

N° d'ordre:

# HABILITATION A DIRIGER LES RECHERCHES

présentée à

**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE**

par

**Dr Eric LAFRANCHE**

Docteur-Ingénieur de l'Université des Sciences et Technologies de Lille

**Injection de polymères renforcés : Relations mise en œuvre/structure/ propriétés**

Soutenance prévue le 16 Décembre 2008 devant le jury:

Président:	Prof. Roland SEGELA	Université de Lille1
Rapporteurs:	Prof. Gilbert VILLOUTREIX	CNAM de Paris
	Prof. Anne BERGERET	Ecole des Mines d'Alès
	Prof. Christian GONDARD	ISPA Alençon
Examineurs:	Prof. Patricia KRAWCZAK	Ecole des Mines de Douai
	Dr. Pierre GERARD	ARKEMA

Laboratoire :

Département Technologie des Polymères et Composites & Ingénierie Mécanique de l'Ecole des Mines de Douai

# TABLE DES MATIERES

<b>TABLE DES MATIERES</b>	<b>1</b>
<b>I . PRESENTATION DU CANDIDAT</b>	<b>3</b>
<b>I.1 Informations personnelles</b>	<b>5</b>
<b>I.2 Formation et diplômes</b>	<b>5</b>
<b>I.3 Parcours professionnel</b>	<b>6</b>
<b>I.4 Formation continue et langues</b>	<b>6</b>
<b>I.5 Activités d'enseignement</b>	<b>6</b>
I.5.1 Enseignements en formation initiale et continue diplômante d'ingénieurs	6
I.5.2 Enseignements en formation continue diplômante par alternance d'ingénieurs	7
I.5.3 Enseignements de formation professionnelle qualifiante aux entreprises	7
I.5.4 Encadrement de travaux d'étudiants	8
I.5.5 Participation au concours de recrutement d'élèves-ingénieurs	9
<b>I.6 Activités de recherche</b>	<b>9</b>
I.6.1 Travaux de recherche (synthèse)	9
I.6.1.1 Diplôme d'ingénieur	9
I.6.1.2 Diplôme d'Etudes Approfondies	10
I.6.1.3 Thèse de doctorat	10
I.6.1.4 Enseignant-chercheur	11
I.6.2 Encadrements de travaux de recherche	12
I.6.2.1 Encadrement direct de thèses de doctorat	12
I.6.2.2 Encadrement de Post-Doctorants et Ingénieurs de Recherche	12
I.6.2.3 Encadrement de masters (DEA, M2R, master européen)	13
I.6.2.4 Encadrement de projets de Recherche d'Etudiants des Mines de Douai	13
I.6.2.5 Encadrement de stages de Recherche d'Etudiants externes aux Mines de Douai	14
I.6.2.6 Participation à des jurys	14
I.6.3 Publications et communications	14
I.6.3.1 Brevets	14
I.6.3.2 Enveloppe Soleau	15
I.6.3.3 Articles dans revues avec comité de lecture	15
I.6.3.4 Articles dans revues sans comité de lecture	15
I.6.3.5 Communications dans colloques internationaux avec comités de sélection et actes	16
I.6.3.6 Communications dans colloques nationaux avec comités de sélection et actes	16
I.6.3.7 Autres communications	17
I.6.3.8 Participations à comités scientifiques et d'organisation	17
I.6.4 Collaborations académiques	18
I.6.5 Collaborations industrielles	18
<b>II . PRESENTATION DES TRAVAUX DE RECHERCHE</b>	<b>19</b>
<b>II.1 Contexte général et positionnement des activités de recherche</b>	<b>21</b>
II.1.1 Contexte technico-économique	21
II.1.2 Positionnement des activités de recherche	23
<b>II.2 Injection des compounds thermodurcissables à fibres coupées</b>	<b>24</b>
II.2.1 Etat de l'art sur le moulage par injection des compounds BMC	24
II.2.2 Relations structure/procédé/propriétés des pièces injectées en BMC	27
II.2.3 Contrôle adaptatif du procédé d'injection des compounds BMC et CIC	34
II.2.3.1 Bases scientifiques du concept de régulation adaptative	34
II.2.3.2 Mise en œuvre et validation d'un nouveau système de régulation adaptative	36
<b>II.3 Injection des thermoplastiques techniques renforcés de fibres coupées longues</b>	<b>38</b>
II.3.1 Etat de l'art sur le moulage par injection des thermoplastiques GFL	38
II.3.2 Optimisation du moulage par injection des GFL	41

II.3.3 Analyse structurale des composites GFL moulés par injection	43
II.3.4 Elaboration d'un guide de conception de pièces injectées en GFL	46
II.3.5 Amélioration des performances mécaniques des GFL par co-moulage sur tissus	47
II.3.6 Optimisation des formulations des GFL	47
II.3.7 Elaboration de modèles prévisionnels des propriétés en flexion des GFL	51
<b>II.4 Injection de thermoplastiques transparents nanostructurés</b>	<b>57</b>
II.4.1 Etat de l'art sur les copolymères nanostructurés	57
II.4.2 Amélioration des propriétés mécaniques des polycarbonates par des copolymères triblocs nanostructurés	59
II.4.2.1 Renforcement par les co-polymères blocs	60
II.4.2.2 Renforcement par les co-polymères blocs en présence d'un polymère fluidifiant	61
II.4.2.3 Influence des conditions de transformation par injection	63
<b>II.5 Bilan</b>	<b>64</b>
<b>II.6 Perspectives de recherche</b>	<b>67</b>
<b>II.7 Bibliographie</b>	<b>69</b>
<b>III ANNEXES : RECUEIL DE PUBLICATIONS</b>	<b>71</b>

## **I. PRESENTATION DU CANDIDAT**



## I.1 Informations personnelles

- Etat civil :** Eric LAFRANCHE  
Né le 20 décembre 1960 à Hénin-Liétard (Pas de Calais)  
Nationalité Française
- Adresse personnelle :** 14 rue de Paris, 59130 Lambersart
- Adresse professionnelle :** Ecole des Mines de Douai  
941 rue Charles Bourseul, BP 10838, 59508 Douai cedex  
Tél – 03 27 71 21 74 ; Fax – 03 27 71 29 81  
e-mail : [lafranche@ensm-douai.fr](mailto:lafranche@ensm-douai.fr)
- Situation actuelle :** Ingénieur ARMINES (Association pour la Recherche et le Développement des Méthodes et Processus Industriels, Structure de Recherche Contractuelle adossée aux Ecoles des Mines, au statut d'association selon la loi de 1901)

## I.2 Formation et diplômes

- Décembre 1996 **Doctorat** de l'Université des Sciences et Technologies de Lille en Chimie Organique et Macromoléculaire, sur le thème : « Influence du couplage des orientations et des contraintes internes sur la stabilité dimensionnelle des pièces injectées ». Mention Très Honorable.
- Septembre 1993 **Diplôme d'Etudes Approfondies** de l'Université des Sciences et Technologies de Lille en Chimie Organique et Macromoléculaire, Option Physique des Polymères, sur le thème : « Etude de la fonction de transfert de pression hydraulique/pression polymère en sortie de presse dans le cas du moulage par injection ».
- Novembre 1991 **Ingénieur du Conservatoire National des Arts et Métiers** de Lille dans la spécialité Production et Transformation des Matières Plastiques. Mémoire réalisé au Département de Technologie des Polymères et Composites de l'Ecole des Mines de Douai sur le thème : « Etude et conception d'un appareil de mesure de la réactivité des résines polyesters SMC et BMC (Sheet & Bulk Moulding Compounds) ».
- Juillet 1988 **Diplôme Universitaire d'Anglais** premier niveau de l'Université des Sciences et Technologies de Lille.
- Juin 1980 **Brevet de Technicien Supérieur** en Transformation des Matières Plastiques - Lycée Polyvalent d'Haubourdin.
- Juin 1978 **Brevet de Technicien** en Transformation des Matières Plastiques - Lycée Polyvalent d'Haubourdin.
- Juin 1978 **Certificat d'Aptitude Professionnel** en Transformation des Matières Plastiques - Lycée Polyvalent d'Haubourdin.

## I.3 Parcours professionnel

Mai 1992 / ..... **ARMINES - Ecole des Mines de Douai**, 941 rue Charles Bourseul, BP 10838, 59508 Douai Cédex

**Enseignant-Chercheur** au Département Technologie des Polymères et Composites et Ingénierie Mécanique. Chef de projet « injection » et responsable de la cellule « Analyse/Caractérisation » : Prospection et suivi des contrats industriels, encadrement de chercheurs.

Thèmes de recherche développés : Injection de polymères renforcés ou hétérophasés (compounds thermodurcissables BMC, thermoplastiques à fibres coupées LFT, copolymères nanostructurés, nanocomposites, alvéolaires) - Relations mise en œuvre / structure / propriétés (thermomécaniques, dimensionnelles, d'aspect).

Juillet 1982 / Mars 1992 **NORTENE S.A.**, 149 av de Bretagne, 59000 Lille

**Responsable du Développement des Nouveaux Produits (6ans) :**

- Elaboration des cahiers des charges et mise au point des produits
- Responsabilité des achats et de l'ordonnancement
- Gestion de la production des nouveaux produits

**Responsable du Service Qualité (3ans) :**

Mise en place du plan d'assurance qualité ISO 9002

**Technicien Qualité (1 an)**

Octobre 1980 / Janv. 1981 **STRATINOR S.A.**, 1 et 3 rue du Maréchal Leclerc, 59290 Wasquehal

**Technicien de Laboratoire Recherche et Développement :**

- Etude du vieillissement et de tenue au feu des PVC
- Mise en place des lignes de fabrication des capots de Citroën de type BX en SMC (Sheet Moulding Compound)

## I.4 Formation continue et langues

Langues : Anglais opérationnel

Stages de formation continue:

King's School : Stage Linguistique – Beckenham (UK), 1995

CEGOS : Conduite des Projets de Développement – Paris, 1989

## I.5 Activités d'enseignement

Le bilan d'enseignement global (formation initiale, formation continue diplômante à temps plein ou par alternance, formation professionnelle qualifiante), hors encadrement de projets d'élèves est de 1723 heures.

### I.5.1 Enseignements en formation initiale et continue diplômante d'ingénieurs

Au 1<sup>er</sup> janvier 2008 les enseignements assurés en écoles d'ingénieurs dispensés à des étudiants d'avant-dernière et de dernière année (niveau M du cycle LMD) représentent un volume total de 1312 heures.

Année	Etablissement	Niveau	Intitulé	Nature	Volume
1993	ENSTIMAC <sup>1</sup>	L2	Mise en forme des polymères thermoplastiques	Cours	12 h
1993/...	ENSTIMD <sup>2</sup>	M1	Procédés de mise en œuvre des thermoplastiques	Cours	12 h
1993/1994	ENSTIMD <sup>2</sup>	M1	Extrusion des profilés plastiques	TP	40 h
1995/1996	ENSTIMD <sup>2</sup>	M1	Injection des polymères thermoplastiques	TP	40 h
1996/...	ENSTIMD <sup>2</sup>	M1	Simulation du procédé d'injection	TP	40 h
1998/...	ENSTIMD <sup>2</sup>	M1	Conception de pièces injectées	Cours/TD	24 h
1998/...	ENSTIMD <sup>2</sup>	M2	Conception d'outillages	Cours/TD	24 h

<sup>1</sup> Ecole Nationale Supérieure des Techniques Industrielles et des Mines et d'Albi-Carmaux

<sup>2</sup> Ecole Nationale Supérieure des Techniques Industrielles et des Mines de Douai

## **1.5.2 Enseignements en formation continue diplômante par alternance d'ingénieurs**

Une formation continue diplômante d'ingénieur par alternance a été mise en place à l'Ecole des Mines de Douai de septembre 1990 à juin 1996 à la demande de la Fédération de la Plasturgie. Le public concerné était constitué de techniciens supérieurs expérimentés, maintenant leur activité professionnelle en parallèle d'une formation d'ingénieurs (niveau M1 et M2) avec des périodes d'alternance entreprise/école de l'ordre de quelques semaines pendant 4 ans. Dans ce contexte, 200 heures d'enseignement ont été assurés.

Année	Etablissement	Niveau	Intitulé	Nature	Volume
1992/1995	ENSTIMD <sup>1</sup>	M1	Procédés de mise en œuvre des thermoplastiques	Cours	12 h
1992/1995	ENSTIMD <sup>1</sup>	M2	Conception d'outillages	Cours/TD	20 h
1992/1993	ENSTIMD <sup>1</sup>	M1	Extrusion des profilés plastiques	TP	8 h
1993/1995	ENSTIMD <sup>1</sup>	M1	Injection des polymères thermoplastiques	TP	8 h

<sup>1</sup> Ecole Nationale Supérieure des Techniques Industrielles et des Mines de Douai

## **1.5.3 Enseignements de formation professionnelle qualifiante aux entreprises**

Le bilan de la formation professionnelle qualifiante dispensée aux personnels d'entreprises (niveaux ingénieur ou technicien) est de 211 heures. Certaines sessions de formation sont assurées en langue anglaise pour des publics de nationalité étrangère.

Année	Etablissement	Langue	Bénéficiaire / Intitulé	Nature	Volume
Mai 1999	ENSTIMD <sup>1</sup>	Français	Stage multi-entreprises / Injection des polymères thermoplastiques et des compounds thermodurcissables	Cours	4 h
Juin 1999				Cours	8 h
Sept. 1999	ENSTIMD <sup>1</sup>	Français	Renault / Injection des thermoplastiques	TP	4 h
Fév. 2000				TD	8 h
Sept. 1999	ENSTIMD <sup>1</sup>	Français	Stage multi-entreprises / Procédés de mise en œuvre des thermoplastiques	Cours TP	6 h 8 h
Sept. 1999	ENSTIMD <sup>1</sup>	Anglais	Decathlon / Thermoplastic and BMC injection moulding	Cours	4 h
Sept. 2000	ENSTIMD <sup>1</sup>	Anglais	Decathlon / Injection moulding technology	Cours TP	3 h 3 h
Sept. 2000	ENSTIMD <sup>1</sup>	Français	Stage multi-entreprises / Procédés de mise en œuvre des thermoplastiques	Cours TP	3 h 6 h
Juil. 2001	ATOFINA GRL	Français	Atofina / Injection	Cours TP	5 h 5 h
Sept. .001	ENSTIMD <sup>1</sup>	Anglais	Decathlon / Plastic parts and mould design for injection moulding	Cours TD	7 h 3 h
Mai 2002	ENSTIMD <sup>1</sup>	Français	Stage multi-entreprises / Injection et défauts dans l'injection	Cours	10 h
Déc. 2002				Cours	7 h
Jan. 2003	ENSTIMD <sup>1</sup>	Français	Jokey France / Injection (niveau technicien de maintenance)	TP	3 h
Jan. 2003	ENSTIMD <sup>1</sup>	Français	Jokey France / Injection (niveau adjoint)	Cours	5 h

			d'atelier)	TP	7 h
Sept.2003	ENSTIMD <sup>1</sup>	Français	Jokey France / Injection (niveau technicien de maintenance)	Cours TD TP	9 h 3 h 12 h
Jan. 2004 Fév. 2004	ENSTIMD <sup>1</sup> Jokey France	Français	Jokey France / Injection (niveau régleur)	Cours TD TP	16 h 6 h 18 h
Nov. 2007	ENSTIMD <sup>1</sup> Jokey France	Français	Jokey France / Injection (niveau technicien de maintenance)	Cours TD TP	9 h 3 h 12 h
Déc. 2007	Jokey France	Français	Jokey France / Injection : Activation des pages qualité	TP	14 h

<sup>1</sup>Ecole Nationale Supérieure des Techniques Industrielles et des Mines de Douai

## **I.5.4 Encadrement de travaux d'étudiants**

### **Encadrement de TRE (Travaux de Recherche d'Elèves)**

Dans le cadre de leur formation, les élèves-ingénieurs de l'Ecole des Mines de Douai avaient à effectuer, jusqu'en 2003, des travaux d'initiation à la recherche réalisés sous la responsabilité d'un enseignant-chercheur. Ces travaux encadrés, au nombre de 15, sont répertoriés au § I.6.2.4.

### **Encadrement de projets pédagogique**

Dans le cadre d'une pédagogie par projet mise en place depuis 2004, les élèves-ingénieurs sont impliqués dans des projets pédagogiques longs (sur un an) par groupes de 5 à 8 étudiants, de nature ouverte en 2<sup>ème</sup> année (i.e. niveau L3) et à caractère scientifique et technique en 3<sup>ème</sup> et 4<sup>ème</sup> année (i.e. niveaux M1 et M2). Ces projets sont supervisés par un enseignant-chercheur et réalisés pour un client externe.

- Groupe projet : B. Ramet, G. Trevetin, N. Lienard, C. Rochoy, M. Pont, J. Pouliquen, P.M. Bourlier, A. Desroches  
Projet ouvert portant sur l'organisation d'une semaine Beach Volley à Lambersart, pour l'association SMG Section Volley-ball (2005-06).
- Groupe projet : A. Sciascia, A. Afflard, C. Le Lagadec, S. Li, N. Louchez, B. Thirion, N. Schiavo, Y. Zhang  
Projet scientifique et technique portant sur la réduction du temps de changement de fabrication, réduction des rebuts IML (In Mold Labelling), pour le compte de la société Jokey France (2007-08)

### **Encadrement d'études bibliographiques**

Les élèves-ingénieurs de 2<sup>ème</sup> année (i.e. niveau L3) se voyaient confier, jusqu'en 2000, des recherches bibliographiques menées sous la supervision d'un enseignant-chercheur.

- E. Mori, A. Leducq, La transformation des thermoplastiques par rotomoulage (1992-93)
- T. Pezard, F. Speissegger, Les matériaux plastiques microporeux (1992-93)
- B. Lapeyrie, J. Capelle, Les essais feu sur matières plastiques (1992-93)
- J. Hautreux, C. Vandemeulebrouck, Compatibilité des polymères dans le domaine médical (1999-2000)

### **Encadrement de stages d'étudiants**

Les travaux de stagiaires issus d'établissements français ou étrangers, encadrés à l'Ecole des Mines de Douai, sont à ce jour au nombre de 13 et sont répertoriés au § I.6.2.5.

## **I.5.5 Participation au concours de recrutement d'élèves-ingénieurs**

A l'issue des épreuves écrites du concours commun de recrutement des élèves-ingénieurs des Ecoles des Mines d'Albi-Carmaux, d'Alès, de Douai et de Nantes, les épreuves orales comportent un entretien avec un jury constitué de deux personnes (enseignants, enseignant-chercheurs, membres de la direction, anciens élèves). A cette occasion, j'ai assuré depuis mai 1992, date d'entrée à l'Ecole des Mines de Douai, 30 journées de jurys de recrutement (2 jours/an).

## **I.6 Activités de recherche**

### **I.6.1 Travaux de recherche (synthèse)**

L'ensemble des activités de recherche académiques a été mené à l'Ecole des Mines de Douai. On notera que le cursus conduisant au diplôme d'ingénieur a été mené en parallèle d'une activité professionnelle dans l'industrie et que le Diplôme d'Etudes Approfondies et le doctorat ont été obtenus en parallèle d'une activité professionnelle à l'Ecole de Mines de Douai.

#### **I.6.1.1 Diplôme d'ingénieur**

**Ecole de formation :** Conservatoire National des Arts et Métiers, Centre régional associé de Lille

**Ecole de rattachement :** Conservatoire National des Arts et Métiers, Paris, Chaire de plasturgie

**Laboratoire d'accueil :** Ecole des Mines de Douai, Département Technologie des Polymères et Composites

**Encadrement :** Pr J. Pabiot (Ecole des Mines de Douai)

**Membres de jury :** R. Berlot, J. Pabiot, J.C. Linz, M. Ryckebusch, M Roussel, M. Debuigne

**Titre de l'étude :** Etude et conception d'un appareil de mesure de la réactivité des résines polyesters SMC et BMC en fonction de l'épaisseur des pièces.

**Objectifs et résultats :** La finalité du projet était de concevoir un appareillage de mesure de la réactivité des résines polyesters SMC et BMC dans des conditions opératoires proches de leur mise en œuvre industrielle. Un appareillage prototype a été conçu en collaboration avec la société Renault. Cet appareillage s'apparente à une petite presse de compression instrumentée de sondes de température et d'un capteur de pression, qui s'adapte sur une machine d'essai du commerce. L'instrumentation de l'appareil a permis de mettre en relation les phénomènes physiques développés lors de la cuisson des résines (dilatation thermique, contraction volumique de retrait et action des agents anti-retraits) et leur cinétique réactionnelle. A partir d'un modèle mathématique de cuisson basé sur une modélisation des transferts de chaleur unidirectionnels et d'un modèle de cinétique de réaction du second ordre, la réticulation des matériaux a pu être simulée en montrant une bonne corrélation avec les résultats d'avancement de réaction obtenus en DSC. L'étape suivante a été d'utiliser directement les données expérimentales issues des courbes de température enregistrées à différents niveaux dans l'épaisseur de l'échantillon pour déterminer les énergies de réaction de réticulation et les taux d'avancement en fonction du temps et après moulage. En séparant les effets conductifs et réactionnels, il a été en effet possible d'accéder à l'énergie de réaction, et par conséquent, à l'enthalpie de réaction. Les courbes d'évolution du taux de conversion en fonction du temps d'expérimentation ont été obtenues par une méthode itérative de calcul d'aires partielles.

**Principaux moyens mis en œuvre :** Système rapide d'acquisition de données et de traitement, traitement informatique du signal, instrumentation des appareillages de mesure (pression, température), analyse calorimétrique différentielle, analyse thermomécanique dynamique (compression).

**Production scientifique :**

Mémoire: E. Lafranche, Etude de conception d'un appareil de mesure de la réactivité des résines polyester SMC et BMC en fonction de l'épaisseur des pièces, Mémoire CNAM, Lille, 1991

Publication : 1 (Psl-1)

Communication :1 (Cn-1)

**I.6.1.2 Diplôme d'Etudes Approfondies**

**Université de rattachement :** Université de Lille 1 (USTL)

**Formation doctorale :** Chimie Organique et Macromoléculaire

**Laboratoire d'accueil :** Ecole des Mines de Douai, Département Technologie des Polymères et Composites

**Encadrement :** Pr J. Pabiot (Ecole des Mines de Douai)

**Titre de l'étude :** Etude de la fonction de transfert de pression hydraulique-pression polymère en sortie de presse dans le cas du moulage par injection d'un disque de 2mm en polypropylène à l'aide d'une presse Billion H280/90.

