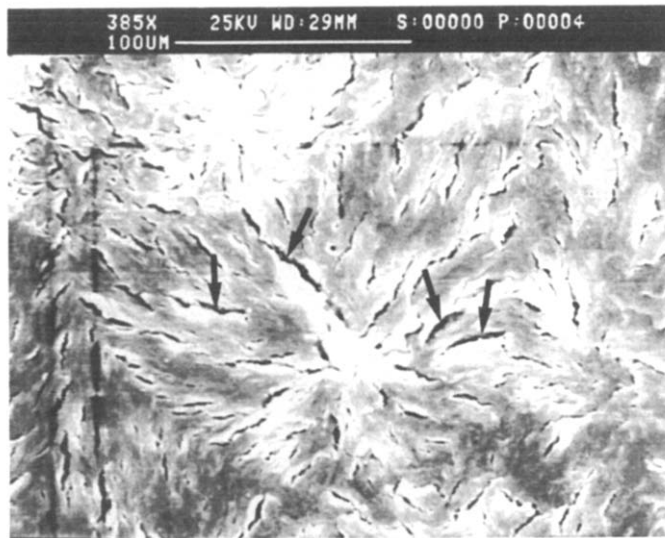


Fig. 6. Aspect MEB d'une éprouvette ISO de 3,6 mm d'épaisseur en Delrin 507 pour un allongement en traction $\epsilon = 3,6\%$ (qui correspond à un allongement réel après relâchement de l'effort $\epsilon^* = 3,2\%$).

d'épaisseur pour 2 températures de moule: 80° et 120°C et ainsi mis en évidence la diminution à la fois de l'épaisseur de peau et de la taille des sphérolites à coeur lorsque T_m augmente (Fig. 7a, b).

La présence de sphérolites de plus grande taille à 80° peut être liée à la cinétique de cristallisation qui dans le cas du POM atteint une vitesse maximale de croissance vers 80°C .

La taux de cristallinité croît avec la température du moule et dépend de la vitesse de refroidissement locale de la pièce injectée. Ainsi, sur le Tableau 2, on

remarque que pour $T_m = 120^\circ\text{C}$ le taux de cristallinité est le plus fort et qu'il passe par un maximum au centre de la plaque.

L'influence de la température du moule sur le comportement en traction par rapport à la direction de déformation dans des plaques injectées à deux températures du moule différentes est présentée sur la Fig. 8. On remarque que l'augmentation de T_m conduit à une augmentation de la contrainte et de l'allongement à la rupture, quelle que soit la direction de l'effort. Cette variation est liée aux taux de