**Objectifs et résultats :** La finalité du projet était de mettre en évidence l'existence d'une loi de transfert entre la pression hydraulique délivrée par le vérin d'injection de la presse à injecter et la consigne de vitesse imposée à la vis lors de la phase de remplissage du moule. Chaque élément du système (groupe d'injection, matériau, buse et moule) a été isolé et son influence sur la loi pression identifiée. Les courbes de pressions hydrauliques ont été ensuite modélisées à l'aide d'un modèle du premier ordre sur la base d'une méthode d'analyse de Broida. La corrélation entre les valeurs expérimentales et celles issues du calcul s'est révélée satisfaisante. La pression du polymère dans la buse a pu être exprimée par le rapport des sections du vérin d'injection et de la vis en tenant compte de la vitesse d'injection. L'interprétation des résultats a permis d'élaborer un modèle général mettant en relation la pression délivrée par le vérin d'injection à la pression résultante dans la buse, qui se base sur la géométrie du groupe d'injection (vérin, vis, buse), sur les paramètres technologique de remplissage (vitesse et accélération de la vis), mais aussi sur des paramètres dépendant du matériau transformé. Ce modèle pourrait permettre de simuler informatiquement l'ensemble du procédé d'injection en y intégrant le groupe de plastification, et d'accéder ainsi à une grandeur directement liée à la machine qu'est la pression hydraulique dans le vérin d'injection.

**Principaux moyens mis en œuvre :** Système rapide d'acquisition de données et de traitement, presses à injecter, traitement informatique du signal, caractérisation rhéologique des matériaux.

**Production scientifique :**

Mémoire : Etude de la fonction de transfert de pression hydraulique-pression polymère en sortie de presse dans le cas du moulage par injection d'un disque de 2mm en polypropylène à l'aide d'une presse Billion H280/90, Mémoire de DEA de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, 1993

**I.6.1.3 Thèse de doctorat**

**Université de rattachement :** Université de Lille 1 (USTL)

**Formation doctorale :** Chimie Organique et Macromoléculaire

**Laboratoire d'accueil :** Ecole des Mines de Douai, Département Technologie des Polymères et Composites

**Directeur de thèse :** Pr J. Pabiot (Ecole des Mines de Douai)

**Membres de jury :** X. Coqueret, R. Muller, J.P. Trotignon, MF. Lacrampe, P. Lory, J. Pabiot

**Titre de l'étude :** Influence du couplage des orientations moléculaires et des contraintes internes sur la stabilité dimensionnelle des pièces injectées.

**Objectifs et résultats :** Le contexte général de recherche était le développement des codes de calculs dans le but d'affiner la simulation de la déformée des pièces injectées en thermoplastiques. Il s'agissait notamment d'analyser et de comparer les données expérimentales obtenues lors du

moulage d'un polypropylène avec les résultats d'un calcul informatisé sur la base d'une géométrie complexe de pièces en forme de boîtiers. La finalité de l'étude était de déterminer l'incidence de l'anisotropie et de l'hétérogénéité de structure (cristallinité, orientations moléculaires) sur la déformation de pièces du fait des tensions internes de refroidissement par comparaison avec des modèles de calcul. Les mesures locales d'orientations moléculaires par dichroïsme infrarouge et de contraintes de refroidissement par dilatométrie par analyse d'image, ont permis d'établir des corrélations entre les taux d'orientation et les rigidités locales d'une part, et les propriétés dilatométriques pures du matériau d'autre part. Les données intégrées dans un calcul de déformation d'une pièce constituée par un matériau multicouche défini par le profil dilatométrique dans l'épaisseur, ont mis en évidence le couplage des contraintes de refroidissement et celles induites par le gradient de structure (orientations moléculaires et cristallinité). La déformation des pièces injectées a été exprimée comme le résultat de la superposition des effets générés par les dissymétries de contraintes de refroidissement dans l'épaisseur des pièces qui induisent un moment fléchissant donc une courbure, et les effets d'un gradient de structure, lui même dissymétrique, provoqué par les orientations moléculaires et la morphologie cristalline du polymère générant également un moment fléchissant. Une modélisation informatique à partir d'un code de calcul (I-DEAS / ABAQUS) a révélé des écarts importants dans la prévision des déformations. Les résultats ont confirmé la nécessité d'intégrer dans les simulations les notions de pièces à structure multicouche pour prédire avec précision leur déformée.

**Principaux moyens mis en œuvre :** Système rapide d'acquisition de données et de traitement, presses à injecter, traitement informatique du signal, caractérisation rhéologique des matériaux, spectroscopie infrarouge (mesures par dichroïsme), analyse par microscopie optique (mesure de contraintes résiduelles par dilatométrie par analyse d'image), analyse calorimétrique différentielle, analyse thermomécanique dynamique (traction, flexion), simulation numérique (Abaqus).

**Production scientifique :**

Mémoire : E. Lafranche, Influence du couplage des orientations moléculaires et des contraintes internes sur la stabilité dimensionnelle des pièces injectées, Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, 1996

Publications : 4 (Pcl-1 à Pcl-4)

Communications : 6 (Cn-2, Cn-3, Ca-6 à Ca-9)

**I.6.1.4 Enseignant-chercheur**

**Etablissement de rattachement :** Ecole des Mines de Douai, Département Technologie des Polymères et Composites & Ingénierie Mécanique.

**Missions :**

Chef de projet « technologies d'injection », chargé de la prospection et du suivi des contrats de recherche pluriannuels multi-partenaires (collaborations industrielles ou universitaires), encadrement des chercheurs associés en thèses de doctorat.

Responsable de la cellule « Analyse/Caractérisation » en liaison avec les ateliers de transformation.

**Thèmes de recherche :** Injection de polymères renforcés ou hétérophasés (compounds thermodurcissables BMC, thermoplastiques à fibres coupées LFT, copolymères nanostructurés, nanocomposites, alvéolaires) : Relations mise en œuvre/structure/propriétés (thermomécaniques, dimensionnelles, d'aspect).

**Domaines de compétence :**

Procédé d'injection. Conception d'outillage. Retraits et déformations des pièces thermoplastiques, microstructures et propriétés thermomécaniques associées, détermination des contraintes internes par méthodes destructives, orientations des renforts fibreux.

### **Principaux moyens mis en œuvre :**

Matériels de mise en œuvre (presses à injecter les thermoplastiques et les thermodurcissables, extrudeuses mono ou bi-vis, moulage par compression, extrusion soufflage de corps creux, thermoformage, rotomoulage ...), caractérisation du comportement thermomécanique instantané et à long terme (traction, flexion, fluage), mécanique de la rupture, spectroscopie infrarouge, analyse calorimétrique différentielle, microscopie optique, viscosimétrie, rhéologie, analyse de surface...

### **Production scientifique :**

Brevet : 1 (B-2)  
Enveloppe Soleau : 1 (Es-1)  
Publications : 9 (Pcl-5 à Pcl-11, et Psl-1 à Psl-2)  
Communications : 11 (Cn-1 à Cn-5, Ca1 à Ca-6)

## **I.6.2 Encadrements de travaux de recherche**

### **I.6.2.1 Encadrement direct de thèses de doctorat**

- TH1 S. MENIO, Optimisation du moulage par injection des composites BMC: Relations écoulement / structure / état de surface, Université des Sciences et Technologies de Lille - 20 septembre 2000, Directeur de thèse: J. Pabiot (encadrement 80% sur 1997-2000)
- TH2 L. CILLERUELO, Analyse des relations mise en oeuvre/structure/propriétés mécaniques du PET renforcé de fibres de verre longues, Université des Sciences et Technologies de Lille - 16 Décembre 2005, Directeur de thèse: P. Krawczak (encadrement 80% sur 2002-05)
- TH3 A. COULON, Injection des polyamides renforcés de fibres longues: Relations mise en oeuvre/comportement thermomécanique, Université des Sciences et Technologies de Lille – soutenance prévue le 17 Décembre 2008, Directeur de thèse: P. Krawczak (encadrement 80% sur 2004-08)
- TH4 V. DUBROMEZ, Injection de pièces transparentes en co-polymères nanostructurés, Université des Sciences et Technologies de Lille, soutenance prévue en mars 2009, Directeurs de thèse: P. Krawczak et M.F. Lacrampe (encadrement 80% sur 2006-09)
- TH5 J.M. JULIEN, Polymères et composites alvéolaires bio-sourcés, Université des Sciences et Technologies de Lille, soutenance prévue fin 2010, Directeurs de thèse: A. Bergeret (Ecole des Mines d'Ales) et M.F. Lacrampe (encadrement 40% sur 2007-10)
- TH6 V. MASSON, Polymères et nanocomposites alvéolaires bio-sourcés, Université des Sciences et Technologies de Lille, soutenance prévue fin 2011, Directeurs de thèse: A. Bergeret (Ecole des Mines d'Ales) et M.F. Lacrampe (encadrement 40% sur 2008-11)
- TH7 X (recrutement en cours), Elaboration et mise en œuvre par injection de polymères biosourcés nanorenforcés pour applications automobiles, soutenance fin 2011, Directeurs de thèse: P. Krawczak, E. Lafranche (encadrement 80% sur 2008-11)

### **I.6.2.2 Encadrement de Post-Doctorants et Ingénieurs de Recherche**

- PD1 S. FOURDRIN, Précision et stabilité dimensionnelles de pièces en nanocomposites polypropylène/argile moulées par injection, 2006 (12 mois, encadrement 40%)
- PD2 H. BOUDHANI, Polymères alvéolaires naturels et synthétiques : transformation, caractérisation, modélisation, 2008-09 (12 mois, encadrement 50%)
- PD3 K. SENTHIL KUMAR, Relation mise en oeuvre/structure/propriétés mécaniques de polymères renforcés de fibres naturelles, 2008-09 (12 mois, encadrement 100%)
- PD4 K. PRASHANTHA, Compoundage, mise en œuvre par injection et propriétés de thermoplastiques nanorenforcés bio-sourcés, 2008-09 (18 mois, encadrement 80%)
- IR1 B. J. RASHMI, Etude de la fragilisation de polycarbonates en présence d'agents antimicrobiens, 2008 (6 mois, encadrement 100%)

### **I.6.2.3 Encadrement de masters (DEA, M2R, master européen)**

- MR1 G. BRASSART, Etude sur l'incidence de la microstructure sur le comportement mécanique en sollicitation rapide de pièces injectées, Université de Lille 1/Ecole des Mines de Douai, 2000 (encadrement 100%)
- MR2 L. CILLERUELO, Etude de l'automatisation du moulage de BMC et CIC, Ecole des Mines de Douai/Universidad de Zaragoza (Espagne), 2002 (encadrement 100%)
- MR3 L. GALLEGRO, Mise en place de l'automatisation du moulage de BMC, Ecole des Mines de Douai/Universidad de Zaragoza (Espagne), 2003 (encadrement 100%)
- MR4 P. LE GARGASSON, Injection de polypropylènes alvéolaires : relations structure/procédé/propriétés mécaniques, Université de Lille 1/Ecole des Mines de Douai, 2008 (encadrement 30%)

### **I.6.2.4 Encadrement de projets de Recherche d'Etudiants des Mines de Douai**

- TRE1 A. BERNADO, E. DAVID, Mise au point d'une méthode de détermination des diagrammes PVT des polymères thermoplastiques, 1992-93 (encadrement 100%)
- TRE2 T. LEBRETON, R. RAMPOGNA, Evaluation des performances d'une presse à injection DK 600/200VPJ, 1992-93 (encadrement 50%)
- TRE3 C. BLANCHET, S. GUILLAIRE, Etude et conception d'une buse instrumentée pour la mesure des caractéristiques rhéologiques des polymères sur une presse à injecter, 1993-94 (encadrement 100%)
- TRE4 H. DELATTRE, A. ZAFFANE, Elaboration d'une méthode de mesure de diagrammes PVT sur rhéomètre capillaire, 1993-94 (encadrement 100%)
- TRE5 O. COULON, F. SPEISSEGER, Etude du comportement thermodynamique des polymères thermoplastiques, 1994-95 (encadrement 100%)
- TRE6 O. HERBAUT, F. LE GARREC, Etude de l'influence des paramètres de transformation sur les tensions locales d'orientation sur boîtiers injectés en polypropylène, 1994-95 (encadrement 100%)
- TRE7 T. HERBIN, Simulation informatique de l'injection d'une boîte : Analyse des gauchissements et des retraits, comparaison avec des mesures expérimentales, 1995-96 (encadrement 50%)
- TRE8 C. CROUZAT, F. DEVYNCK, Incidence de la présence de renforts fibreux sur l'orientation moléculaire de la matrice sur des plaques injectées en polypropylène, 1996-97 (encadrement 75%)
- TRE9 P. HALLARD, F. ROMON, Etude du remplissage d'une plaque en matériaux composites thermodurcissables, 1998-99 (encadrement 50%)
- TRE10 M. FREY, N. POTEL, Etude des caractéristiques mécaniques de plaques injectées en polystyrène en fonction de l'orientation moléculaire, 1998-99 (encadrement 100%)
- TRE11 G. BRASSART, Incidence de la microstructure sur le comportement mécanique en sollicitation rapide de pièces injectées en polypropylène, 1999-2000 (encadrement 100%)
- TRE12 M. DEMDOUM, N. NIVARD, Influence de la longueur de fibres sur les propriétés mécaniques d'éprouvettes en PP chargé de fibres longues, 1999-2000 (encadrement 100%)
- TRE13 F. LEBRUN, F. SLAWINSKI, Influence des paramètres d'injection sur l'orientation et la dégradation du renfort de polypropylène chargé de fibres de verre longues (GFL), 2000-01 (encadrement 100%)
- TRE14 C.DEMULE-THENON, J. DEVALLOIR, Mise au point d'un essai de choc instrumenté Charpy, 2001-02 (encadrement 100%)
- TRE15 G. DEKEYSER, W. LEVERD, Instrumentation d'un pendule de choc Charpy, 2002-03 (encadrement 100%)

### **I.6.2.5 Encadrement de stages de Recherche d'Etudiants externes aux Mines de Douai**

- ST1 J. KHAN (Imperial College London UK), Study of internal stresses in injection-moulded parts, 1995 (encadrement 100%)
- ST2 L. WARTELLE (IUT Chimie de Béthune), Etude du comportement mécanique de composites chargé fibres de verre continues, 2001 (encadrement 50%)
- ST3 J. WEIZER (Texas A & M University, USA), Mechanical behavior of thermoplastic composites filled by discontinuous glass fibers, 2001 (encadrement 100%)
- ST4 E. HELLE (Institut Supérieur des Matériaux et Mécaniques Avancées du Mans), Etude des relations mise en œuvre-propriétés de polyamides chargés fibres de verre longues, 2002 (encadrement 100%)
- ST5 P. BILSKI (University of Western Australia) : Caractérisation expérimentale et validation d'un modèle de calcul de la distribution de l'orientation de renfort dans les pièces injectées en polymère thermoplastique chargé de fibres longues, 2002 (encadrement 100%)
- ST6 I. PERRAUD (IUT Blois), Optimisation du moulage de composites thermoplastiques en polyamide, 2003 (encadrement 50%)
- ST7 E. HELLE (Institut Supérieur des Matériaux et Mécaniques Avancées du Mans), Caractérisation expérimentale et validation d'un modèle de calcul de la distribution de l'orientation de renfort dans les pièces injectées en polymère thermoplastique chargé de fibres longues, 2003 (encadrement 100%)
- ST8 M. LEFEBVRE (Polytech Lille), Etude du surmoulage sur renfort par injection de granulés PET renforcés de fibres de verre longues, 2003 (encadrement 100%)
- ST9 R. MORAGA RUIZ DE LA MUELA (Universidad de Malaga, Espagne), Processing / structure / mechanical properties relationship of long fibers reinforced PET moulded by injection, 2003 (encadrement 50%)
- ST10 B. BARTHOLOMEUS (Polytech Lille) et Y. LECLERCQ (Polytech Lille), Influence de la température d'outillage sur la microstructure de composites thermoplastiques renforcés de fibres de verre longues moulés par injection, 2005 (encadrement 50%)
- ST11 Y. LEFEVERE (Université de Valenciennes) et T. RAMECOURT (Polytech Lille), Conduite adaptative du procédé d'injection des thermoplastiques : Mise en place d'un modèle de pilotage sur la dimension des pièces et validation sur polymères semi-cristallins et amorphes, 2006 (encadrement 50%)
- ST12 C. PAROL (IUT de Chimie de Béthune) : Etude de la morphologie et des caractéristiques mécaniques de mélanges binaires et ternaires PET/polyoléfines, 2007 (encadrement 50%)
- ST13 C. MAEGHT (Polytech Lille) : Relations mise en œuvre/structure/propriétés mécaniques de polymères renforcés de fibres naturelles, 2008 (encadrement 100%)

### **I.6.2.6 Participation à des jurys**

Membre du jury de thèse de S. Ménio [TH1], 20 Septembre 2000  
Membre du jury de thèse de L. Cilleruelo [TH2], 16 Décembre 2005  
Membre du jury de thèse de A. Coulon [TH3], 17 Décembre 2008

## **I.6.3 Publications et communications**

### **I.6.3.1 Brevets**

- B1 E. LAFRANCHE, Device for linking sections, especially sections made from plastic, for producing decorative trellies and/or trellies intended to serve as a support for climbing plant, FR2594499, 21/08/1987 - *Nortene SA*
- B2 J. PABIOT, C. OLLIVE<sup>1</sup>, E. LAFRANCHE, S. MENIO, Procédé pour fabriquer des pièces par injection d'au moins deux matériaux polymères différents et utilisation de ces pièces, FR2811607, 12/07/2000 - (1) *Menzolit*

### I.6.3.2 Enveloppe Soleau

Es1 E. LAFRANCHE, S. MENIO, J. PABIOT, Automatisation du moulage par injection des thermodurcissables, 75 255, 02/06/2000

### I.6.3.3 Articles dans revues avec comité de lecture

- Pcl-1 E. LAFRANCHE, J. PABIOT, Influence des dissymétries de structure et de tensions internes sur la déformation de pièces injectées en polypropylène, Revue de Métallurgie, Hors Série SF2M-JA97, pp 66, 1997
- Pcl-2 E. LAFRANCHE, J. PABIOT, Temperature-dependent influence of molecular orientation and internal stresses on the deformation of injection-molded polypropylene parts, Journal of Applied Polymer Science, Vol 68, pp 1661-1669, 1998
- Pcl-3 E. LAFRANCHE, J. PABIOT, Influence des dissymétries de structure et de tensions internes sur la déformation de pièces injectées en polypropylène, Revue Métallurgie - CIT / Sciences et Génie des Matériaux, pp 1489-1499, Décembre 1999
- Pcl-4 E. LAFRANCHE, J. PABIOT, Effect of thermal dissymetries on morphology and internal stresses of injection-molded polypropylene parts : influence on the deformation, Journal of Injection Molding Technology, Vol 4, N°2, pp 51-64, June 2000
- Pcl-5 S. MENIO, E. LAFRANCHE, J. PABIOT, C. OLLIVE<sup>1</sup>, Structure/process/part quality relationship for BMC injection molding, Journal of Injection Molding Technology, Vol 4, N°3, pp 107-113, September 2000 - (1) *Menzolit*
- Pcl-6 E. LAFRANCHE, S. MENIO, M.-L. GUEGAN<sup>1</sup>, P. KRAWCZAK, Etude expérimentale des mécanisme d'écoulement dans le moulage par injection des BMC, Revue des Composites et des Matériaux Avancés, Vol 12, N°3, pp 461-475, 2002 - (1) *Menzolit*
- Pcl-7 E. LAFRANCHE, L. CILLERUELO, M. RYCKEBUSCH, P. KRAWCZAK, A novel adaptive process control for injection moulding of BMC and CIC polyester compounds, Advanced Composites Letters, Vol 14, N°5, pp 151-161, 2005.
- Pcl-8 E. LAFRANCHE, P. KRAWCZAK, J. P. CIOLCZYK<sup>1</sup>, J. MAUGEY<sup>1</sup>, Injection molding of long glass fibre reinforced polyamide 66 – Processing conditions / part structure / flexural properties relationship, Advances in Polymer Technology, Vol 24, N°2, pp 114-131, 2005 - (1) *Hutchinson SA*
- Pcl-9 E. LAFRANCHE, G. BRASSART, P. KRAWCZAK, Processing-induced morphology: Its relationship with tensile impact behaviour in injection-moulded polypropylene, Polymers and Polymer Composites, Vol 14, N°6, pp 563-576, 20 06
- Pcl-10 E. LAFRANCHE, P. KRAWCZAK, J. P. CIOLCZYK<sup>1</sup>, J. MAUGEY<sup>1</sup>, Injection moulding of long glass fibre reinforced polyamide 6-6 : Guidelines to improve flexural properties, Express Polymer Letters, N°7, pp 456-466, 2007 - (1) *Hutchinson SA*
- Pcl-11 L. CILLERUELO, E. LAFRANCHE, P. KRAWCZAK, P. PARDO<sup>1</sup>, P. LUCAS<sup>1</sup>, Injection moulding of long glass fibre reinforced poly(ethylene terephthalate): Influence of processing conditions on flexural and impact strengths, Polymers & Polymer Composites, accepté - (1) *OCV Reinforcements*

### I.6.3.4 Articles dans revues sans comité de lecture

- Psl-1 E. LAFRANCHE, C. LINZ, J. PABIOT, M. DEBUIGNE<sup>1</sup>, Conception d'un appareil de mesure locale dans l'épaisseur de la réactivité des résines polyesters SMC et BMC dans les conditions réelles de transformation, Composites, Vol 32, N°3, pp 389-396, 1992 - (1) *Renault*
- Psl-2 E. LAFRANCHE, Les fibres de verre longues (LFT), allégées et résistantes, GALVANO-ORGANO, N°777, pp 38, Septembre 2008

### **I.6.3.5 Communications dans colloques internationaux avec comités de sélection et actes**

- Ci-1 S. MENIO, E. LAFRANCHE, J. PABIOT, C. OLLIVE<sup>1</sup>, Optimization of the BMC injected parts surface quality, Sixteenth Annual PPS Meeting, Polymer Processing Society, Shangai (chine), 18-23 juin 2000, pp 142-143 - (1) *Menzolit*
- Ci-2 S. MENIO, E. LAFRANCHE, J. PABIOT, C. OLLIVE<sup>1</sup>, Flow mechanism analysis of injected BMC and consequences on the moulded parts properties, Ninth European Conference on Composite Materials (ECCM'9), Brighton (England), 4-7 juin 2000 - (1) *Menzolit*
- Ci-3 S. MENIO, E. LAFRANCHE, J. PABIOT, C. OLLIVE<sup>1</sup>, Structure/process/part quality relationship for BMC injection molding, Annual Technical Conferences (ANTEC'2000), Society of Plastics Engineers (SPE), Orlando (USA), 7-11 mai 2000, pp 3708-3712 - (1) *Menzolit*
- Ci-4 L. CILLERUELO, E. LAFRANCHE, P. KRAWCZAK, P. PARDO<sup>1</sup>, P. LUCAS<sup>1</sup>, Injection de thermoplastiques PET renforcés de fibres de verre longues, 14èmes Journées Nationales sur les Composites (JNC14), AMAC, Compiègne, 22-24 Mars 2005, pp 89-98 - (1) *Saint-Gobain Vetrotex International*.
- Ci-5 E. LAFRANCHE, P. KRAWCZAK, Injection moulding of long glass fibre reinforced thermoplastics (LFT): Structure/processing conditions/mechanical properties relationship, 9th International Esaform Conference on Material Forming (ESAFORM 2006), Glasgow, UK, 26-28 Avril 2006, pp 731-734
- Ci-6 E. LAFRANCHE, A. COULON, P. KRAWCZAK, J. P. CIOLCZYK<sup>1</sup>, J. MAUGEY<sup>1</sup>, Processing-dependent microstructure of long glass fibre reinforced polyamide 6-6 injection mouldings and related mechanical properties, Flow Processes in Composite Materials, 8th International Conference, Douai, 11-13 juillet 2006, pp 401-408 - (1) *Hutchinson SA*.
- Ci-7 J. SOULESTIN, S. FOURDRIN, E. LAFRANCHE, M.-F. LACRAMPE, P. KRAWCZAK, Dimensional accuracy and stability of polypropylene-clay nanocomposites injection-mouldings, PPS - 23, The Polymer Processing Society 23rd Annual Meeting, Salvador, Brasil, 27 - 31 mai 2007
- Ci-8 H. BOUDHANI, P. LE GARGASSON, E. LAFRANCHE, M.F. LACRAMPE, P. KRAWCZAK, Injection moulding of cellular thermoplastics: Properties tailoring through process parameters control, PPS-25 Annual Meeting, Goa, India, March 1-5, 2009 (soumis)
- Ci-9 K. SENTHIL KUMAR, E. LAFRANCHE, M. F. LACRAMPE, P. KRAWCZAK, Injection moulding of flax fibre-reinforced polypropylene: Influence of processing conditions on tensile and impact strengths, PPS-25 Annual Meeting, Goa, India, March 1-5, 2009 (soumis)

### **I.6.3.6 Communications dans colloques nationaux avec comités de sélection et actes**

- Cn-1 E. LAFRANCHE, C. LINZ, J. PABIOT, M. DEBUIGNE<sup>1</sup>, Conception d'un appareil de mesure locale dans l'épaisseur de la réactivité des résines polyesters SMC et BMC dans les conditions réelles de transformation, 27èmes Journées Européennes des Composites, Paris, 22-24 Avril 1993 - (1) *Renault*
- Cn-2 E. LAFRANCHE, J. PABIOT, Tensions internes et orientations moléculaires générées lors du moulage par injection des thermoplastiques et leur incidence sur la déformation des pièces, Journée d'Etude SFT (Société Française des Thermiciens) "Thermique et Elaboration des Matériaux", Paris, 4 Juin 1997
- Cn-3 E. LAFRANCHE, J. PABIOT, Influence des dissymétries de structure et de tensions internes sur la déformation de pièces injectées en polypropylène, Journées d'Automne SF2M, Nanterre, 25-27 Novembre 1997
- Cn-4 E. LAFRANCHE, S. MENIO, M.-L. GUEGAN<sup>1</sup>, P. KRAWCZAK, Etude expérimentale des mécanismes d'écoulement dans le moulage par injection des BMC, Journée Scientifique et Technique "Mise en forme des matériaux composites", AMAC, Paris, 3 Octobre 2002 - (1) *Menzolit*
- Cn-5 E. LAFRANCHE, Concevoir des pièces injectées avec les LFT (Long Fiber Thermoplastics) (Conférence invitée), Congrès SAGE 2007 "Mise en oeuvre et comportement des polymères et des élastomères : Quels progrès ?", Sophia Antipolis, 22 -

23 mars 2007

- Cn-6 V. DUBROMEZ, E. LAFRANCHE, J. SOULESTIN, MF LACRAMPE, P. KRAWCZAK, Analyse du renforcement du polycarbonate par des terpolymères blocs nanostructurés, DEPOS 21, Lille, 10-12 octobre 2007
- Cn-7 E. LAFRANCHE, V. DUBROMEZ, P. GERARD<sup>1</sup>, Injection de pièces transparentes en copolymères nanostructurés, Congrès International Carrosserie & Plastique « Nouvelles exigences de la carrosserie automobile et de ses équipements », Ecole des Mines Douai, 11-12 juin 2008 - (1) *Arkema*
- Cn-8 E. LAFRANCHE, S. COMAS-CARDONA, Contrôle actif des procédés de moulage par injection thermoplastique, Bulk Moulding Compound (BMC) ou Liquid Composite Moulding (LCM), Congrès International Carrosserie & Plastique « Nouvelles exigences de la carrosserie automobile et de ses équipements », Ecole des Mines Douai, 11-12 juin 2008.
- Cn-9 E. LAFRANCHE, , Le remplacement du métal par les LFT's (Long Fibre Thermoplastics) : quel challenge ?, Congrès International Carrosserie & Plastique « Nouvelles exigences de la carrosserie automobile et de ses équipements », Ecole des Mines Douai, 11-12 juin 2008

### I.6.3.7 Autres communications

- Ca-1 E. LAFRANCHE, J. PABIOT, Les tensions internes et les orientations moléculaires générées lors du moulage, leur origine, leur mesure et leur incidence sur la déformation des pièces, Séminaire "Processus d'Injection des Polymères Thermoplastiques", Douai, 28 Mai 1997
- Ca-2 E. LAFRANCHE, J. PABIOT, Mécanismes et prévision de la déformation des pièces moulées en polymères semi-cristallins, I.D. MAT, Journée Professionnelle sur les Matériaux, Villeneuve d'Ascq, 18 Décembre 1997
- Ca-3 E. LAFRANCHE, J. PABIOT, Influence de la thermique du procédé sur la structure et la déformation de pièces injectées en polypropylène, Journée Génie des Procédés, Paris, 12 Mars 1998
- Ca-4 E. LAFRANCHE, J. PABIOT, Influence des dyssymétries de structure et de tensions internes sur la déformation de pièces injectées en polypropylène, Journée technique "Stabilité dimensionnelle des pièces injectées", CETIM-CERMAT, Mulhouse, 4 Juin 1998
- Ca-5 E. LAFRANCHE, Optimisation de l'aspect des pièces injectées en BMC : Vers un nouveau procédé, Journée Technique « Procédés de Transformation des Polymères Renforcés de Fibres », Douai, 31 Mai 2005
- Ca-6 E. LAFRANCHE, Injection de thermoplastiques renforcés de fibres longues (GFL), Journée Technique « Procédés de Transformation des Polymères Renforcés de Fibres », Douai, 31 Mai 2005
- Ca-7 E. LAFRANCHE, J. CRIQUELION, G. RAUWEL, Compatibilité des polymères constitutifs des dispositifs médicaux avec les désinfectants (**Conférence invitée**), Journée Technique SFHH (Société Française d'Hygiène Hospitalière), Strasbourg 2007

### I.6.3.8 Participations à comités scientifiques et d'organisation

- Cs-1 Congrès International Carrosserie et Plastiques, "Nouvelles Exigences de la Carrosserie Automobile", SFIP/SIA/Ecole des Mines de Douai, Douai, 11-12 Juillet 2008 (143 participants)
- Cs-2 Commission de normalisation au sein du BNPP (Bureau de Normalisation des Plastiques et de la Plasturgie) T57L-N010 : Essais mécaniques – Groupe Ad Hoc « longueur de fibres », 2000.
- Cs-3 Commission de normalisation au sein du BNPP (Bureau de Normalisation des Plastiques et de la Plasturgie) T57L, Fibres de lin pour composites plastiques, 2008.

## **I.6.4 Collaborations académiques**

<b>Période</b>	<b>Partenaires/thèmes</b>	<b>Financement</b>
1997-00	Dr Delaunay (ISITEM Nantes), Pr R. Erre (CRMD Orléans) dans le cadre de 3 thèses menées en parallèle (Projet MENZOLIT)	Industriel
2007-11	Pr A. Bergeret, Ecole des Mines d'Alès, dans le cadre de deux thèses sur les polymères et (nano)composites alvéolaires biosourcés	Fonds propres
2008-11	Pr Cassagnau, INSA Lyon ; Pr D. Froelich, ENSAM Chambéry ; Dr C. Gondard, Institut Supérieur de Plasturgie d'Alençon (ISPA) ; dans le cadre du projet collaboratif MATORIA ( <b>MAT</b> ériaux d' <b>O</b> rigine <b>R</b> enouvelable Innovants pour l' <b>A</b> utomobile)	Fond Unique Inter-ministériel, Pôles de compétitivité Mov'eo, Axelera, Plastipolis
2008-09	Pr T. Czigány, Budapest University of Technology and Economics, Dpt of Polymer Engineering, dans le cadre d'un projet sur l'analyse expérimentale et de la modélisation de l'injection de polymères biodégradables	Programme PHC franco-hongrois Balaton (Egide)

## **I.6.5 Collaborations industrielles**

<b>Période</b>	<b>Partenaires/thèmes</b>	<b>Financement</b>
2008-11	PSA, Mécaplast, Visteon, Plastic Omnium, Valéo, Dehondt, Polyone, Roquette, Arkéma: Projet MATORIA ( <b>MAT</b> ériaux d' <b>O</b> rigine <b>R</b> enouvelable Innovants pour l' <b>A</b> utomobile)	Fond Unique Inter-ministériel, Pôles de compétitivité Mov'eo, Axelera, Plastipolis
2008	Anios : Etude de la fragilisation de polycarbonates en présence d'agents antimicrobiens	Industriel
2008	Jokey France : Amélioration des propriétés barrières et de la résistance mécanique en compression de seaux injectés en polypropylène	Industriel
2004-07	Arkéma & Hutchinson : Etude des relations entre conditions de transformation et comportement en fluage à température élevée de pièces injectées en polyamides chargés de fibres de verre longues	Industriel
2002-05	Saint-Gobain Vetrotex International : Influence des paramètres de transformation sur la dégradation du renfort de thermoplastiques PET chargés fibres de verre longues (GFL) et incidence sur le comportement mécanique de pièces moulées	Industriel
2002-03	Valéo Eclairage et Signalisation : Mise en place d'une commande de régulation sur une pression dans l'empreinte pour projecteurs automobiles en BMC injecté	Industriel
2001-02	Hutchinson, Ticona (D) : Etude des relations entre le procédé et le comportement en fluage à température élevée de pièces injectées en polyamides chargés de fibres de verre	Industriel
2001-02	Valéo Eclairage et Signalisation, SDE Schneider Electric, Menzolit : Développement d'un système de commande pour améliorer les procédés de transformation des BMC par injection et injection-compression	Industriel
2001	TI Group Automotive Systems (Valbroo) : Etude des défauts de moulage sur corps de pompe en PPS	Industriel
2000	Brandt : Etude du vieillissement thermique et hydrothermique d'éprouvettes en PBT	Industriel
2000	Française du Lin et du Chanvre (FLC) : Optimisation de tissés polypropylène/lin	Industriel
1999	Appryl : Caractérisation des longueurs de fibres sur éprouvettes injectées en polypropylène chargé	Industriel
1999-2000	Faurecia : Incidence de la microstructure sur le comportement mécanique en sollicitation rapide de pièces injectées en polypropylène	Industriel
1999	Galoo Plastic : Amélioration des propriétés mécaniques de polyoléfinés après traitement industriel de résidus de broyage	Industriel
1997- 00	Menzolit : Optimisation du moulage par injection des composites BMC	Industriel
1993-96	Renault : Influence du couplage des orientations moléculaires et des contraintes internes sur la stabilité dimensionnelle des pièces injectées	Industriel
1990-91	Renault : Etude et conception d'un appareil de mesure de la réactivité des résines polyesters SMC et BMC	Industriel

## **II. PRESENTATION DES TRAVAUX DE RECHERCHE**



## II.1 Contexte général et positionnement des activités de recherche

### II.1.1 Contexte technico-économique

L'industrie de la transformation des matières plastiques est l'un des secteurs industriels des plus dynamiques, avec un chiffre d'affaires présentant une progression dépassant 25% sur 5 ans (29,8 milliards d'euros en 2005). Parmi les modes de transformation des polymères, l'**injection haute pression** est, après l'extrusion, la technologie de mise en forme la plus utilisée avec près de 30% de la consommation des matières plastiques. Ce procédé de transformation représente près de 50% du parc de machines français avec un chiffre d'affaire s'élevant à plus de 40% du poids économique de la profession. Adaptée de la mise en œuvre des métaux légers au milieu du XX<sup>ème</sup> siècle, l'injection haute pression est de loin la technique de transformation la plus productive et la plus versatile. Elle offre en effet de nombreux avantages tels que des cadences élevées et l'obtention de forme complexes sur une large gamme de matériaux et de poids de pièces. Toutefois, le nombre important de paramètres d'entrée susceptibles d'agir sur le procédé en le déstabilisant en fait un procédé complexe, pour lequel il est délicat de maintenir un niveau de qualité constant.

L'accroissement de l'utilisation des pièces en polymères injectés dans de nombreux secteurs industriels, pour des applications à technicité croissante répondant à des cahiers des charges de plus en plus contraignants, passe nécessairement par une augmentation significative des propriétés thermomécaniques. C'est la raison pour laquelle les matériaux composites, association hétérogène d'une matrice organique (thermoplastique ou thermodurcissable) et d'un renfort (particulaire ou continu), ont été développés. Ces matériaux offrent en effet des potentialités en terme de propriétés qui ne sont pas uniquement liées aux propriétés individuelles des constituants, mais aussi à celles des interfaces entre eux. Ainsi, parmi les différentes familles de composites, les **polymères renforcés par des fibres coupées**, qu'ils soient thermoplastiques ou thermodurcissables, présentent le plus fort développement de la fin du XX<sup>ème</sup> et du début du XXI<sup>ème</sup> siècles. Leur intérêt réside dans l'utilisation des mêmes techniques de moulage que les thermoplastiques non renforcés avec une augmentation remarquable des performances mécaniques, thermomécaniques et dimensionnelles des polymères de base.

Néanmoins, du fait même de la longueur résultante de la fibre après transformation, le renforcement par des fibres coupées courtes (de longueur inférieure à 1mm après moulage) se trouve limité. Par conséquent, l'amélioration des propriétés des pièces requiert une augmentation plus significative de l'efficacité du renfort (c'est à dire, augmentation de la qualité de l'interface fibre/matrice et du rapport de forme (longueur/diamètre des fibres)), couplée à une maîtrise de son orientation. Ainsi, ont été développés les **polymères renforcés de fibres coupées longues** pouvant répondre aux nouvelles exigences du marché. Dans la famille des polymères thermoplastiques, les GFL (Granulés à Fibres Longues), ou en anglais LFT (Long Fibre Thermoplastics), et dans celui des résines thermodurcissables, les BMC (Bulk Molding Compound) et CIC (Compound Imprégné en Continu) renforcés de fibres de verre de 25 à 50 mm, offrent une augmentation remarquable des performances mécaniques par conservation de l'intégrité du renfort (de verre principalement) grâce au recours à la technologie de transformation par injection-compression.

En combinant les avantages de la technologie d'injection des polymères renforcés de fibres de verre courtes et des composites thermoplastiques de type GMT (Glass Mat reinforced Thermoplastic), les polymères thermoplastiques renforcés de fibres de verre longues (GFL) ont su s'imposer grâce à leurs excellentes performances mécaniques instantanées (résistances et rigidités en traction ou flexion, propriétés à l'impact) et à long terme (fluage ...), notamment dans l'industrie automobile. C'est en effet dans ce domaine d'application que les GFL ont montré un grand potentiel en terme de coûts et d'allègement des véhicules en remplacement du métal [1]. Ciblé à l'origine principalement sur le renforcement du polypropylène, le marché s'est ouvert progressivement à d'autres matrices. Ainsi, depuis une quinzaine d'années, la gamme de polymères renforcés de fibres de verre longues s'est considérablement diversifiée avec des matrices polyoléfiniques (polypropylène et polyéthylène haute densité), polyamides 6 et 6-6, polyester (poly(ethylene terephthalate), poly(butylene terephthalate)), polyacétal (poly(methylene oxyde)),

alliages polycarbonate/ABS (acrylonitrile-butadiène-styrène) ou polyuréthanes. Limitée à 490.000 tonnes en 2003, la consommation en matériaux composites thermoplastiques des constructeurs automobiles européens a enregistré une hausse de plus de 14% en 2005 et prévoit une croissance annuelle de presque 6% jusqu'en 2010 en offrant de belles perspectives pour les GFL [2].

Plus récemment, une nouvelle catégorie de charges, nommées **nanocharges**, est apparue sur le marché (nanosphères de silice, nanotubes de carbone, nanoplaquettes d'argile, whiskers de cellulose). Elle a suscité un véritable engouement scientifique et donné lieu à une multitude de travaux tant expérimentaux que théoriques. L'échelle de la microstructure induite, nanométrique, est radicalement différente de celle générée précédemment par les fibres coupées courtes ou longues, notamment parce que les distances interparticulaires sont de l'ordre des dimensions des macromolécules de polymères. Moyennant l'obtention d'une dispersion optimale des charges dans la matrice, ces nanoparticules peuvent conduire, du fait de leur rapport de forme (surface sur volume, longueur sur diamètre) très élevé, à des améliorations conjointes et très importantes de plusieurs performances pour des taux d'incorporation extrêmement faibles (de l'ordre de quelques %). L'industrie a tenté d'intégrer relativement rapidement les **nanocomposites** dans les produits fabriqués, notamment dans les secteurs de l'automobile et de l'emballage, dans la mesure où ils permettent d'envisager le remplacement de polymères techniques coûteux par des polymères de commodité moins chers sans rien perdre au niveau des performances. Le marché des nanocomposites (nanoplaquettes d'argile, les plus répandues, et nanotubes de carbone principalement) représentait en 2006 environ 90 millions \$US avec une croissance prévue de 20% par an, ce qui conduit à un marché prévisionnel de plus de 200 millions \$US en 2008 [3].

En parallèle, le coût croissant des énergies fossiles (pétrole, charbon) et la menace de raréfaction des ressources correspondantes, associés à la pression sociétale et environnementale accrue au début du XXI<sup>ème</sup> siècle (réduction de la pollution et des gaz à effet de serre) ont conduit l'industrie des plastiques et de la plasturgie à intégrer les préoccupations de **développement durable**. Une conséquence immédiate a été un regain d'intérêt envers les alternatives issues de ressources renouvelables (végétales et animales), pourtant déjà brevetées pour certaines à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle et utilisées au début du XX<sup>ème</sup>. S'en sont suivies la mise au point et la commercialisation de matériaux de substitution aux matériaux issus des ressources fossiles, dont les performances demandent toutefois encore à être améliorées et les technologies de transformation adaptées et optimisées. Ainsi, les **polymères ou renforts issus de ressources renouvelables** (agriculture, sylviculture...) ont particulièrement retenu l'attention des professionnels de la plasturgie (producteurs, transformateurs, laboratoires), sans toutefois pouvoir encore, à ce stade des développements, concurrencer les solutions traditionnelles (verre/polypropylène par exemple) faute d'avoir atteint un degré suffisant de maturité et de maîtrise de leur mise en œuvre par des procédés industriels susceptibles de gouverner leurs performances finales. Au-delà du secteur de l'emballage, le premier concerné et le premier mobilisé sur ce thème mais caractérisé par le caractère éphémère de ses produits, les compounds ou composites bio-sourcés, i.e. préparés à base de composants issus de ressources renouvelables, trouvent aussi leur place dans le secteur automobile, caractérisé par une recherche de durabilité dans le temps (10-15 ans). Cette industrie a en effet été incitée à développer des concepts de durabilité environnementale et à reconsidérer les ressources renouvelables du fait de la mise en place de directives européennes sur la fin de vie des véhicules [4]. Toutefois, l'industrie automobile exige des matériaux composites utilisés dans les véhicules des niveaux de propriétés élevés en termes de résistances thermomécaniques, notamment en choc et à long terme (fatigue, fluage), ou de précision et stabilité dimensionnelles. De ce fait, les applications actuelles sont essentiellement limitées aux pièces « intérieures véhicule » et, si des fibres naturelles sont utilisées, elles le sont encore majoritairement en association avec des matrices polymères issues de ressources fossiles (comme le polypropylène).

Enfin, les contraintes économiques des marchés imposent des **développements rapides des produits**, qui se traduisent par une réduction des temps de conception des pièces plastiques et une nécessité d'optimiser dans des délais brefs leur mise en œuvre et leur qualité. La notion de qualité des pièces plastiques injectées peut se définir par trois composantes principales : les propriétés d'aspect (transparence, coloris, surface...), les propriétés d'usage (propriétés thermomécaniques, durée de vie ...), la précision et la stabilité dimensionnelle des pièces (retraits

et gauchissement). Les coûts prohibitifs du manque de qualité des pièces injectées (rebuts de fabrication, vieillissement prématuré des pièces, défauts de conception des pièces et outillages, irrégularité du procédé ...) impliquent de plus en plus l'ensemble des industriels de la profession. Ainsi, un grand nombre de travaux sont développés en **collaboration avec des laboratoires de recherche** (universitaires, écoles d'ingénieurs), producteurs de matières premières, éditeurs de codes de simulation, transformateurs et donneurs d'ordre industriels (constructeurs, équipementiers). Les principaux thèmes abordés concernent en particulier l'amélioration des formulations, l'optimisation des réglages par une meilleure connaissance des lois de comportement à l'état fondu et solide alliée au développement des matériels de transformation (en particulier en ce qui concerne les commandes de presses à injecter), le développement d'outils informatiques d'aide à la conception des pièces et outillages.