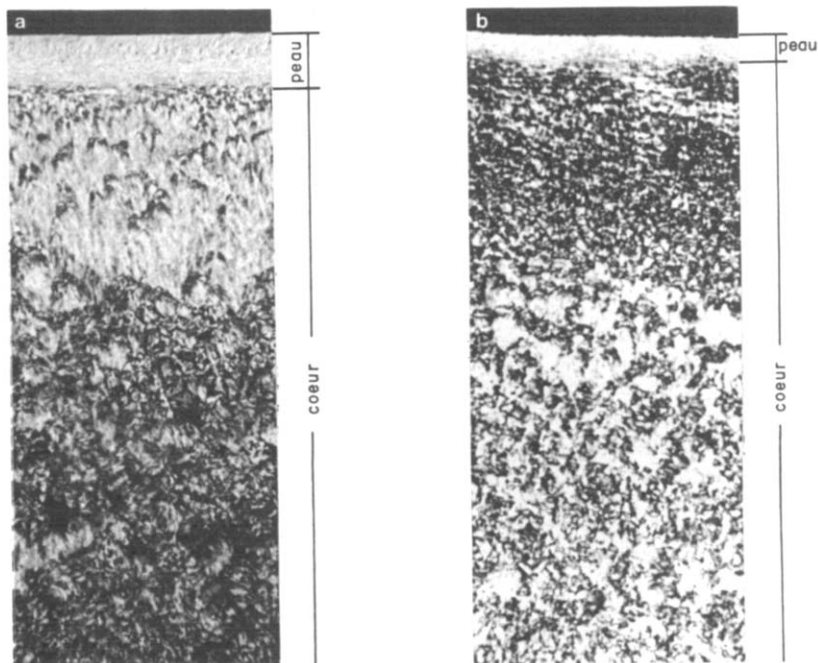


Fig. 7. Variation des zones morphologiques avec la température du moule dans des plaques injectées—sections parallèles à la direction d'injection (visualisées en microscopie optique). Paramètres d'injection: (a) $T_m = 80^\circ\text{C}$; (b) $T_m = 120^\circ\text{C}$. $P_i = 1200$ bars; $P_M = 800$ bars; $V_i = 45$ mm/sec; $t_M = 25$ sec; $T_i = 215^\circ\text{C}$ pour (a) et $T_i = 195^\circ\text{C}$ pour (b).

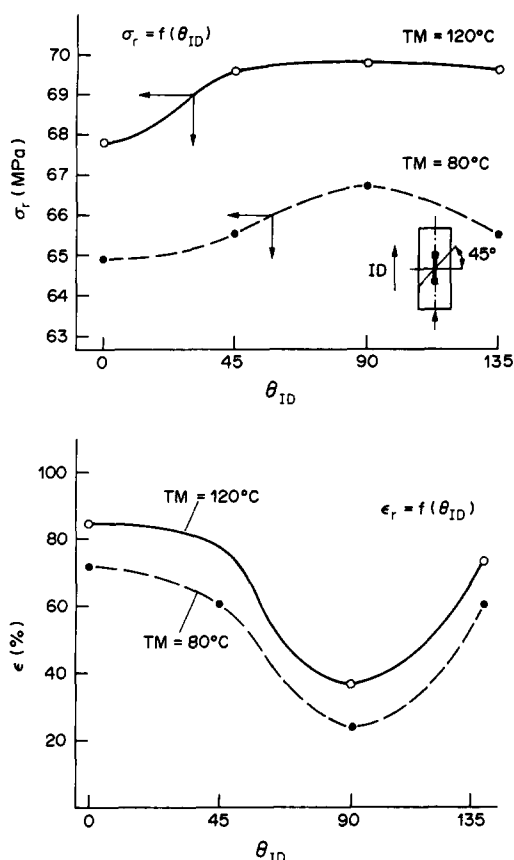


Fig. 8. Variation des caractéristiques en traction en fonction de T_M à des angles θ_{ID} variables entre la direction de déformation et la direction d'injection (échantillons H3 usinés au centre des plaques injectées).

cristallinité plus élevée et aux zones sphérolitiques plus développées.

Influence de la pression

L'augmentation de la pression d'injection P_I dans un rapport constant avec la pression de maintien P_M (P_M/P_I comprise entre 0,65 et 0,70) conduit à une faible diminution de la contrainte à la rupture et à une augmentation de l'allongement à la rupture, la compacité du polymère étant améliorée (Fig. 9).

La microstructure peau-coeur observée en microscopie optique n'est pas modifiée dans les conditions de l'expérience.

Influence du temps de maintien en pression

L'accroissement du temps de maintien en pression t_m conduit à l'augmentation de la contrainte et de l'allongement à la rupture, jusqu'à un palier, fonction de l'épaisseur des pièces (Figs 10 et 11).