## **II.1.2 Positionnement des activités de recherche**

Les recherches engagées sur l'**injection des polymères renforcés** ont pour objectif général la détermination des **relations entre paramètres de mise en œuvre, structure des matériaux et propriétés des pièces fabriquées**. Les paramètres de mise en œuvre représentent, d'une part les paramètres de commande (vitesses, pressions, températures ...), d'autre part les paramètres de définition de l'outillage de mise en forme (position et dimensions des seuils d'entrée du polymère dans les moules par exemple). Les recherches menées conduisent à l'établissement de relations "entrée – sortie" pour différentes variantes du procédé de moulage par injection. Elles sont basées sur des études expérimentales réalisées en instrumentant les machines et les outillages, afin de suivre l'état du matériau de l'entrée à la sortie du système, en fonction des paramètres imposés et des propriétés mesurées, l'ensemble étant réalisé et validé sur des machines industrielles. Les analyses effectuées ont pour finalité d'explicitier les phénomènes thermomécaniques mis en jeu lors de la transformation des polymères (liés à la technologie utilisée et aux propriétés physiques et rhéologiques spécifiques des matériaux concernés) et leur incidence sur la structure et/ou le comportement des pièces finies. Les résultats obtenus en termes de relation mise en œuvre/structure/propriétés visent à une meilleure maîtrise de la conception, de la fabrication et de l'utilisation des produits fabriqués.

Les travaux ont été menés sur différentes familles de matériaux (thermodurcissables renforcés de fibres coupées, thermoplastiques renforcés de fibres coupées, thermoplastiques thermodynamiquement nanostructurés ou, plus récemment, renforcés de nanoparticules ou alvéolaires). Leurs constituants sont issus selon le cas de ressources fossiles (essentiel des travaux réalisés) ou renouvelables (volet abordé plus récemment).

Ainsi, un premier volet a été consacré à l'injection de compounds thermodurcissables à fibres discontinues verre/polyester insaturé (de type BMC). Deux programmes de recherche successifs se sont attachés à comprendre les interactions entre matériau (formulation et réactivité des compounds), procédé (trityque pression-temps-températures de moulage), conception de l'outillage (forme, dimension et position des seuils, qualité de l'acier, du polissage et du traitement de surface) et propriétés (de surface (rugosité, brillance), mécanique (choc) et de volume (homogénéité)), puis à proposer un nouveau mode de pilotage de process.

Un second volet a concerné l'injection et l'injection-compression des thermoplastiques techniques (PP, PET, PA6, PA6-6) renforcés de fibres de verre coupées longues (de type GFL). Ces matériaux permettent une augmentation significative des performances mécaniques (flexion, choc, comportement à long terme...) par rapport à leurs homologues chargés de fibres courtes, sous réserve toutefois de maîtriser les mécanismes d'orientation et de dégradation du renfort lors de leur mise en œuvre. Les recherches, menées dans le cadre de trois programmes successifs, ont conduit à optimiser le couple matériau-procédé de fabrication de pièces techniques en GFL.

Une troisième voie de renforcement des polymères thermoplastiques est actuellement encore en cours d'investigation. Elle concerne l'utilisation d'une nouvelle famille de copolymères blocs qui offrent l'avantage d'être miscibles dans la plupart des polymères. Ces ter-polymères blocs (SBM ou MAM) sont des nano-additifs permettant d'obtenir une organisation à l'échelle nanométrique de la matrice. Ceci permet d'envisager d'augmenter significativement sa résistance

en améliorant sa tenue en température, sans altérer ses autres propriétés spécifiques (résistance chimique, module, transparence ...). L'apport de ces nouveaux matériaux sur d'autres performances cruciales dans le domaine des pièces injectées telles que la précision et la stabilité dimensionnelles, l'aspect ainsi que la résistance aux chocs et la tenue à long terme sous chargement mécanique permanent ou cyclique, restent cependant à confirmer et à quantifier.

Enfin, a été amorcée plus récemment, en 2008, une contribution au développement de l'injection des polymères bio-sourcés, alvéolaires ou non, renforcés ou non de fibres végétales et/ou de nano-charges naturelles dans le cadre de trois programmes de recherche menés en parallèle. La finalité est de maîtriser la mise en oeuvre de ces matériaux sur des moyens de production industriels (dispersion, orientations, ségrégation, dégradation des charges/renforts ; morphologie des cellules) et mettre en évidence les mécanismes de fragilisation et/ou de renforcement induits par les microstructures des pièces moulées, générées par la transformation en relation avec les formulations des matériaux.

## **II.2 Injection des compounds thermodurcissables à fibres coupées**

Les matériaux composites à base de résine thermodurcissable polyester insaturé à retrait compensé, chargée et renforcée, connaissent un développement important sur des marchés très porteurs tels que ceux de l'industrie automobile (panneaux de carrosserie...), de l'électrotechnique (pièces de grandes dimensions), de l'électroménager (pièces d'aspect), ou des télécommunications (antennes paraboliques). Ils se présentent avant moulage, soit sous forme de préimprégnés en feuilles (SMC, Sheet Molding Compound), soit sous forme de "compound" en vrac (BMC, Bulk Molding Compound).

Le moulage par injection des matériaux thermodurcissables est actuellement une technologie largement utilisée pour la production en grande série de pièces complexes. Si le moulage par injection des pièces en polymères thermoplastiques a largement été étudié lors des dernières décennies à la fois sur les plans technologiques et scientifiques à travers la compréhension des mécanismes thermo-rhéologiques, la simulation numérique ou encore le contrôle du procédé, celui des matériaux thermodurcissables, et notamment celui des compounds BMC, n'avait pas bénéficié des mêmes attentions jusqu'à présent. Ainsi, si quelques études de fond [5-8] ont contribué à une meilleure connaissance de ces matériaux et des propriétés induites, les résultats obtenus à l'échelle laboratoire ont rarement été transposés dans l'industrie. De ce fait, le moulage par injection des BMC reste un procédé particulièrement difficile à maîtriser et génère des taux de rebuts élevés.

Les travaux engagés après un état de l'art approfondi concernent l'optimisation du moulage par injection des composites BMC. Ils ont été menés en deux phases successives :

- La première traite des relations entre les écoulements, la structure, l'état de surface et les propriétés mécaniques et vise à définir l'environnement technologique le plus favorable à la réalisation de pièces techniques d'aspect en BMC (Thèse Ménio [TH1]).
- La seconde a pour objectif de contribuer à l'optimisation du cycle de moulage par injection par la mise en place d'un contrôle actif du procédé se basant sur l'histoire thermo-mécanique du compound durant sa phase de réticulation, afin d'améliorer les performances des pièces et de réduire la dispersion de la qualité (Masters Cilleruelo [MR2] et Gallego [MR3]).

### **II.2.1 Etat de l'art sur le moulage par injection des compounds BMC**

La résine de polyester insaturé utilisée dans les formulations des BMC est le résultat de la polycondensation entre un anhydride maléique et un propylène glycol, appelé pré-polymère polyester. La deuxième étape de formation du polyester insaturé consiste à mettre en solution le pré-polymère dans un monomère dilueur, généralement le styrène. Il s'ensuit alors une réaction radicalaire de copolymérisation entre le pré-polymère et le styrène. Cette réaction très exothermique crée un réseau tridimensionnel s'accompagnant d'un retrait volumique pouvant atteindre 10 %. La copolymérisation du système polyester insaturé-styrène peut être décrite par un

modèle de type mécanistique décrivant la réaction en termes chimiques: initiation, amorçage, propagation, terminaison. Par ailleurs, la réticulation de la résine est accompagnée par la formation de trois types chimiques d'après le mécanisme de copolymérisation radicalaire des réseaux polyester de Yang et Lee [9] :

- Réticulation intermoléculaire contribuant à la formation d'un réseau tridimensionnel
- Réticulation intramoléculaire qui augmente la densité de réticulation.
- Branchement du styrène sur le polyester.
- Homopolymérisation du styrène.

Dans le schéma réactionnel de copolymérisation, il existe un point singulier de gélification caractérisant l'apparition d'un réseau tridimensionnel irréversible infini. La formation du gel apparaît dès le début de la réaction chimique par la formation de microgels. La coalescence de ces microgels donne ensuite naissance à un macroréseau. Le macroréseau ainsi formé se caractérise par une forte hétérogénéité de la densité de réticulation, c'est à dire par la coexistence de zones plus ou moins réticulées. Le degré de copolymérisation est influencé par la teneur relative en styrène, le taux d'insaturation, le système catalytique, la température et la pression. Une augmentation de la teneur en styrène accélère la réticulation en réduisant le temps de gel, mais pénalise la conversion du styrène par rapport à celle du polyester [9]. La teneur en styrène induit deux types de structure (figure 1). Le degré d'insaturation favorise les réactions interparticulaires et ralentit la cinétique de réticulation. La compacité des pelotes augmente et la taille des macrogels diminue lorsque le degré d'insaturation augmente [9,10]. Les conditions de transformation jouent un rôle non négligeable sur la morphologie des compounds. Ainsi, la taille des particules diminue lorsque la température augmente et augmente lorsque la pression augmente [11]. Une augmentation de pression conduit à des temps de réaction plus courts et à de meilleures propriétés mécaniques par élévation de la conversion finale [12].

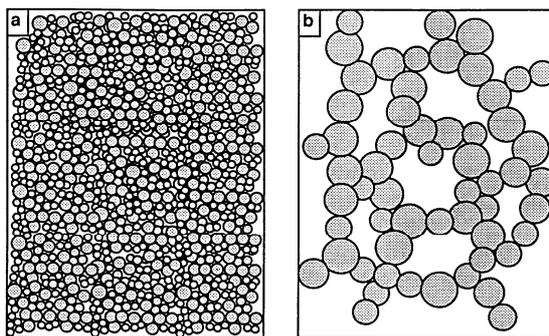


Figure 1 Morphologie du réseau en fonction de la teneur en styrène  
(a) structure en écaille, correspondant à un faible taux de styrène,  
(b) structure en corail, correspondant à un taux de styrène élevé [9]

Des charges d'origine minérale, en général du carbonate de calcium, sont incorporées à la résine dans des proportions importantes (60% en masse). Leur effet sur les vitesses de réaction est important. La vitesse de réaction augmente avec le taux de charges et leur présence réduit le temps de gel en favorisant la décomposition de l'amorceur [13]. Les fibres ajoutées à la formulation permettent, quant à elles, d'améliorer les caractéristiques mécaniques.

La copolymérisation polyester-styrène s'accompagne d'un retrait élevé (10%) altérant tant les propriétés dimensionnelles que les propriétés de surface des pièces. Aussi, les formulations sont additivées d'un polymère thermoplastique permettant de compenser ce retrait. La présence d'un additif thermoplastique provoque une séparation de phase entre additif et base organique en cours de réaction, provoquée par la modification de l'état thermodynamique du mélange. La création de microvides au sein de l'additif ou de son interface avec le réseau polyester génère la compensation de retrait [14]. Le retrait au moulage augmente avec la pression, et diminue lorsque la température baisse [11]. Une description phénoménologique de la compensation de retrait est illustrée sur la figure 2.

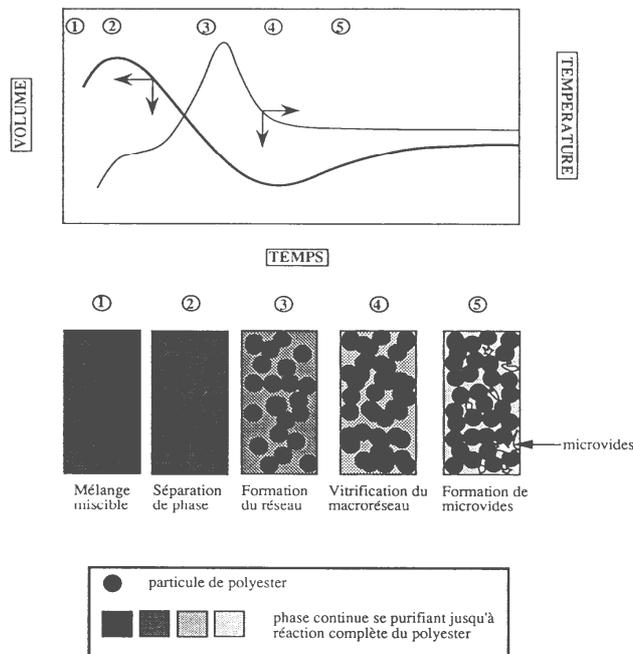


Figure 2 Description phénoménologique de la compensation de retrait [11]

Contrairement à Ruffier [10], Guillon [15] avance qu'une augmentation de pression diminue le nombre de microvides. Cet auteur confirme le fait que les paramètres de formulation et de mise en œuvre modifient systématiquement l'organisation des microstructures. D'après lui, les cavités de faibles dimensions renforcent le matériau et leur coalescence, et ont un effet néfaste à des taux élevés en additif. Ainsi, les propriétés mécaniques optimales sont associées à un nombre de petites cavités maximal. Il s'agit alors de trouver un compromis entre une bonne tenue mécanique et une compensation de retrait acceptable.

En résumé, chaque constituant présent dans la formulation d'un BMC joue un rôle spécifique qui contribue à l'élaboration d'un produit final de qualité. La réticulation des polyesters insaturés-styrène est une réaction de copolymérisation radicalaire hétérogène. Cette réaction est accompagnée par la formation d'un réseau macroscopique résultant de la coalescence des microgels. L'addition d'un polymère thermoplastique permet de compenser le retrait de polymérisation tout en modifiant les propriétés mécaniques et la morphologie du matériau. Le mécanisme de retrait, bien qu'étant mal identifié, semble étroitement lié à la création de microvides au sein du matériau pendant la réaction.

En ce qui concerne la structure induite par l'orientation des fibres lors de l'injection des compounds BMC, une structure en couche est également constatée [16,17] : Cependant, les études sont partielles et il est difficile d'affirmer que les règles régissant l'orientation dans les thermoplastiques sont transposables aux cas des thermodurcissables. Les principaux résultats disponibles sont issus des travaux de Mavon [18]. Cet auteur a noté que le coeur des échantillons était constitué de nodules polyesters (macro-gels) noyés dans la phase thermoplastique, dans lequel se créent de nombreux microvides. Les observations faites après attaques successives révèlent la présence d'une seconde phase polyester d'aspect très dense présente sous la forme d'un macro-réseau enrobant les constituants minéraux, appelée phase polyester "compacte". Les défauts de surface observés sur pièces composites en BMC sont de natures différentes. Certains sont inhérents à l'état de surface du moule (rayure, piqûres), d'autres sont dus à la décohésion existant entre le coeur et la peau. Les nodules polyesters sont en effet présents juste en dessous de la surface. Après démoulage, des zones "d'arrachement" laissant apparaître les nodules polyesters sont visibles (Figure 3). Ces défauts de surface témoignent de la mauvaise adhérence existant entre la peau et la structure sous-jacente.

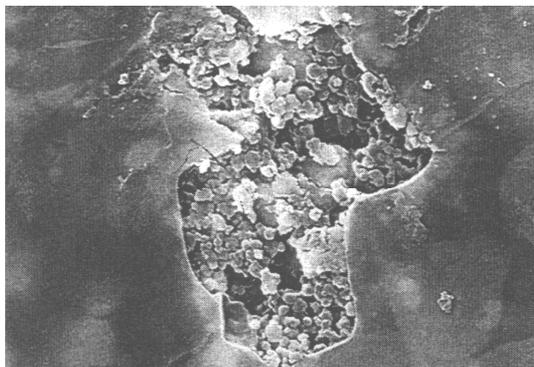


Figure 3 Mise en évidence d'un défaut de surface du BMC [18]

Ceci montre qu'il se forme lors du moulage, une peau de surface, dans laquelle il n'y a pas de séparation de phase entre la résine polyester et l'additif thermoplastique comme cela se produit dans la masse. Les défauts de surface observés sont alors probablement liés à la séparation de la peau de la masse pendant l'opération de démoulage et pourraient correspondre à une zone pauvre en agent de démoulage. Mauzac [19] a montré que cette couche de peau est de même nature que la phase polyester "compacte". Elle est constituée essentiellement de chaînons polyester réticulés.

En somme, les différentes études de la surface des BMC montrent qu'il existe une couche d'extrême surface de peau dont l'épaisseur semble être de 100nm. Les caractérisations surfaciques élémentaires montrent que cette couche de peau est de nature organique. Il y a coexistence des deux phases polyester: une phase nodulaire et d'une phase globulaire compacte. La peau de surface est de même nature que la phase polyester compacte [17]. C'est la présence d'agents démoulants internes qui est à l'origine de la formation de la phase polyester compacte. Cette phase capture les ions métalliques du stéarate de calcium, empêchant ainsi la formation d'un film homogène de démoulant à la surface. Le stéarate de calcium se présente en surface sous forme d'acide stéarique [20].

En conclusion, les défauts de surface des pièces injectées constituent un réel problème industriel dans la mesure où l'aspect est un critère de qualité de plus en plus important. La nature des défauts rencontrés est fonction des conditions de transformation, de la géométrie de l'outillage et du matériau transformé. Les rares études concernant l'analyse de surface de composites BMC, montrent que :

- l'extrême surface est composée de matière organique (couche épaisseur variant de 10 à 100 nm selon les auteurs). La phase polyester apparaît sous forme d'une phase nodulaire et d'une phase compacte. L'absence locale d'agent de démoulage en surface laisse entrevoir la structure nodulaire sous-jacente créant des défauts de surface.
- les compounds BMC sont des matériaux hétérogènes et anisotropes présentant une cinétique chimique et une rhéologie étroitement liées au degré d'avancement de la réaction.
- les mécanismes gouvernant l'orientation et de la répartition des fibres dans les pièces semblent similaires à ceux relevés pour l'injection des polymères thermoplastiques renforcés de fibres courtes. Cependant la répartition entre l'épaisseur relative de la zone de cœur et celle des zones de surface diverge totalement des thermoplastiques : l'épaisseur de la zone de cœur est beaucoup plus importante dans le cas des thermodurcissables ( $\approx 70\%$ ).

Dans ce contexte industriel et scientifique, il est apparu nécessaire de clarifier les mécanismes de génération des défauts de surface des pièces injectées en BMC à travers une analyse des relations matériau/procédé/propriétés de surface (brillance, rugosité), tout en optimisant les propriétés mécaniques (choc) et de volume (homogénéité).

## **II.2.2 Relations structure/procédé/propriétés des pièces injectées en BMC**

L'étude a été menée dans le cadre de la thèse de doctorat de S. Ménio [TH1] en collaboration avec la société Menzolit selon un programme de recherche décomposé comme suit :

- Une étape préliminaire a permis d'établir, sur pièces industrielles fabriquées par injection de BMC, un diagnostic général afin de mettre en évidence le caractère hétérogène et anisotrope des pièces. Les hétérogénéités locales ont été analysées en relation des grandeurs d'entrée du procédé.
- Sur la base d'un plan d'expériences, les paramètres directeurs de la qualité de surface de pièces à géométrie simple (plaques) ont été identifiés et les résultats analysés en regard des grandeurs de sortie du procédé que sont les pressions et les flux de chaleur locaux.
- Un moule prototype à fenêtre transparente a ensuite été conçu afin d'analyser le remplissage et d'étudier les mécanismes d'écoulement du BMC. Les phénomènes observés ont été transposés sur moule semi-industriel.
- Sur ces bases, l'optimisation du procédé (en terme d'état de surface de pièces injectées en BMC) a été étendue à des géométries plus complexes. Sur la base d'un plan d'expériences hybride, l'optimisation a été réalisée à partir de l'examen successif de l'influence d'une dissymétrie thermique entre les deux plateaux du moule, d'une autre géométrie de pièce, d'une vis d'injection avec clapet anti-retour et de la nature du matériau constitutif de l'outillage. On s'est attaché en outre à définir une relation couplant les mécanismes d'écoulement, la structure du matériau et l'état de surface.
- Une dernière étape a consisté, enfin, à vérifier la faisabilité d'une modification du procédé d'injection des BMC correspondant à une transposition du procédé « bi-matières » thermoplastique aux cas des thermodurcissables, en vue de déposer en surface une résine conférant les propriétés de surface souhaitées.

Ainsi, une première étude paramétrique globale, sous forme de plan d'expériences, a été engagée dans le but de sélectionner les paramètres directeurs de transformation en termes d'état de surface, sur moule semi-industriel. Les résultats ont montré que la variable "formulation" était le paramètre le plus significatif, mais que pour une formulation donnée, les modifications des conditions d'injection engendraient des variations significatives du rapport de surface R, défini par Serré [20] comme le rapport diffusion/diffusion+brillance. D'après l'analyse statistique des variations de ce rapport, la formulation, la température de l'outillage, le débit d'injection et la pression de maintien sont les paramètres retenus pour la suite de l'étude. L'examen systématique des enregistrements des grandeurs physiques telles que le flux thermique ou la pression de la matière, a permis d'expliquer un certain nombre de phénomènes physiques et de déterminer avec précision le temps de maintien optimal ( $t_{\text{mini}}$ , figure 4).

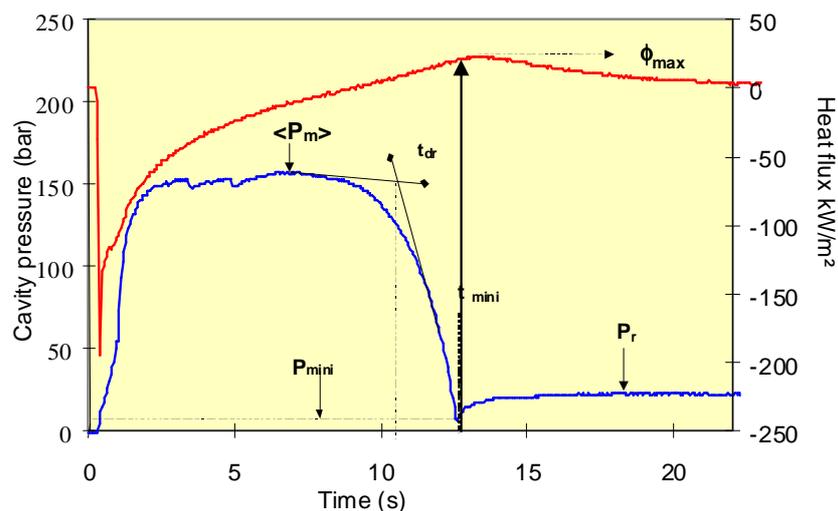


Figure 4 Enregistrement type des pressions et flux de chaleur dans l'empreinte durant le moulage par injection des BMC

L'étude de l'orientation des fibres au niveau du front de matière de pièces incomplètes a révélé la présence d'un écoulement de type fontaine (figure 5). Compte tenu de cette observation, une analyse plus poussée des mécanismes d'écoulement du BMC a été engagée. D'abord l'identification du mode de remplissage a été effectuée sur un moule à fenêtre transparente selon le protocole défini par la figure 6. Ces essais ont permis de distinguer trois zones d'écoulement en remontant du front de matière vers le seuil d'injection (figure 7) :

- Au passage du seuil, formation d'un front non collant d'épaisseur et de longueur constante, le comportement s'apparentant à celui d'un fluide à seuil.
- Écoulement radial après le passage du seuil induisant une élongation divergente majoritaire par rapport au cisaillement.
- Écoulement unidirectionnel où les contraintes de cisaillement participent à l'orientation du renfort dans la direction de l'écoulement.