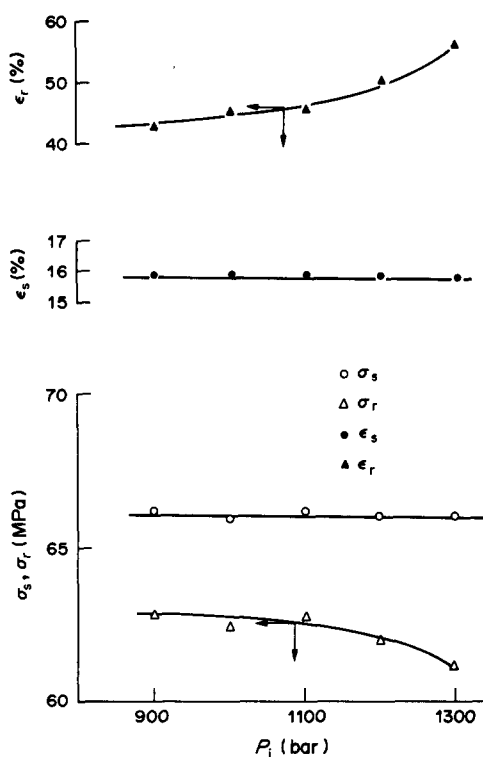


Fig. 9. Influence de la pression d'injection P_I sur les caractéristiques en traction (échantillons ISO 1,5 mm en Delrin 507).

Ainsi, ce palier se situe à t_m de l'ordre de 17 sec pour une pièce de 1,5 mm d'épaisseur et de 27 sec pour une pièce de 3,6 mm.

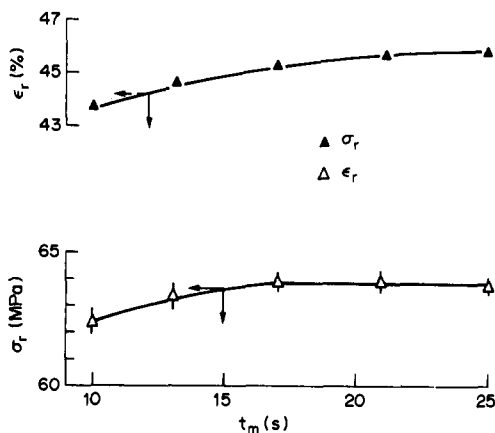


Fig. 10. Influence du temps de maintien en pression t_m sur les caractéristiques en traction (échantillons type ISO 1,5 mm d'épaisseur en Delrin 507).

Tableau 2. Taux de cristallinité global pour $T_M = 120^\circ\text{C}$ et $T_M = 80^\circ\text{C}$ (analyse DSC, $\Delta T = 40^\circ\text{C/mn}$)

Référence plaque	Taux de cristallinité global (%)		
	1 (Près du seuil)	2 (Centre)	3 (Fin d'injection)
A ($T_M = 120^\circ\text{C}$)	79,0	91,7	79,9
B ($T_M = 80^\circ\text{C}$)	74,7	76,4	74,4

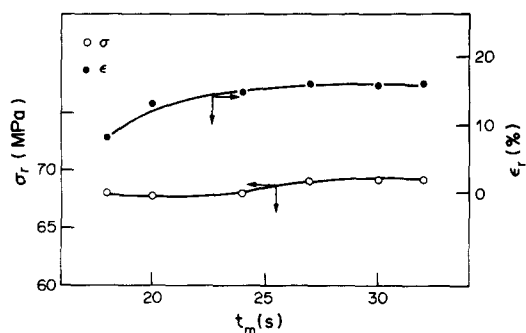


Fig. 11. Influence du temps de maintien en pression t_m sur les caractéristiques en traction (échantillons type ISO de 3,6 mm d'épaisseur en Delrin 507).

Influence de la vitesse d'injection

L'accroissement de la vitesse d'injection V_i conduit à une distribution plus large de la taille des sphérolites au coeur des pièces, sans modifier sensiblement, ni l'épaisseur des différentes zones morphologiques, ni les caractéristiques en traction dans la gamme des paramètres étudiés.

Pour des vitesses d'injection plus grandes $V_i > 40$ cm/sec on remarque une faible augmentation de l'allongement à la rupture; les autres caractéristiques en traction sont invariables.

CONCLUSION

Les paramètres thermodynamiques et mécaniques de l'injection influencent directement l'état structural d'un polymère semi-cristallin comme le POM. Ainsi nous avons pu mettre en évidence une microstructure peau-coeur complexe, variable le long d'une pièce injectée compte tenu de l'écoulement de la matière. Cette variation a été associée à l'anisotropie des caractéristiques en traction au sein d'une même pièce.

Le mécanisme de déformation en traction du coeur sphérolitique des échantillons en POM fait apparaître dans un premier temps une microfissuration interlamellaire qui confère une certaine mobilité aux lamelles, puis une rotation et un glissement de celles-ci. Dans une pièce injectée, l'existence d'une zone de fort cisaillement facilite la déformation dans

le cas d'un effort parallèle à la direction d'injection et conduit à un comportement rigide et cassant dans le cas d'une sollicitation en traction perpendiculairement à la direction d'injection.

La température du moule intervient aussi bien sur le rapport entre les épaisseurs de la peau et du coeur que sur le taux de cristallinité ou la taille des organisations supramoléculaires, les propriétés mécaniques sont ici une résultante de ces variations.

Dans la gamme relativement étroite des paramètres de nos essais, la pression d'injection, le temps de maintien en pression et la vitesse d'injection ne conduisent qu'à de faibles variations des caractéristiques mécaniques sans modifications sensibles de la microstructure.

Remerciement—Les auteurs remercient la Société Du Pont De Nemours (Monsieur Charlanes).

BIBLIOGRAPHIE

1. E. S. Clark. *SPE Journal* **23**, 46 (1967).
2. E. S. Clark. *Appl. Polym. Symp.* **24**, 45 (1973).
3. A. Dimian. Thèse de doctorat, CNAM, Paris, (1986).
4. A. Dimian, G. Villoutreix et R. Berlot. *Eur. Polym. J.* **3**, 215 (1988).
5. V. Tna et M. Kamal. *J. appl. Polym. Sci.* **22**, 2341, (1978).
6. F. Moy et M. Kamal. *Polym. Engng Sci.* **20**, No. 14, 957 (1980).
7. J. Krebs. *Kunststoffe* **60**, 185 (1970).
8. M. Jujiyama et K. Azuma. *J. appl. Polym. Sci.* **23**, 2807 (1979).
9. D. R. Fitchmun et Z. Mencik. *J. Polym. Sci.; Polym. Phys. Edn* **11**, 951 (1973).
10. M. R. Kantz, H. D. Newman et F. M. Stigale. *J. appl. Polym. Sci.* **16**, 1249 (1972).
11. R. M. Ogorkiewicz. *Wiedmann, Plast. Polym.* 337 (déc. 1971).
12. M. Fujiyama et H. Awaya. *J. appl. Polym. Sci.* **21**, 3291 (1977).
13. P. Geil. *Polymer Single Crystals*. Interscience, New York (1963).
14. M. Guo et J. Bowman. *J. appl. Polym. Sci.* **28**, 2341 (1983).
15. E. S. Clark et C. A. Garber. *J. Macromolec. Sci.* **B4**, 3, 499 (1970).
16. D. H. Harry et R. G. Parrott. *Polym. Engng Sci.* **10**, 209 (1970).
17. J. White et D. Henry. *Polym. Engng Sci.* **15**, 212, (1975).
18. P. Avenas. *J. Phys.* **39** (1978).

Abstract—Thermodynamic factors acting during injection moulding lead to complex crystalline polymer microstructure. This study deals with injected polyoxymethylene microstructure and some thermo-mechanical properties. Microstructural variations are observed throughout injection flow, and lead to anisotropic mechanical properties. A two step strain model, with interlamellar microfractures followed by rotation and sliding of lamellae, is proposed to explain the influence of microstructure on stress/strain polymer behaviour. Furthermore, microstructure seems to be more dependent on mould temperature than on other injection parameters.