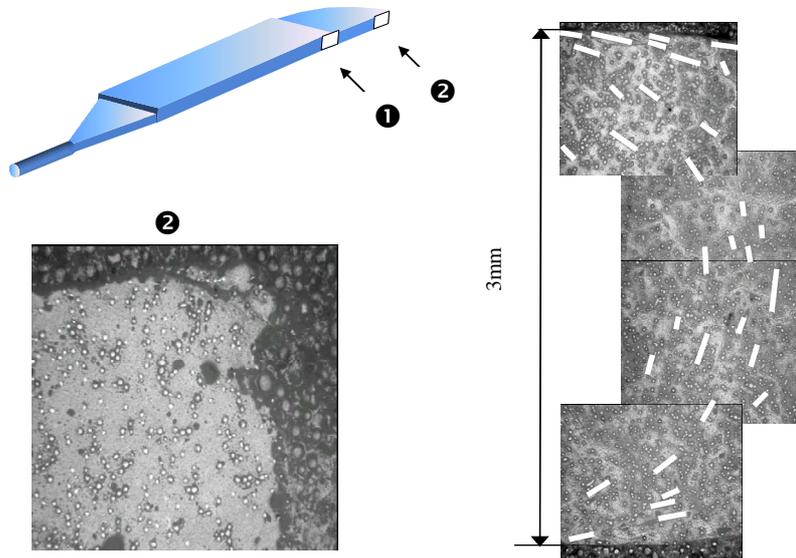


Figure 5 Visualisation de l'état d'orientation des fibres au niveau du front de matière.

① : Écoulement fontaine au niveau du front collant

② : Orientation transversale au niveau du front non collant

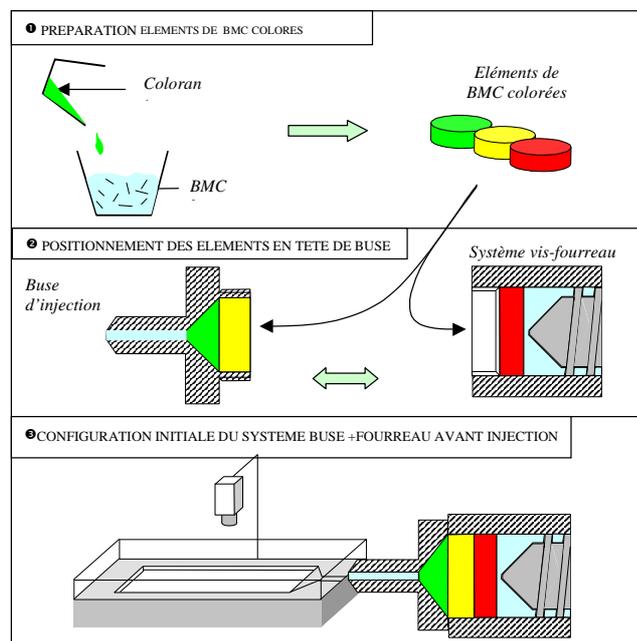


Figure 6. Protocole d'essai pour l'étude de l'écoulement dans une plaque simple.

Lors de l'injection avec moule semi-industriel (plaque complexe avec accidents géométriques (obstacle frontal et tangentiel avec changement de niveau)), la formation d'un front de matière non collant a pu être confirmée. Il provient d'un écoulement bouchon où le renfort conserve l'orientation transversale obtenue au passage du seuil d'injection (extension radiale). Son mécanisme de formation n'a pas pu être clairement identifié et demanderait une étude spécifique approfondie du comportement rhéologique du compound. On peut penser a priori que le taux relativement faible de résine (20%) incorporée à la formulation limite le gonflement au passage du seuil.

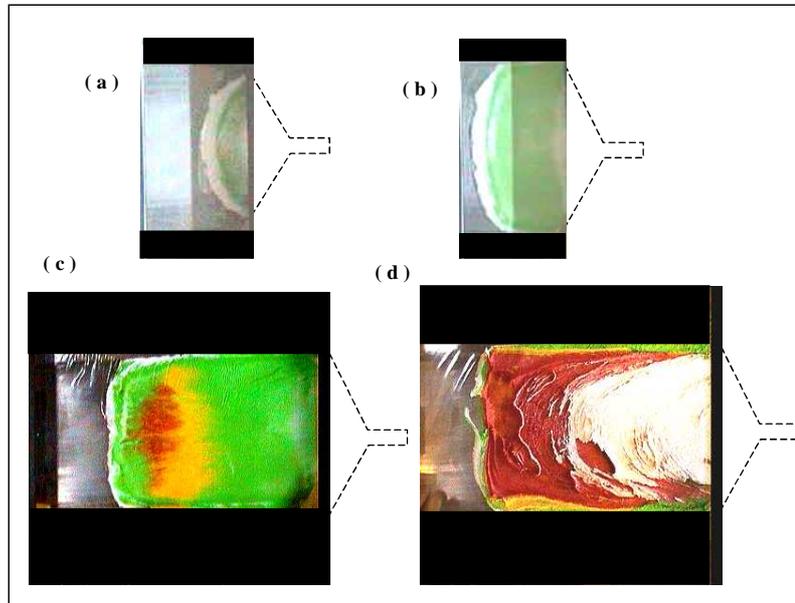


Figure 7 Clichés de la plaque injectée: (a) front non collant, (b) extension radiale (c) vue de dessus en fin de remplissage, (d) vue à cœur en fin de remplissage.

Concernant l'orientation du renfort, les mécanismes d'écoulement identifiés génèrent une stratification en 7 couches. L'écoulement fontaine présent au front de matière provoque la formation d'une couche de peau où les fibres sont orientées préférentiellement dans la direction de l'écoulement. Il s'établit en amont du front de matière un écoulement de cisaillement qui est à l'origine d'une zone de cisaillement maximale au sein de laquelle les fibres sont fortement alignées dans la direction de l'écoulement (figure 8). Les fibres adoptent une orientation transversale au passage de la queue de carpe divergente. La transition entre les couches de surface et la couche de cœur est assurée par une couche où l'orientation est aléatoire.

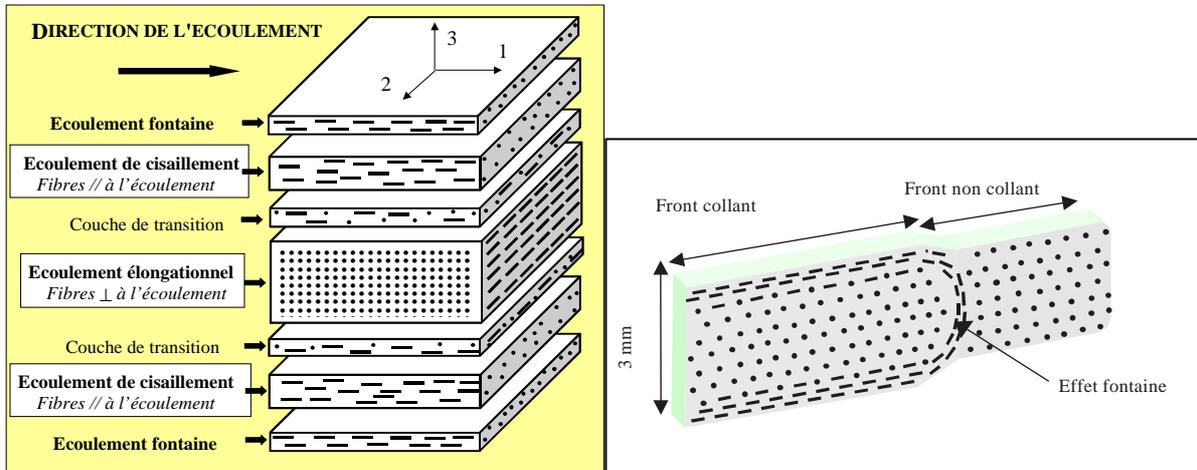


Figure 8. Schématisation de l'orientation du renfort au front de matière.

L'épaisseur relative des différentes couches, notamment à cœur, est affectée par une modification du débit d'injection. Cependant, même si la présence d'une discontinuité géométrique, comme un changement de niveau à épaisseur constante, ne perturbe pas la formation de la peau de surface au delà de l'obstacle, celle-ci affecte de façon significative le profil d'orientation en éliminant la couche de cœur (figure 9). Compte tenu de ce résultat, une entrée en pièce associée à une discontinuité de surface à 90° a été testée. Les analyses ont montré qu'avec une telle entrée, le front de matière non collant disparaît totalement et l'effet de peau est symétrique et continu sur toute la longueur d'écoulement.

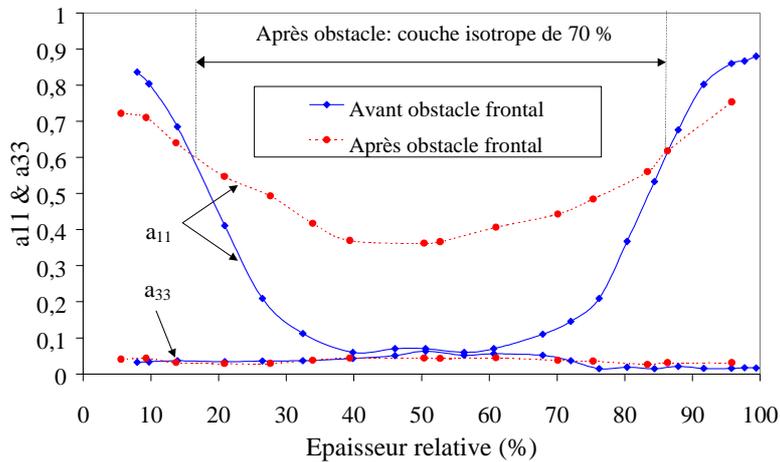


Figure 9 Influence d'un obstacle frontal à l'écoulement sur la distribution d'orientation des fibres suivant l'épaisseur ( $a_{11}$  tenseur d'orientation dans la direction de l'écoulement 1,  $a_{33}$  tenseur d'orientation dans l'épaisseur).

L'optimisation générale du procédé a ensuite été effectuée en tenant compte des mécanismes précédemment mis en évidence, notamment ceux intervenant dans la formation de la surface des pièces. Les conditions d'injection ont d'abord été optimisées, puis l'influence des paramètres physiques, géométriques et technologiques étudiée.

Sur la base d'un plan d'expériences hybride, l'influence des paramètres directeurs de transformation (température de l'outillage, débit d'injection, paramètres de maintien) a pu être mise en évidence. L'analyse statistique des résultats a montré que, localement, les conditions d'injection avaient une influence significative sur la valeur nominale du rapport de surface R (figure 10). Cependant, dans la plage de variations étudiée, il n'a pas été possible d'homogénéiser l'aspect des pièces, l'état de surface s'améliorant en fonction de la longueur d'écoulement. La transposition et la validation des conditions de transformation avec une alimentation transversale ont montré que l'hétérogénéité de surface des pièces était indépendante de la localisation de l'entrée en pièce (figure 11).

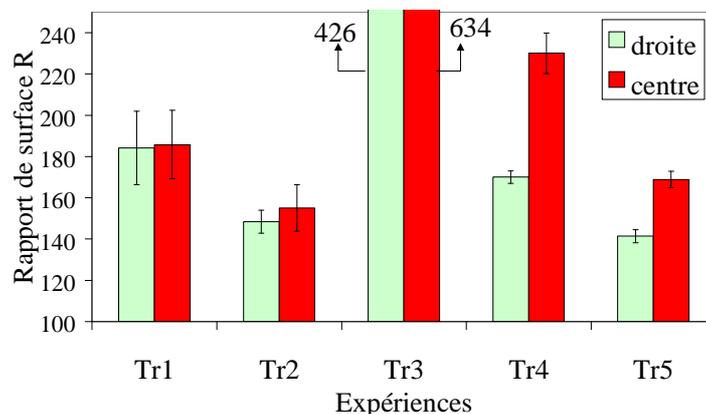


Figure 10 Influence des conditions de transformation sur l'hétérogénéité de surface.

Des analyses de surface des pièces moulées menées au Centre de Recherche sur la Matière Divisée d'Orléans (CRMD) ont confirmé que l'extrême surface des pièces injectées en BMC est composée essentiellement de matière organique [20] (figure 12). La taille des particules dépend, d'une part de la miscibilité entre les microgels et le thermoplastique pendant la réaction de réticulation, et d'autre part, de la compétition entre la cinétique de réticulation et la cinétique de séparation de phase. La miscibilité finale du système est étroitement liée à la miscibilité du mélange résine/thermoplastique/styrène à température ambiante [20].

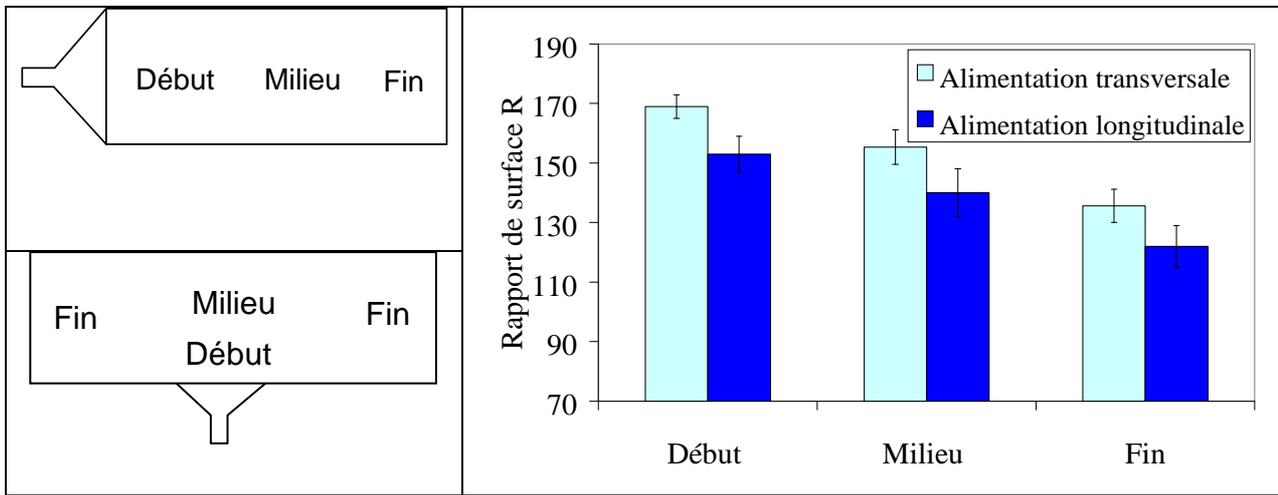


Figure 11 Influence du type d'alimentation sur l'état de surface des pièces injectées dans des conditions optimales.

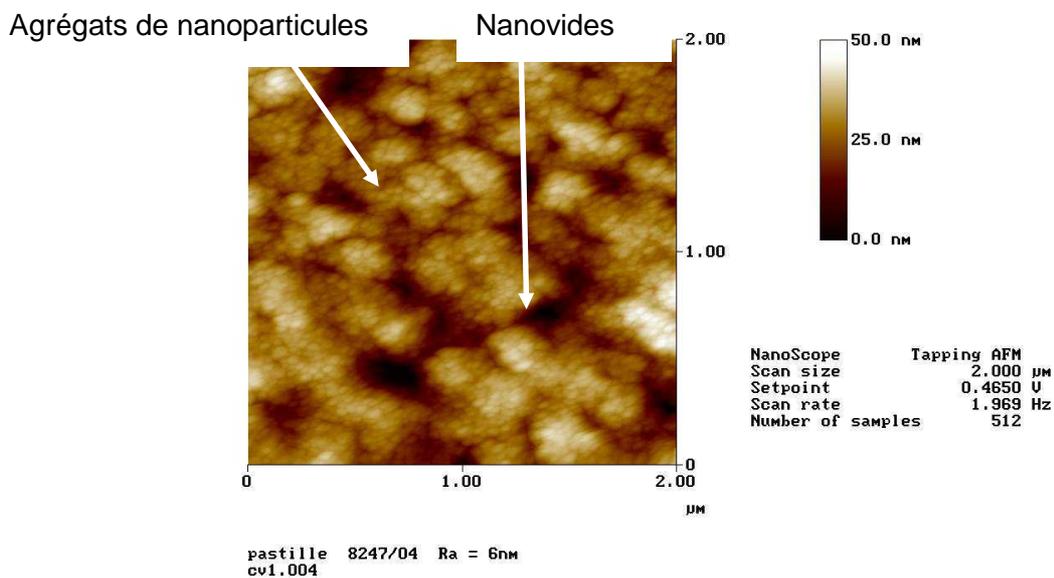


Figure 12 Cliché AFM de la morphologie de surface du BMC [20].

En termes d'optimisation des propriétés mécaniques des plaques BMC, l'étude de la distribution de l'orientation du renfort dirigée par les conditions d'injection a été couplée à celle de la résistance au choc. Elle a mis en évidence la possibilité de contrôler localement le degré d'anisotropie du matériau, notamment en faisant varier les débits d'injection (tableau 1).

Position dans la plaque	Avant la marche		Après la marche
Débit d'injection	100 cm <sup>3</sup> /sec	300 cm <sup>3</sup> /sec	300 cm <sup>3</sup> /sec
Résistance au choc (kJ/m <sup>2</sup> ) : direction écoulement ( <b>R1</b> )	D1=3,7	D1=4	F1=8,2
Résistance au choc (kJ/m <sup>2</sup> ) : direction transversale( <b>R2</b> )	D2=8,2	D2=7,4	F2=7,7
Degré d'Anisotropie : <b>A=R2/R1</b>	2,2	1,85	0,91

Tableau 1 Influence du débit d'injection sur la résistance au choc Charpy

La modification du matériau constitutif et du mode de polissage de l'outillage s'est également accompagnée d'un gain très significatif en termes d'état de surface, et met en évidence toute l'importance du support de moulage (figure 13).

L'utilisation d'une vis munie d'un clapet anti-retour est d'un intérêt industriel évident, dans la mesure où cette particularité technologique s'accompagne d'un gain de 20% de l'état de surface

près du seuil d'injection. De plus, contrairement à l'injection sans clapet, l'évolution de la pression en phase de maintien est très reproductible et ne présente pas de discontinuités (figure 13).

Les essais réalisés avec une entrée du moule en pièce de géométrie optimisée ont montré une symétrie de l'écoulement du matériau avec un axe confondu avec le plan médian de la pièce. Les résultats des analyses de surface ont montré que l'entrée optimisée permettait d'homogénéiser le niveau de brillance des plaques. Cependant, il n'a pas été possible d'égaliser le niveau de diffusion entre le début et la fin de l'empreinte. L'isotropie d'orientation des fibres constatée en fond d'empreinte pourrait favoriser un retrait isotrope, avantageux pour la formation de rugosités plus fines qu'à l'entrée de la pièce où l'orientation des fibres courtes est unidirectionnelle dans toute l'épaisseur.

La figure 13 présente un bilan de l'évolution du rapport de surface au cours de chacune des étapes d'optimisation de l'état de surface.

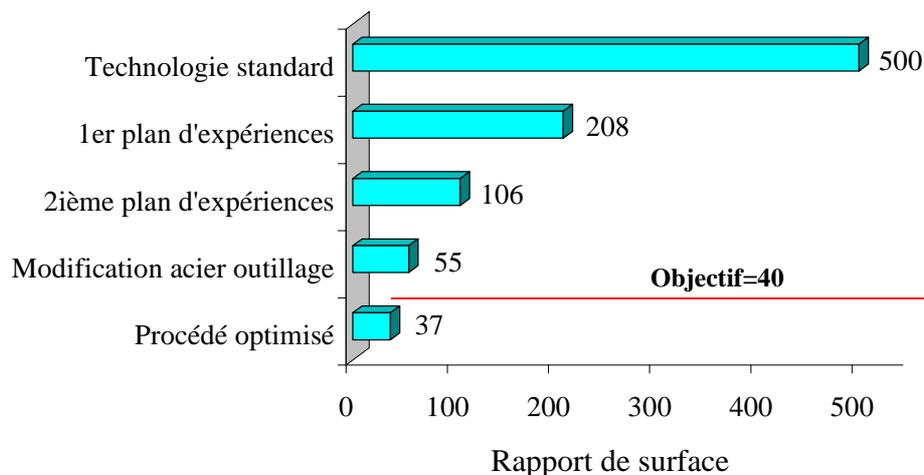


Figure 13 Rétrospective générale de l'évolution du rapport de surface au cours de chacune des étapes de l'étude.

Enfin, dans un dernier temps, les mécanismes d'écoulement mis en évidence ont été exploités pour appliquer le concept « bi-matières thermoplastiques » aux cas des thermodurcissables et optimiser l'état de surface des pièces injectées en BMC. L'idée consiste à placer en tête de buse un petit volume de matière spéciale, avant de procéder à l'injection. Les résultats de cette expérience montrent que la pièce fabriquée est une structure composite sandwich, avec la matière spéciale comme matériau constitutif de la peau de surface, et le BMC à cœur. Cette partie a fait l'objet d'un brevet [B2].

Les perspectives de développement ultérieur de ce programme de recherche sont de :

- Définir le compromis acier-traitement-polissage acceptable, sur la base d'analyses microscopiques (MEB et AFM) afin de choisir une surface type pour l'usinage des empreintes de moules.
- Concevoir une géométrie d'entrée de moule permettant de favoriser dès le début de l'écoulement un cisaillement non négligeable par rapport à l'extension radiale, capable de perturber l'orientation des fibres même à cœur, pour générer un matériau isotrope sur toute la longueur d'écoulement.
- Développer les logiciels de simulation d'écoulement de ce type de matériaux qui puissent prendre en compte la morphologie spécifique aux BMC.
- Développer le concept bimatière en analysant l'évolution du rapport de surface en fonction des paramètres chimiques (constituants de la matière spéciale), rhéologiques (variation du rapport de viscosité entre la peau et le cœur), de transformation (débit d'injection, maintien...) et technologiques.

Ces travaux ont fait l'objet de publications dans les revues à comité de lecture (Pcl-5 et Pcl-6), de communications (Ci-1 à Ci-3, Cn-4, Ca-5), d'une thèse de doctorat (TH1) et d'un brevet (B2).

## **II.2.3 Contrôle adaptatif du procédé d'injection des compounds BMC et CIC**

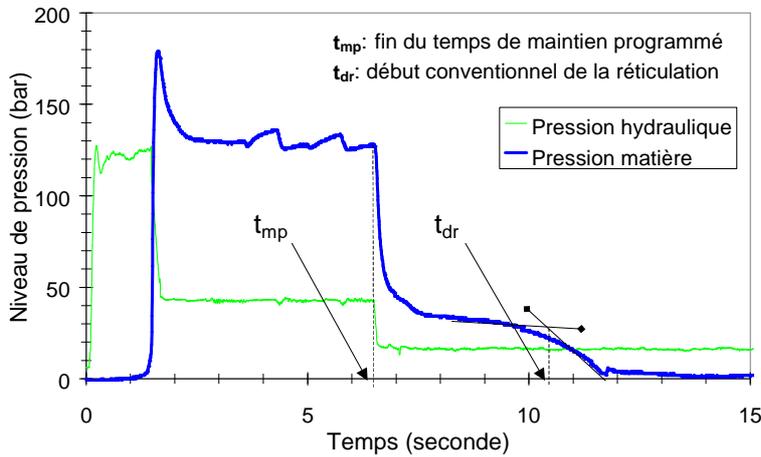
Dans le cas du moulage des compounds thermodurcissables de type BMC, les mécanismes réactionnels de réticulation et de compensation du retrait, couplés aux effets de la pression et de la température, rendent plus complexe la maîtrise de la production. Même si les mécanismes d'écoulement peuvent parfois être assimilés à ceux des matériaux thermoplastiques [Pcl-5, 19], la variabilité des lots de matière, tant sur le plan de la viscosité que sur celui de la cinétique réactionnelle, induit de nombreux défauts de fabrication. Ceux-ci ont des conséquences sur les propriétés d'aspect, mécaniques ou dimensionnelles des pièces [Ci-2, TH1, 4]. Pour apprécier complètement le comportement au moulage de tels matériaux, quatre variables d'état sont à considérer: température  $T$ , pression  $P$ , volume spécifique  $V$  et degré d'avancement de la réaction  $\alpha$ . Si, comme dans le cas des polymères thermoplastiques, le cycle d'injection s'inscrit pièce après pièce sur le même parcours thermodynamique, alors la variabilité du matériau ou du procédé peut être en partie absorbée et la production homogénéisée [21-24]. L'adaptation de ce concept de conduite adaptative au procédé d'injection des compounds thermodurcissables a fait l'objet du dépôt d'une enveloppe Soleau [Es1]. Son principe est décrit ci-après.

### **II.2.3.1 Bases scientifiques du concept de régulation adaptative**

L'étude de l'injection de matériaux composites de type BMC en vue d'améliorer les propriétés volumiques et l'état de surface des pièces menée antérieurement [TH1] (§ II.2.2) a mis en évidence l'interdépendance entre les propriétés de la pièce et l'histoire thermodynamique du matériau lors de sa mise en forme. Il apparaît en effet que la phase de maintien, de par la loi de pression imposée et par sa durée, conditionne la qualité de la pièce, notamment les propriétés d'aspect. Les études menées sur des moules expérimental et industriel instrumentés ont montré que la qualité des pièces injectées dépendait de la relation entre la catalyse de la résine et les paramètres de transformation identifiés par la température du moule, le niveau de pression de maintien et la durée de la phase de maintien.

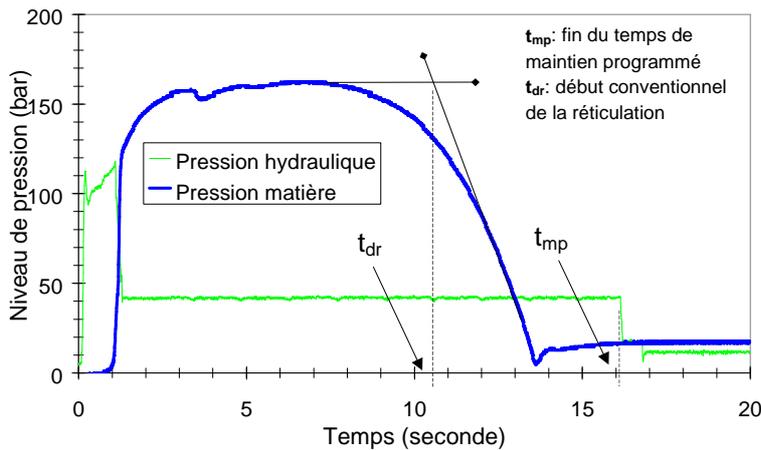
Les enregistrements des flux thermiques et des pressions dans l'empreinte (figure 4) indiquent que le temps optimal de la phase de maintien doit s'ajuster à la cinétique de réticulation de la résine. Ce point singulier correspond à la superposition de deux phénomènes physiques : le retrait de cuisson de la matière engendré par le taux maximal de réticulation et matérialisé par le maximum de la courbe des flux, et l'expansion thermique du matériau induite par les agents anti-retraits qui se dilatent sous l'action de la chaleur dégagée par l'exothermie de cuisson et créent des microvides. On montre que la pression moyenne  $\langle P_m \rangle$  de maintien chute rapidement lors du démarrage de la réaction de réticulation au temps conventionnel  $t_{dr}$ . La courbe s'infléchit à l'instant précis du maximum des courbes de flux ( $\phi_{max}$ ), empêchant un retour à la pression atmosphérique dans l'empreinte ( $P_{min}$ ). Il s'établit alors une pression résiduelle post-maintien ( $P_r$ ) dans l'empreinte. L'instant  $t_{mini}$  où la pression est minimale, où le niveau de pression est minimal ( $P_{min}$ ) et la pression résiduelle est maximale ( $P_r$ ), dépend de la pression moyenne de maintien  $\langle P_m \rangle$ , de la durée de la phase de maintien, de la température d'outillage et de la catalyse de la résine.

L'influence du temps de maintien est présentée sur la figure 14. Lorsque le temps de maintien est inférieur au temps où le flux est maximum ( $\phi_{max}$ , figure 14 a), la pression dans l'empreinte chute rapidement. La pression résiduelle de post-maintien ( $P_r$ ) est alors nulle ; les défauts d'aspect sont importants. Si le temps de maintien est surestimé (figure 14 b), les défauts d'aspect sont minimisés, mais le temps de cycle est allongé, ce qui augmente les coûts de fabrication des pièces.



(a)  
temps de maintien  
sous estimé

- ↪  $P_{mini} = P_r = 0$
- ↪ défauts de surface ↗
- ↪ Seuil non réticulé



(b)  
temps de maintien  
sur estimé

- ↪ réduction possible du temps de cycle
- ↪  $P_{mini} > 0$
- ↪  $P_r > 0$
- ↪ Défauts de surface ↘

Figure 14 : Evolution de la pression hydraulique et de la pression de matière pour un temps de maintien de 5 secondes (a) et de 15 secondes (b).

Une étude paramétrique basée sur la variation du temps de maintien pour une pièce industrielle d'optique de phare corrobore les résultats obtenus avec le moulage d'une plaque [TH1]. En effet, le défaut d'aspect est caractérisé par le rapport diffusion/brillance+diffusion. Ce rapport sert à représenter le niveau de qualité de la surface puisqu'il est directement relié à la rugosité [20] (plus ce rapport est faible, meilleures sont les propriétés de surface). Ce rapport diminue lorsque le temps de maintien augmente (figure 15).

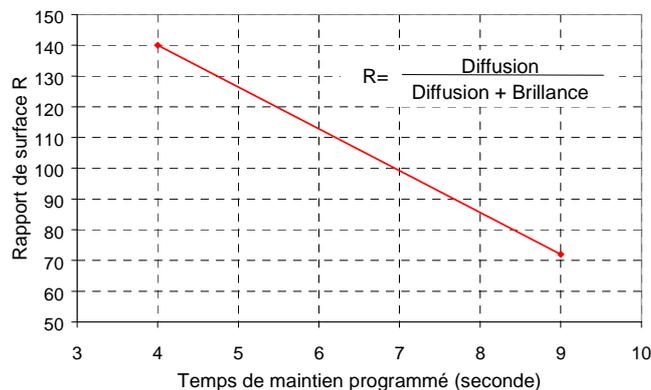


Figure 15 : Influence du temps de maintien sur le rapport de surface des pièces injectées en BMC

Initialement développé pour les matériaux thermoplastiques, un système de conduite intelligente, auto-adaptative, de presses à injecter a été breveté par l'Ecole des Mines de Douai [21,22]. Il est basé sur une réduction cycle-à-cycle de la variabilité du procédé d'injection par une maîtrise accrue de la phase de maintien par régulation de la pression du polymère dans l'empreinte, le critère qualité retenu étant principalement la masse des pièces injectées [23,24]. Ce système de régulation avancé repose sur la compréhension des phénomènes physiques d'un

cycle d'injection à l'aide des diagrammes d'état thermodynamique (PVT) des polymères, la représentation du cycle de moulage sur ces diagrammes permettant de définir le mode de pilotage idéal du procédé d'injection. Un concept similaire, adapté au cas de l'injection des compounds thermodurcissables, a été développé et a fait l'objet d'un transfert de technologie sur site industriel dans le cadre des masters de L. Cilleruelo [MR2] et L. Gallego [MR3] et de collaborations industrielles avec Valéo Eclairage et Signalisation, SDE Schneider Electric et Menzolit.

### II.2.3.2 Mise en œuvre et validation d'un nouveau système de régulation adaptative

L'objectif des travaux engagés était de contribuer à la maîtrise et à l'optimisation du cycle de transformation par injection de matériaux BMC (Bulk Moulding Compound) et CIC (Compound Imprégné en Continu) par un contrôle précis de l'histoire thermomécanique du compound dans sa phase de réticulation. Il s'est agi en pratique d'adapter en cours de cycle certaines grandeurs du procédé afin de limiter la dispersion de la qualité des pièces malgré les perturbations imposées par le procédé (températures, catalyse de la résine...). Le poids relatif de la variabilité ces grandeurs d'entrée sur la stabilité du procédé a été évalué par une grandeur de sortie volumique (comme la masse ou la densité), une propriété de surface (telle que la rugosité ou la porosité) ou une propriété mécanique (résistance au choc).

Les compounds BMC et CIC ont été formulés par la société Menzolit. Ils diffèrent par leurs propriétés physiques, réactionnelles et rhéologiques (tableau 2). Les résines de base sont des polyesters insaturés orthophthalique et maléique en solution dans un styrène.

Formulation	BMC - B	BMC - D	BMC - F	CIC - N	CIC - V
Viscosité 5tr/mn (poise)				971	264
Rapport 5/20 tr/mn				2.03	1.5
Réactivité pâte 140°C (s)	39	43	44	157	161
Temps pic (s)	20	25	26	30	31
Température pic (s)	110	115	118	121	120
Vitesse max (%/°C)	4.8	6.6	7.8	14.2	12.3
$\alpha$ pic (%)	23.38	23.43	26.99	33.70	34.20
Mûrissement 4 jours	-	-	-	315	311
Densité	1.94	1.94	1.94	1.79	1.79
Taux de verre (%)	14	14	14	28	28
Retrait (%)	-0.06	0.01	0.01	0.15	0.16

Tableau 2 Caractéristiques des compounds polyesters BMC et CIC

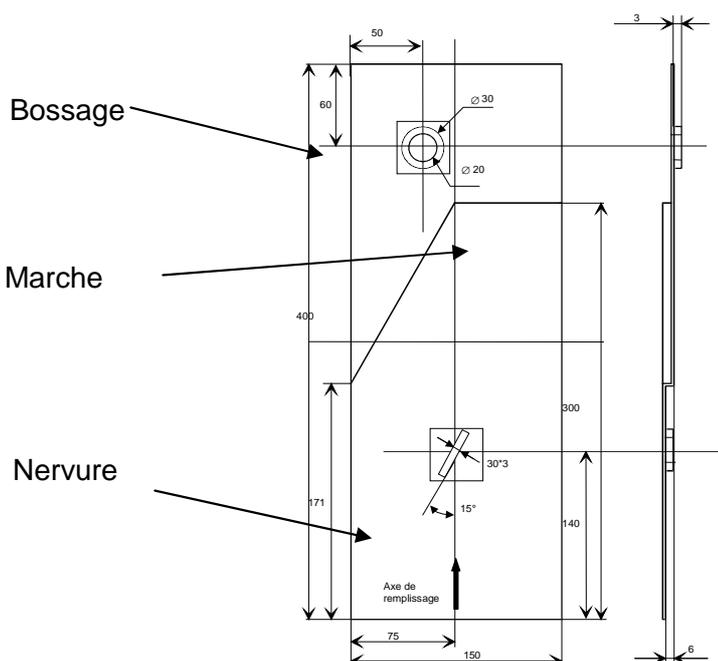


Figure 16 Représentation schématique de la pièce

Sur des plaques en BMC à accidents de forme (frontal et tangentiel avec changement de niveau (figure 16)), les propriétés d'aspect des pièces ont été évaluées, d'une part en terme de macroporosités (taille et nombre), d'autre part en terme de rapport de surface R (défini précédemment) . L'évaluation des macroporosités a été réalisée sur la nervure, le bossage et la marche en enduisant les pièces de fluide colorant (fuschine), puis en appliquant un révélateur après un temps de pause. Les défauts sont alors classés selon la gradation suivante :

- 0** – Petite porosité  $\leq 1$ mm en petit nombre (*Pièce quasi parfaite*)
- 1** – Petite porosité en grand nombre
- 2** – Grande porosité  $> 1$  mm en petit nombre
- 3** – Grande porosité en grand nombre (*Pièce à rebuter*)

En terme de régularité de la production sur les BMC, la régulation avancée a amené un gain considérable sur la dispersion des masses des pièces, qui est réduite de 37 % par rapport au mode de régulation standard (figure 17). Cette diminution atteint 50% en moyenne si l'on considère les mesures de densité réalisées sur la nervure et le bossage.

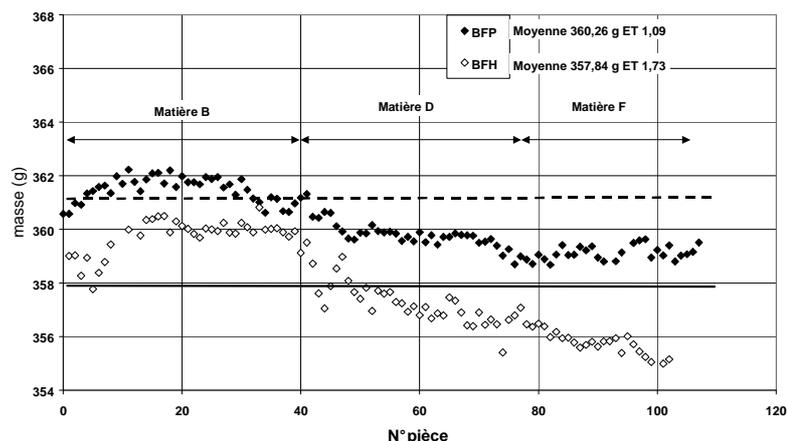


Figure 17 Evolution de la masse lors d'une production type pour des modes de régulation standard BFH et avancé BFP du procédé d'injection (BMC-B, BMC-D et BMC-F.)

Concernant les propriétés d'aspect des pièces, l'évaluation visuelle des macroporosités sur la nervure, le bossage et la marche réalisée sur les pièces moulées avec et sans commande avancée, a montré que la régulation avancée tend à diminuer les macroporosités de surface, notamment au niveau de l'accident de forme représenté par la marche. La figure 18, représentant le taux de pièces du niveau de défaut correspondant sur chaque élément géométrique, montre pour une commande avancée du procédé une nette diminution des défauts de niveau 3 du bossage et une disparition de ces défauts sur la marche, les défauts sur la nervure restant constants. Les défauts de niveau 2 diminuent de 5 à 10% selon l'accident considéré. D'une manière générale, l'utilisation de la commande avancée permet donc de réduire considérablement le nombre et la taille des macroporosités (niveaux 2 et 3), et ce, tous matériaux et perturbations du procédé confondus.

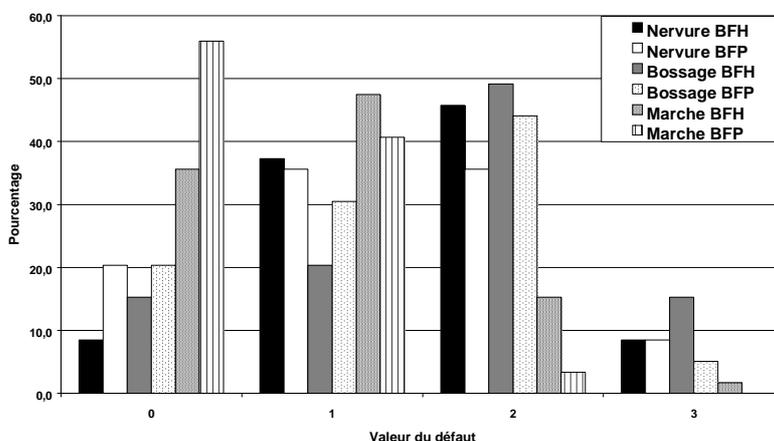


Figure 18 Evaluation qualitative des porosités de surface au niveau des accidents de forme des plaques en BMC toutes références confondues (BFH : pilotage classique des presses, BFP pilotage par une loi de pression).

Pour ce qui concerne les CIC (Compound Imprégné en Continu), les difficultés de transformation sont généralement imputables à la viscosité élevée du compound liée à la phase de mûrissement et à la longueur des fibres. Ils sont utilisés pour leurs propriétés mécaniques améliorées, et contrairement aux BMC, transformés principalement en injection – compression, mais ont néanmoins été étudiés ici en injection.

Comme pour les BMC, la commande avancée du procédé a permis de réduire les hétérogénéités de moulage en terme de masse de 37% pour les matériaux CIC-N et CIC-V. Les masses sont en moyenne plus élevées. Les perturbations dues au démarrage de fabrication (perturbation d'ordre thermique) et au passage successif des lots (perturbation d'ordre rhéologique) sont nettement absorbées par la régulation avancée (figure 19).

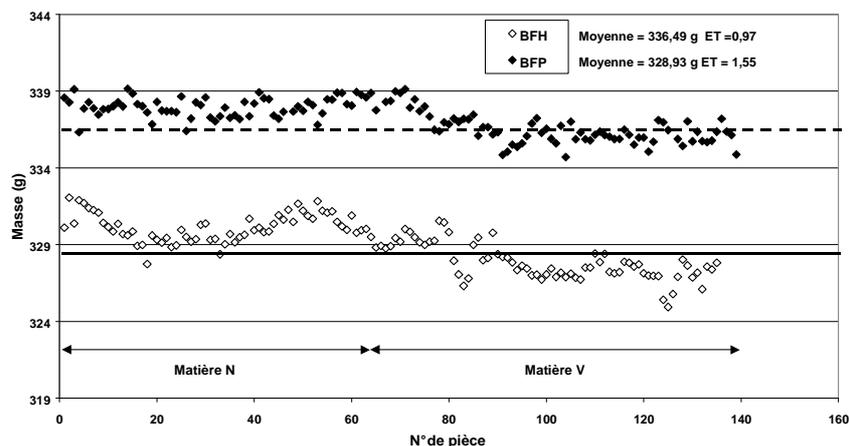


Figure 19 Evolution de la masse lors d'une production type pour des modes de régulation standard BFH et avancé BFP du procédé d'injection (CIC-N, CIC-V.)

La résistance au choc Charpy a présenté une amélioration globale de la dispersion de l'ordre de 7% avec la régulation avancée (BFP). En revanche, l'analyse par matériau est plus nuancée. En effet, si un gain de 58% est noté pour le matériau CIC-N, la dispersion s'accroît de 16% pour le CIC-V, et ce, même si l'on relève une légère amélioration de la résistance.

En conclusion, dans le cas des compounds polyesters thermodurcissables de type BMC (Bulk Moulding Compound) et CIC (Compound Imprégné en Continu), l'utilisation d'une boule de régulation sur une pression de polymère dans l'empreinte (BFP) conduit à une amélioration très nette de l'homogénéité de la production des pièces moulées. Cet effet est perceptible tant sur leurs propriétés volumiques (masse, densité), surfaciques (porosité, rugosité estimée par le rapport de surface), que mécaniques (choc Charpy). Ce nouveau concept de pilotage des presses rend le procédé d'injection transparent aux perturbations d'ordre thermique (démarrage ou redémarrage de fabrication), réactionnel ou rhéologique (fluctuations de viscosité inter- ou intra-lots induites par des méthodes d'élaboration complexes des compounds, évolution permanente de la viscosité au cours du temps notamment lors de phases de mûrissement). Il permet en outre d'adapter automatiquement le cycle de fabrication à la qualité des lots de matières en optimisant la durée de la phase de maintien. Cela autorise notamment des gains de productivité significatifs en évitant d'allonger inutilement cette phase afin de répondre aux critères de qualité des pièces injectées.

Ces travaux ont fait l'objet d'une publication en revue à comité de lecture (Pcl-7), de communications (Cn-8, Ca-5), d'une enveloppe Soleau (Es1) et de deux masters (MR2, MR3).

## **II.3 Injection des thermoplastiques techniques renforcés de fibres coupées longues**

### **II.3.1 Etat de l'art sur le moulage par injection des thermoplastiques GFL**

Par définition, les polymères renforcés de fibres longues dits GFL (Granulés à Fibres Longues), sont des polymères thermoplastiques dont la longueur du renfort fibreux est supérieure ou égale à 1 mm après moulage. Les avantages de ces matériaux, comparativement à leurs

homologues à matrice thermodurcissable, sont liés à leur mise en œuvre aisée, proche de celle des polymères thermoplastiques non renforcés, avec des cycles de moulage courts caractérisés par des temps de refroidissement plus courts que les temps de polymérisation des résines thermodurcissables. Les formes géométriques des pièces peuvent être complexes et l'intégration de fonction est facilitée par la variété des modes de transformation possibles. Actuellement, les matériaux thermoplastiques GFL présentent l'un des taux de croissance les plus élevés de l'industrie de la plasturgie, en particulier dans les secteurs requérant des performances mécaniques et de stabilité dimensionnelle dans le temps élevées. Les applications automobiles couvrent actuellement 95% de la consommation mondiale avec un taux de croissance annuel de 10-12% en Europe sur la période 1999-2002, et des perspectives de développement de l'ordre de 10% par an jusqu'en 2010 [25,26,27].

Différentes variantes de GFL sont actuellement disponibles sur le marché, qui diffèrent de par leur mode de fabrication : imprégnation directe, gainage sur roving, comelage de filaments de renfort et de polymère. Les longueurs de fibres initiales dans les granulés ainsi obtenus varient de 5 mm à 25 mm avec des taux de fibres de 10% à 75% en masse (sachant qu'il s'agit dans ce dernier de cas de super-concentrés à diluer dans le polymère de même nature que la matrice). Les matrices et renforts majoritairement utilisés sont le PP et le verre.

L'injection des polymères renforcés de fibres coupées demande un contrôle des paramètres de moulage encore plus rigoureux que dans le cas des polymères non renforcés. Les propriétés résultantes du composite dépendent directement de la qualité du renforcement, c'est à dire, du taux, de la longueur résiduelle et de l'orientation des fibres, ainsi que de la qualité de l'adhésion interfaciale.

La maîtrise de la préparation du granulé est le premier gage de réussite pour la transformation ultérieure. Ainsi, dans les méthodes de compoundage par extrusion, les vitesses de rotation de la vis et le débit de plastification sont des paramètres influençant particulièrement la longueur résiduelle des fibres [28]. D'une manière générale, dans la phase de plastification, toute action qui tend à diminuer les cisaillements dans le système vis-fourreau améliore l'intégrité du renfort. Une vitesse de rotation faible, une température du fourreau élevée et une contre-pression faible permettent de réduire la dégradation des fibres. Toutefois, la diminution des temps de plastification avec une vitesse de la vis élevée, une faible contre-pression et des températures élevées, en apportant un préchauffage des granulés avant plastification, semblent être propices à la transformation des fibres longues [29].

S'agissant ensuite du procédé d'injection, la vitesse (ou le débit) d'injection est un paramètre plus délicat, car il joue autant sur la dégradation du renfort que sur son orientation. Les taux de cisaillement élevés contribuent ainsi à une orientation des fibres dans le plan et dans le sens de l'écoulement, mais aussi à une dégradation plus importante notamment lorsqu'il s'agit de fibres longues [30]. Quant à la phase de maintien, les effets de la pression de maintien sont liés à ceux de la vitesse d'injection. Durant cette phase, les couches solides s'épaississent, ce qui réduit la section libre d'écoulement. Pour des pièces à parois fines, la pression de maintien n'a une influence que si les vitesses de remplissage sont élevées. D'une manière générale, la dégradation des fibres augmente avec le niveau de pression en raison des mouvements des fibres dans le cœur fondu de la pièce. En effet, si une extrémité de la fibre est emprisonnée dans la gaine solide et l'autre libre dans le polymère fondu, il y a rupture [30]. En revanche, un niveau de pression de maintien trop faible peut également être néfaste en augmentant la porosité du composite [Pcl-10].

Si les mécanismes d'écoulement connus (par exemple effet fontaine) semblent à priori également valides dans le cas de l'injection des thermoplastiques GFL, certains phénomènes tels qu'une ségrégation des fibres induisant des appauvrissements/enrichissements de taux de fibres locaux dans l'épaisseur et le long de l'écoulement, sont plus spécifiques aux fibres longues, sans que leur origine ne soit parfaitement élucidée [31].

Pour ce qui concerne les propriétés mécaniques des pièces moulées à partir de thermoplastiques renforcés de fibres coupées longues, les publications disponibles, très majoritairement consacrées aux matrices PP et plus rarement PA, se limitent à l'analyse des propriétés en traction, flexion ou choc d'éprouvettes standard, sans considérer l'influence des

paramètres technologiques liés à la conception des outillages (alimentations, seuils, accidents géométriques ...) ou le comportement à long terme (fatigue, fluage) [32,33,34,35]. Dans ce dernier cas, les temps de sollicitation considérés sont en outre généralement très courts et le principe d'équivalence temps-température difficilement applicable lorsque le matériau évolue de manière importante en cours d'essai (cas du PA66 sollicité à haute température).

En conclusion, si de nombreuses études ont été menées sur les polymères thermoplastiques renforcés de fibres de verre coupées pour comprendre les mécanismes d'orientation et de dégradation du renfort et leur comportement mécanique en reliant les propriétés du renfort avec les paramètres du procédé, la plupart de ces travaux sont relatifs à des polymères à fibres courtes. Les travaux relatifs aux polymères à fibres longues (GFL) sont moins répandus et limités à quelques matrices, de type PP ou plus rarement PA. L'état de l'art réalisé a néanmoins conduit aux conclusions principales suivantes, communes aux thermoplastiques renforcés de fibres coupées, qu'elles soient courtes ou longues :

- L'écoulement du polymère fondu crée des contraintes qui affectent la distribution et l'orientation des fibres, entraînant une anisotropie du matériau. Par ailleurs l'orientation et la distribution des fibres sont influencées par d'autres facteurs : conditions d'injection, géométrie de l'outillage et du seuil, concentration et rapport de forme L/D du renfort.
- Une distribution en couches est observée suivant l'épaisseur, où les fibres s'orientent parallèlement à la direction d'écoulement en peau et perpendiculairement en cœur.
- Des gradients de taux locaux (voire de longueurs résiduelles) de fibres sont observés le long de l'écoulement, dans le sens perpendiculaire, mais aussi dans l'épaisseur des pièces moulées, avec des amplitudes qui sembleraient plus importantes dans le cas des fibres longues.
- Les propriétés mécaniques des thermoplastiques renforcés de fibres coupées dépendent fortement des caractéristiques du renfort, telles que sa concentration, sa longueur, sa distribution et son orientation.

Du fait de la complexité structurale induite dans les composites renforcés de fibres coupées longues, il est toutefois apparu que les procédés de transformation de ces matériaux demandaient encore à être maîtrisés et optimisés, surtout dans le cas de matrices techniques.

Dans ce contexte, la finalité des recherches menées en collaboration avec Saint-Gobain Vetrotex International (devenu OCV Reinforcements), Ticona (D), Arkéma et Hutchinson, dans le cadre notamment des thèses de L. Cilleruelo [TH2] et A. Coulon [TH3], a été de contribuer à la maîtrise et à l'optimisation de l'anisotropie et de l'hétérogénéité des composites à matrice thermoplastique technique (PET, PA6, PA6-6) renforcée de fibres de verre longues, en étudiant notamment l'effet du mode de transformation (conditions de moulage, paramètres technologiques de conception des outillages, variantes de procédé de moulage) et de la formulation du matériau. Trois programmes de recherche successifs ont permis d'aborder les aspects suivants:

1. Identification des conditions d'injection gouvernant les propriétés mécaniques des pièces moulées sur la base d'un plan d'expériences et optimisation du procédé de transformation par injection classique.
2. Analyse de la structure composite des pièces moulées (notamment orientation, dégradation et distribution du renfort, et morphologie), de manière à expliquer les relations entre les conditions de transformation et les propriétés mécaniques instantanées (choc, flexion, fluage).
3. Etude de l'influence des paramètres technologiques (tels que les alimentations des moules) sur les propriétés mécaniques.
4. Investigation de variantes du procédé d'injection (injection-compression, co-moulage de tissu à fibres continues et de GFL), de manière à accroître les performances mécaniques en vue d'applications structurales.
5. Etude de l'influence des paramètres de formulation des matériaux (tels que le taux de renfort ou l'addition à la matrice d'agents de nucléation et de colorant) sur les propriétés mécaniques du composite.
6. Elaboration d'un modèle de prévision des propriétés mécaniques en flexion instantanées et en fluage, afin de prédire dès la conception la durée de vie des pièces.

### **II.3.2 Optimisation du moulage par injection des GFL**

Le moulage des polymères thermoplastiques renforcés de fibres de verre longues requiert des conditions spécifiques de transformation afin de préserver la qualité du renfort [29,30]. Les paramètres de transformation par injection sont nombreux et interdépendants, ce qui rend difficile la maîtrise de la qualité dans ce cas. Il s'est donc agi, dans un premier temps, de comprendre les origines de l'anisotropie et de l'hétérogénéité de ces composites particuliers et d'optimiser le processus de transformation, afin de permettre une meilleure exploitation de leurs potentialités, notamment lors de sollicitations instantanées (traction, flexion ou choc) ou statiques en fluage et en température, en déterminant les facteurs influents.

Compte tenu du nombre important de facteurs (paramètres de réglage de la presse à injecter) à étudier, a été mis en place un plan d'expériences basé sur la méthodologie Taguchi. Cette méthode d'analyse globale permet d'obtenir en effet des résultats pertinents avec un nombre restreint d'essais, de donner des voies d'interprétation et de décision, mais aussi d'optimiser les réglages des facteurs.

L'analyse bibliographique a montré que les paramètres qui gouvernent les propriétés mécaniques d'un matériau composite à matrice thermoplastique injecté étaient :

- le rapport de forme du renfort,
- l'orientation du renfort,
- le taux de renforcement,
- le volume de vide créé,
- la morphologie des couches de cœur et de peau (cristallinité),
- l'adhésion interfaciale.

Les paramètres actionneurs du plan d'expériences ont par conséquent été choisis sur cette base, en privilégiant ceux ayant un rôle prépondérant sur l'intégrité des fibres de verre. Ainsi, les grandeurs d'entrée du plan ont été :

- la vitesse d'injection,
- la température du polymère et de l'outillage,
- la pression de maintien,
- la contre-pression et la vitesse de rotation de la vis.

Les autres facteurs potentiels (géométries de la pièce de l'alimentation, type de presse, temps de maintien, temps de refroidissement, temps d'entre-cycle ...) ayant été maintenus constants pour ne pas interférer sur l'interprétation du plan.

D'une manière générale, l'analyse statistique du plan d'expérience a montré que le facteur prépondérant agissant sur les propriétés mécaniques en flexion ou en choc Charpy entaillé est la température d'injection du polymère, quelle que soit la position de mesure le long de l'axe d'écoulement de la pièce ou la direction de mesure (parallèle ou perpendiculaire à la direction de l'écoulement). La température du moule, le débit d'injection, la vitesse de rotation de la vis ou la contre pression sont moins influents (figures 20 et 21).

*NB : Sur les figures 20 et 21, l'écart-type représente, au sens des plans d'expériences Taguchi, la variation de la grandeur de sortie lorsque le facteur considéré est au niveau considéré et que les autres facteurs évoluent. Il ne s'agit donc pas de la notion normative de dispersion des mesures reproduites plusieurs fois dans les conditions parfaitement analogues.*

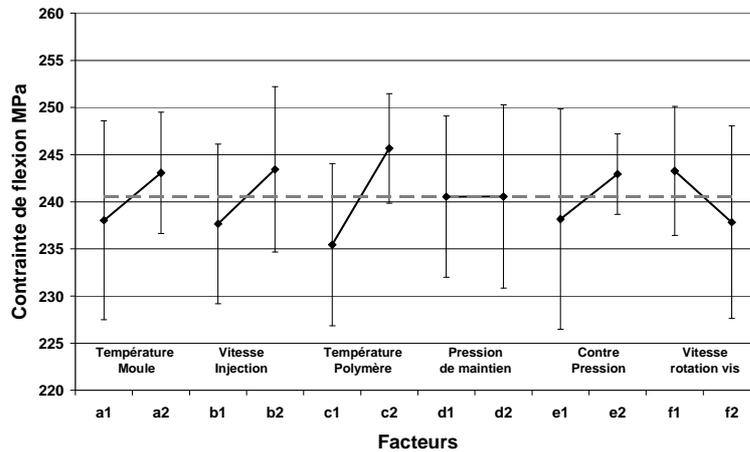


Figure 20 Influence des paramètres d'injection sur la contrainte maximale de flexion (PA66 40% en masse de fibres de verre de 10 mm), dans le sens de l'écoulement

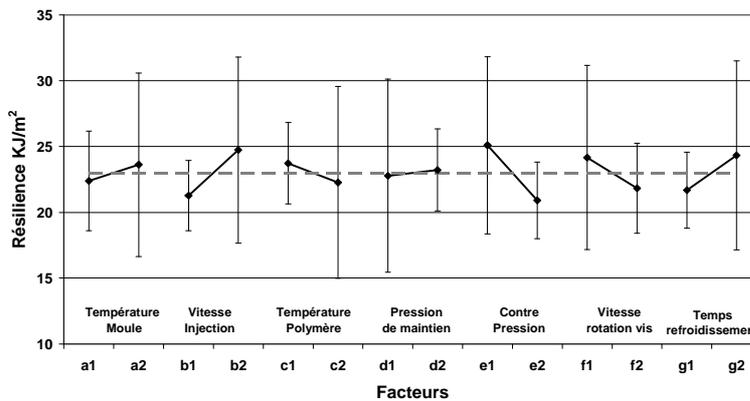


Figure 21 Influence des paramètres d'injection sur la résistance au choc Charpy entaillé (PET 30% en masse de fibres de verre de 12 mm), dans le sens de l'écoulement

Toutefois, la pression de maintien devient un facteur très significatif dès lors qu'il interagit avec plusieurs autres paramètres de réglage, notamment dans le sens perpendiculaire à l'écoulement). L'effet du compactage semble plus important lorsque la matrice est sollicitée, et ce, d'autant plus que l'éprouvette est éloignée de l'alimentation de la pièce.

Le point important révélé par ces études est qu'il n'est pas possible d'optimiser à la fois les propriétés en flexion et en choc, puisque les réglages optimaux s'opposent pour les températures du polymère en particulier. Il semble toutefois que l'optimisation sur un critère de résistance en flexion conduise à des propriétés au choc satisfaisantes. En terme de tendance, la modification des paramètres d'injection par rapport au réglage préconisé afin d'obtenir des performances mécaniques optimales avec une faible dispersion entraîne globalement, quel que soit le matériau, des variations de propriétés dans le sens indiqué par le tableau 3.

Paramètre d'injection	Unités	Sens variation	Contrainte Max flexion		Module flexion		Résilience (Charpy entaillé)	
			$\sigma_{11}$	$\sigma_{22}$	$E_{11}$	$E_{22}$	$R_{11}$	$R_{22}$
Température moule	°C	↑	↘	↘	↗	↗	↗	↗
Débit d'injection	cm <sup>3</sup> /s	↑	↘	↘	↘	↘	↘	↘
Température matière	°C	↓	↘	↘	↗	↗	↗	↘
Pression spécifique de maintien	Bar	↓	↘	↘	↘	↘	↗	↗
Contre-pression	Bar	↑	↗	↘	↗	↘	↘	↘
Vitesse rotation vis	cm/min	↑	↗	↘	↘	↘	↘	↘
Temps de séjour moule	S	↑	↘	↘	↘	↗	↗	↗

Tableau 3 Influence des paramètres d'injection sur les propriétés mécaniques en flexion et en choc Charpy entaillé des composites PET GFL.

### II.3.3 Analyse structurale des composites GFL moulés par injection

Afin d'expliquer la variation des propriétés mécaniques d'un composite renforcé de fibres de verre longues en fonction des conditions de mise en œuvre, il est nécessaire de comprendre les effets de ces dernières sur la structure résultante des pièces (morphologie de la matrice, orientations, longueurs résiduelles, taux local des fibres, qualité de l'interface matrice-renfort ...). Pour ce faire, on a d'abord déterminé la configuration des facteurs maîtrisables permettant d'obtenir les valeurs optimales des propriétés mécaniques à partir des résultats des graphes des effets des facteurs et interactions et des modèles statistiques établis pour le plan d'expériences. On a ensuite comparé les résultats entre la configuration de maximalisation et celle de minimalisation obtenue par inversion des niveaux des paramètres de transformation (niveaux des facteurs) et analysé en parallèle la structure induite.

Il est apparu que, dans le groupe de plastification, la longueur résiduelle des fibres est plus importante lorsque le temps de plastification est le plus court (contre pression faible et la vitesse de rotation de la vis élevée), ce qui avait déjà été observé avec des autres matrices [29]. Pour une matrice PET, il semblerait qu'un allongement du temps de séjour dans le groupe de plastification permette de réduire la dégradation du renfort.

La particularité la plus remarquable demeure toutefois la **ségrégation des fibres** dans les trois dimensions de la pièce, constatée quelle que soit la matrice (PET, PA6, PA66, PP). Les zones d'accumulation de fibres ont été identifiées comme étant celles correspondant aux fins d'écoulement et cœur de la pièce. Lors du remplissage de l'empreinte, l'écoulement de cisaillement gouverne l'homogénéité et l'isotropie du composite. Les débits de remplissage influencent la distribution de la concentration massique en fibres le long de l'axe d'écoulement, leur orientation et leur rupture. Les paramètres d'injection les plus influents sur la ségrégation des fibres le long de la pièce sont la température matière d'injection et la température du moule (figure 22).

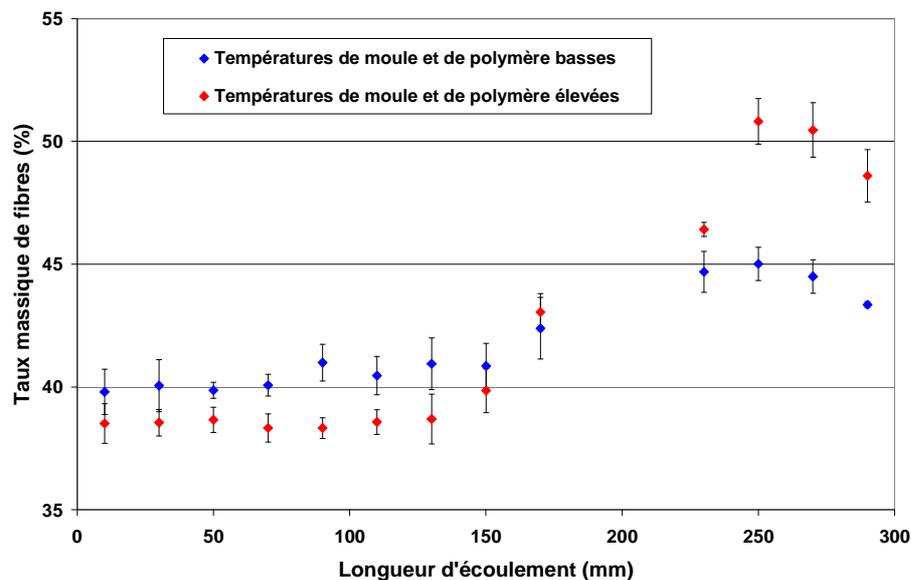


Figure 22 Variation du taux massique de fibres le long de l'axe d'écoulement d'une pièce type en PA66 40% en masse de fibres de verre de 10 mm

La ségrégation est d'autant plus marquée que ces températures sont élevées (figure 22). La viscosité du polymère fondu apparaît comme un bon marqueur de la ségrégation, quel que soit le taux de fibres nominal dans les granulés. La forme du seuil d'injection modifie également la répartition massique des fibres le long de la pièce. L'évolution de la ségrégation s'explique par l'enrichissement progressif du ou des fronts de matière lors du remplissage. La géométrie locale dans l'empreinte influence également la répartition des fibres par la modification de l'écoulement (figure 23). L'enrichissement en fibres du front de matière provient d'un phénomène permettant la rupture et/ou le déchaussement des fibres lors du remplissage à l'interface entre la gaine solide et la veine fluide. La température d'injection, la température du moule et le débit d'injection ont, dans

ce cas, une influence déterminante de par le rôle que ces paramètres jouent sur la viscosité du matériau et la cinétique de refroidissement (figure 24).

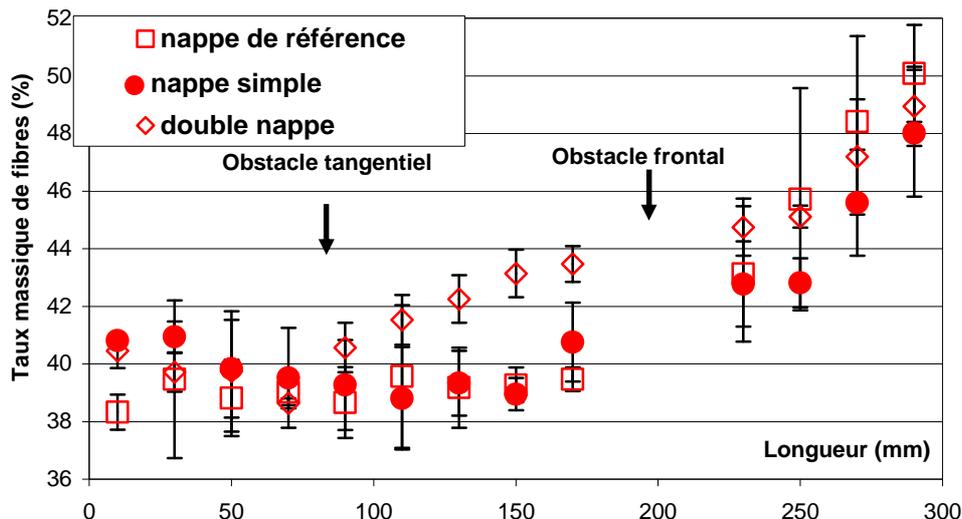


Figure 23 Répartition massique des fibres suivant l'axe médian de pièces moulées par injection (PA66FV40% en masse de fibres de verre de 10 mm;  $T_{matière} = 325^{\circ}\text{C}$ ). Influence de la géométrie d'alimentation.

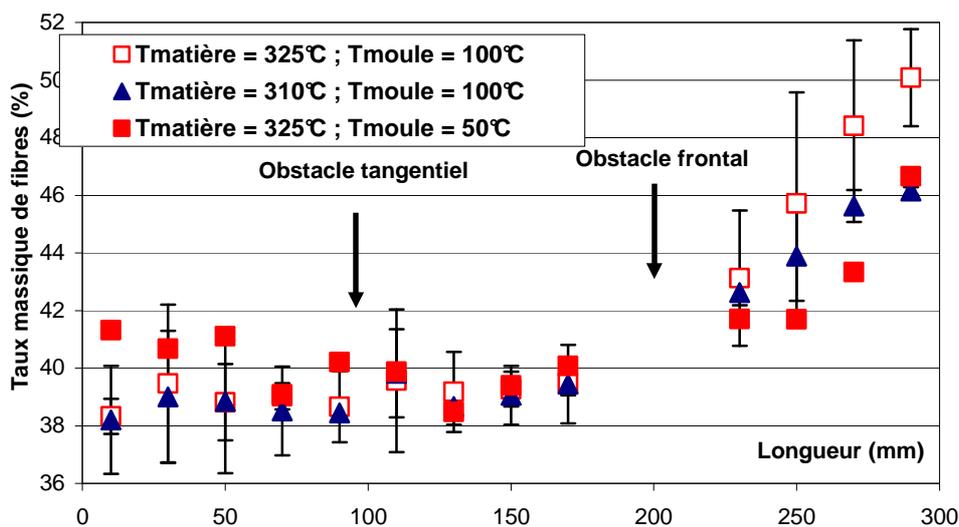


Figure 24 Répartition massique des fibres suivant l'axe médian de pièces moulées par injection (PA66 40% en masse de fibres de verre de 10 mm). Influence de la température matière et du moule.

Une ségrégation des fibres dans l'épaisseur des pièces a également été mise en évidence pour toutes les matrices étudiées. Un appauvrissement en fibres a été noté au niveau des couches externes de la pièce dans les zones de cisaillement avec en revanche une accumulation à cœur, cette ségrégation de fibres qu'elle soit longitudinale (longueur d'écoulement) ou dans l'épaisseur des pièces, ne dépend pas de la phase de maintien (figure 25). Ces observations ont été confirmées sur pièces industrielles plus complexes.

Il a été montré en revanche que la diminution du taux initial de fibres permet d'atténuer les gradients de concentration en fibres observés dans les pièces, mais amène logiquement chuter le niveau de performance mécanique. Les résistances au choc sont les plus sensibles à la réduction du taux de fibres, notamment lorsqu'il y a présence d'une entaille combinée à une ligne de recollement où le composite devient particulièrement fragile.

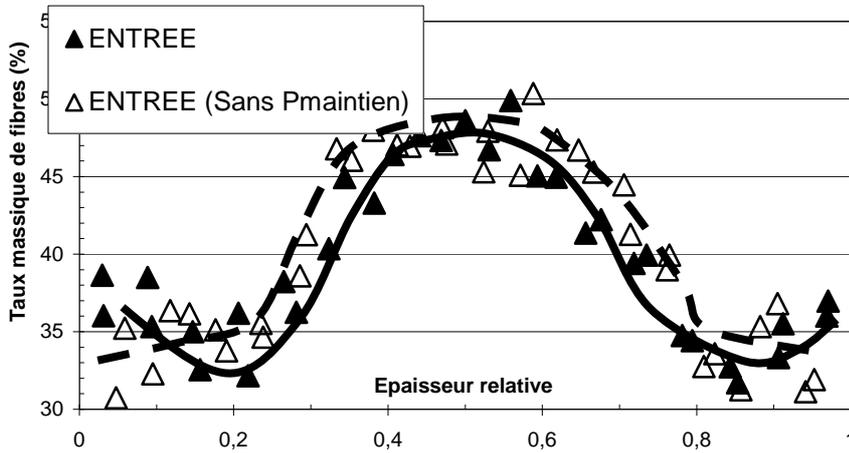


Figure 25 Répartition massique des fibres dans l'épaisseur en entrée de pièce : Influence de la phase de maintien (PA66 40% en masse de fibres de verre de 10 mm  $T_{matière} = 310^{\circ}\text{C}$ ).

Les **longueurs résiduelles de fibres** ont par ailleurs été analysées. On a pu montrer, qu'un débit remplissage faible, couplé à une faible viscosité du polymère permet de réduire significativement la rupture des fibres en diminuant les interactions fibres-matrice ou fibres-fibres (tableau 4).

Taux de dégradation	Débit faible Températures élevées		Débit élevé Températures faibles	
	Entrée pièce	Fond pièce	Entrée pièce	Fond pièce
Pour la longueur en nombre $\overline{Mn}$	25%	36%	43%	40%
Pour la longueur en nombre $\overline{Mp}$	17%	29%	41%	45%

Tableau 4 Taux de dégradation du renfort dans les plaques (exprimé par rapport aux longueurs moyennes mesurés dans les purges) (PET GFL 30% en masse de de fibres de verre de 12 mm).

L'**orientation des fibres** a également été décrite en fonction des conditions d'injection et du taux de fibres. Plus les fibres sont courtes (forts taux de cisaillement), plus elles vont s'orienter dans le sens de l'écoulement. L'augmentation du taux initial de fibres a pour conséquence d'augmenter les interactions fibres-fibres, fibres-matrice et de réduire leur aptitude à s'orienter dans l'écoulement (figure 26). L'écoulement créé dans la phase de post-remplissage induit des orientations de fibres, donc augmente l'anisotropie du matériau, et génère une dégradation des fibres notamment près des seuils.

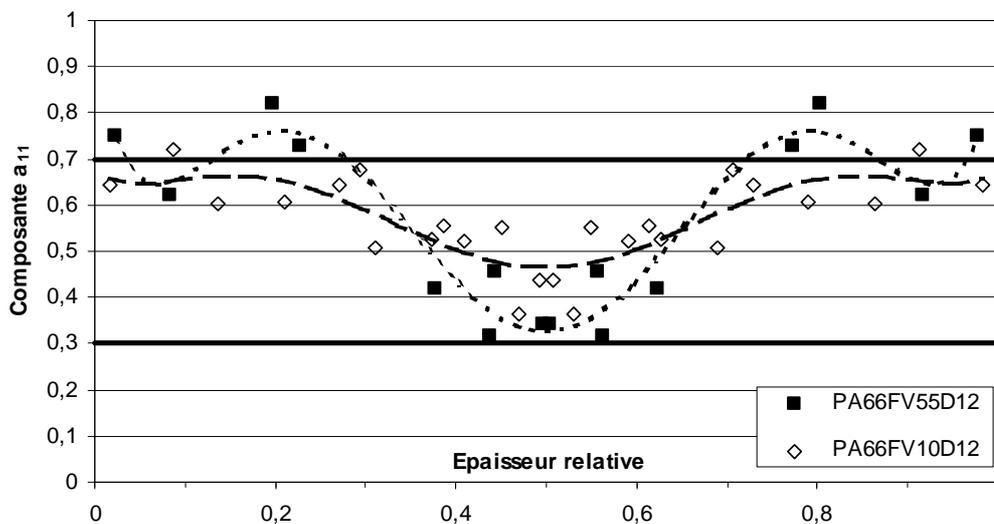


Figure 26 Profil d'orientation  $a_{11}$  (direction d'écoulement) dans l'épaisseur de pièces moulées en PA66 10% (◇) et 55% (■) en masse de fibres de verre de 10 mm.

L'**adhésion interfaciale** fibre/matrice et la densification du composite dépendent en grande partie des niveaux de pression dans l'empreinte lors du refroidissement. Une pression élevée et constante pendant le refroidissement de la plaque offre un meilleur compactage de la pièce notamment en fond d'empreinte. La qualité de l'adhésion interfaciale dépend fortement du frottement de la matrice autour des fibres, puisque la contrainte à la rupture d'un composite est liée à la longueur des fibres et à la contrainte de cisaillement à l'interface fibre/matrice,  $\tau_u$ . En cas de non adhésion chimique, la contrainte de cisaillement est proportionnelle au coefficient de frottement entre la fibre et la matrice, et à la contrainte radiale de compression [36]. Dans le cas de matrice semi-cristalline, la cristallisation s'effectue plus tardivement à des températures plus élevées. Le taux de cristallinité est augmenté, le retrait est plus élevé, la contrainte de compression également.

Enfin, la **cristallinité** est peu influencée dans la plage de variation des paramètres du procédé considérée au cours des différentes études, et ce quelle que soit la matrice (PET, PA, PP).

### II.3.4 Elaboration d'un guide de conception de pièces injectées en GFL

Afin de répondre aux besoins industriels tout en approfondissant les connaissances académiques, il a été nécessaire de mettre en place des guides de conception des pièces injectées en polymères thermoplastiques renforcés de fibres de verre longues, complémentaires aux guides de moulage préalablement établis, ont aussi été mis en place.

On s'est intéressé à des alimentations de pièces couramment rencontrées dans l'industrie de la plasturgie (nappe ponctuelle simple, nappe double, alimentation centrale). Il apparaît que le type d'alimentation des pièces entraîne, à paramètres de réglage de la presse identiques, de profondes modifications des propriétés mécaniques, notamment pour ce qui est de leur résistance au choc (tableau 5). Les seuils d'injection génèrent en effet des anisotropies et des hétérogénéités locales (figure 23) qui peuvent nuire à l'aptitude à résister aux sollicitations externes, en particulier lorsque les pièces présentent des lignes de recollement ou de soudure. De plus, ces propriétés mécaniques dépendant directement du taux de fibres local et de la structure multicouche engendrée par le mode d'écoulement du polymère dans l'empreinte, la conception des pièces moulées à partir de GFL doit, en conséquence, plus que pour tout autre polymère non renforcé ou renforcé de fibres courtes, prendre en considération la géométrie, la taille et la position des seuils pour optimiser les performances des pièces en fonction du mode et de la direction de la sollicitation appliquée.

Les conclusions des investigations menées dans ce domaine indiquent qu'il convient de privilégier une conception basée sur des seuils larges et épais afin de limiter la dégradation du renfort et atténuer les interactions fibre/fibre, fibre/matrice et fibre/outillage, tout en permettant un nourrissage efficace de l'empreinte dans la phase de maintien qui densifie de la pièce.

Type d'alimentation du moule	Contrainte Max flexion		Module flexion		Résilience Charpy entaillé debout		Résilience Charpy Plat	
	$\sigma_{11}$	$\sigma_{22}$	$E_{11}$	$E_{22}$	$R_{11}$	$R_{22}$	$R_{p11}$	$R_{p22}$
Nappe ponctuelle simple	→	↗	→	↗	↘↘	↗↗	↗	↗
Nappe double	→	→	→	→	↘	↘↘	↗	↘↘
Centrale	↘	→	→	→	↘↘	↘	↘↘	→

Tableau 5 Influence de la géométrie et de la position des seuils d'injection sur les propriétés mécaniques du PET 30% en masse de fibres de verre de 12 mm par rapport à une alimentation en nappe sur toute la largeur.

### II.3.5 Amélioration des performances mécaniques des GFL par co-moulage sur tissus

Certaines variantes du procédé d'injection (injection-compression, co-moulage sur tissus) ont également été testées afin d'en apprécier l'apport.

Concernant le procédé **d'injection-compression**, les conclusions sont mitigées dans la mesure où le procédé apporte peu d'amélioration de la qualité des pièces par rapport au moulage par injection GFL, dès lors que celui-ci est optimisé en termes de paramètres de réglage et de conception d'outillage (tableau 6). Il conduit toutefois à des pièces plus homogènes mais fortement anisotropes, du moins dans le cas d'une alimentation ponctuelle à une extrémité. Ce procédé étant moins rapide en cadence que l'injection, son utilisation ne peut être économiquement justifiée que pour des fabrications spécifiques de type co-moulage.

Procédé (Taux massique du renfort)-Alimentation	Contrainte maximale en flexion (MPa)	
	Entrée	Fond
Injection (30%) – nappe simple ponctuelle	185 (2,2)	247 (7,6)
Injection (20%) – nappe simple ponctuelle	133 (3,7)	171 (24,6)
Injection compression (20%) – seuil ponctuel	147	172

Tableau 6 Influence du procédé sur la contrainte maximale de flexion du PET GFL de longueur initiale 12 mm dans le sens longitudinal (sens d'écoulement).

Une autre voie de renforcement des composites thermoplastiques GFL injecté est le **co-moulage** sur tissus ou plaques préimprégnées. Il a été montré que ce procédé constituait bien une alternative pertinente pour l'amélioration des performances mécaniques des GFL (figure 27). Il reste toutefois à maîtriser les conditions de transformation par injection (ou injection-compression) pour garantir à la fois une consolidation des tissus et une adhésion tissu/GFL surmoulé optimales, et à optimiser la conception des pièces pour tenir compte des inévitables déformations engendrées par les dissymétries de structure.

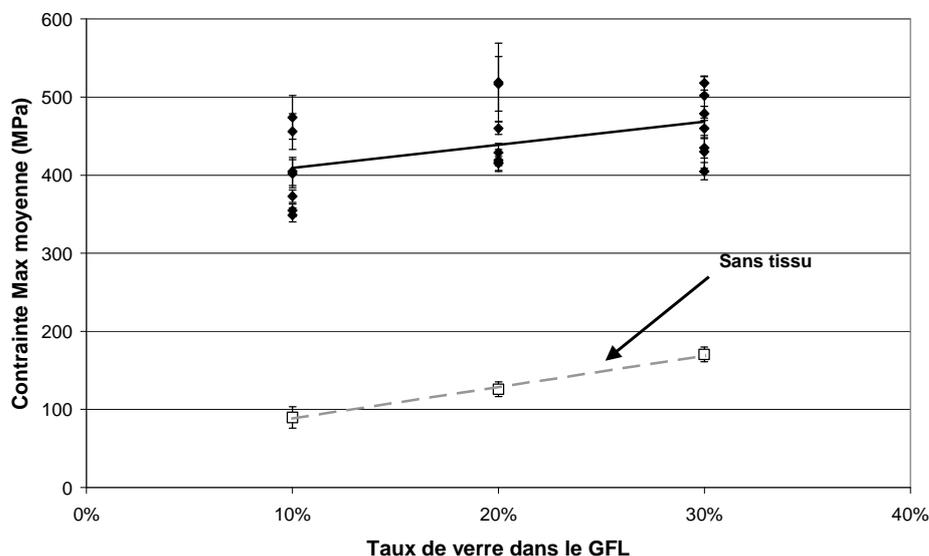


Figure 27 Evolution de la contrainte maximale de flexion en fonction du taux massiques de fibres de longueur initiale 12 mm dans le GFL PET.

### II.3.6 Optimisation des formulations des GFL

Au delà des facteurs évoqués précédemment, l'incorporation aux matrices thermoplastiques, renforcés ou non, d'additifs (colorants, agent de nucléations...) susceptibles de modifier la structure (morphologie de la matrice et de l'interphase fibre/matrice) peut également induire des variations de performances mécaniques, notamment en choc. Le noir de carbone est le pigment le plus utilisé dans l'industrie transformatrice des matières plastiques. Disponible sous la forme de mélange maître, il est composé d'éléments cristallins agglomérés (microcristallites).

Cette capacité d'agglomération induit la formation d'un réseau spatial dans le polymère chargé qui se comporte comme une charge fibreuse. Sa particularité géométrique modifie la structure polymère et cause une diminution de la résistance du matériau même à très faibles concentrations. Il peut aussi affecter la cristallisation du polymère en agissant comme des centres de nucléation hétérogènes, et provoquer une modification de la cinétique et de la température de cristallisation. Par ailleurs, les agents de nucléation sont aussi souvent ajoutés aux polymères semi-cristallins pour modifier la cinétique et les mécanismes de cristallisation (augmentation de la vitesse de cristallisation, donnant lieu à une solidification du polymère plus rapide), conduisant à une réduction du temps de cycle lors du moulage par injection. Malheureusement, la taille des sphérolites diminue et peut venir affecter défavorablement certaines propriétés mécaniques du composite en agissant, par exemple, sur la formation de la zone transcristalline entre les fibres et la matrice, directement influencée par la vitesse de cristallisation, la surface de la fibre ou l'ensimage, mais aussi par la présence d'agent de nucléation.

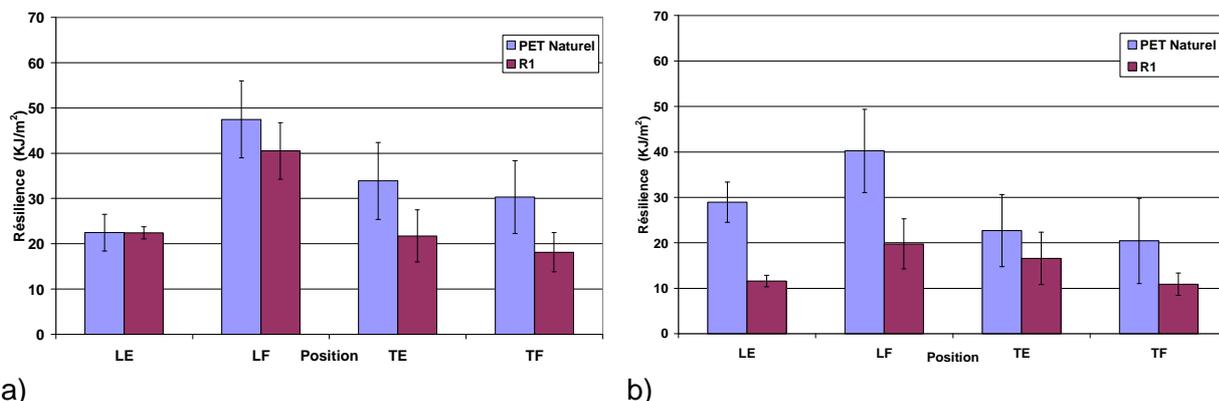
Les travaux se sont par conséquent également attachés à étudier, dans le cas du PET renforcé de 30% en masse de fibres de verre longues, l'influence de ces différents additifs (noir de carbone, agents de nucléation) sur le comportement au choc et en flexion des composites moulés par injection, en cherchant à mettre en évidence les éventuelles modifications de microstructure (variations de taux de cristallinité, de longueur résiduelle et de taux locaux de fibres).

Quatre formulations ont ainsi été considérées (tableau 7). La formulation R1 est colorée eau noir de carbone mais ne contient pas d'agent nucléant. Les trois autres formulations sont additivées d'agent de nucléation : benzoate de sodium dans les cas R2 et R4, et sodium,2,2'-methylene bis-(4,6-di-ter-butylphenyl)phosphate dans le cas R3.

		Noir de Carbone	Noir de carbone et agent de nucléation		Agent de nucléation
Formulation		R1	R2	R3	R4
Taux d'additif ajouté à la matrice	Additif Rx	3%	5%	3%	5%
	Carbon	0.21%	0.21%	0.21%	--
	Inhibiteur d'oxydation	0,11%	0,11%	0,11%	0,11%
	Agent de nucléation	--	0,11%	0,11%	0,11%

Tableau 7 Formulation des PET GFL additivés

Il est apparu, que la seule coloration avec du **noir de carbone** générait une perte de propriétés, que ce soit en flexion ou en choc (figure 28). Il a notamment été mis en évidence que le noir de carbone avait un effet de fluidisant (fluidisation mécanique) et que lors du remplissage, la distribution et l'orientation des fibres s'en trouvaient modifiées, rendant ainsi la pièce plus homogène et isotrope. Par son pouvoir conducteur, cet additif augmente les vitesses de refroidissement. Le noir de carbone se comporte toutefois aussi comme une charge qui réduit la ductilité de la matrice et crée des points de fragilité qui participent à la rupture du composite à de faibles niveaux de contrainte. La fragilité au choc dépend alors de la concentration en charge et de la taille de celles-ci. La micrographie (figure 29) montre un léger blanchiment de la matrice autour des fibres ainsi que l'apparition de languettes traduisant la déformation plastique de la matrice et de craquelures provoquées par les concentrations de contrainte des couches inter-particulaires. Ces observations se démarquent des faciès de rupture du PET GFL naturel qui montrent une déformation plastique plus importante.



a) Figure 28. Résiliences en choc Charpy à plat (a) et entaillé debout (b) pour les formulations PET naturel et additivé de noir de carbone R1 (30% de fibres de verre en masse) à différentes positions de prélèvement (L=longitudinal, T=transversal, E=entrée, F=fond)

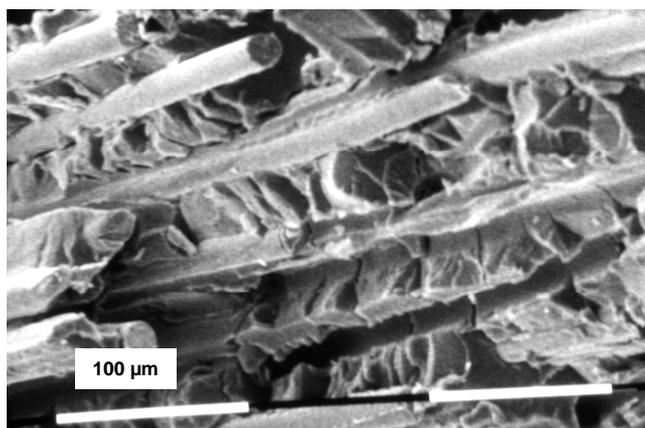


Figure 29 Faciès de rupture d'une éprouvette de choc entaillé en PET GFL additivé de noir de carbone R1.

Quant aux **agents de nucléation**, ils permettent certes de réduire les températures de l'outillage, mais leurs effets sur les propriétés, notamment sur les résistances au choc, peuvent être néfastes ou bénéfiques selon les températures de transformation et selon leur nature (figure 30). Par exemple, si la formulation R3 (à base de sodium 2,2'-méthylène bis-(4,6-di-terbutylphényl)phosphate) a conduit pour une température de moule plus basse de 10°C à des propriétés équivalentes au composite moulé sans additifs, les propriétés mécaniques des pièces chutent significativement lorsque le moulage s'effectue dans les mêmes conditions que les matériaux non additivés. L'effet est inversé lorsque le benzoate de sodium (R2) est utilisé. L'incorporation de ces additifs perturbe en effet la rhéologie d'écoulement dans l'empreinte et la cinétique de refroidissement des pièces qui jouent ensemble sur la distribution du renfort lors de la phase de remplissage et sur les taux de cristallinité des composites.

Le mode de rupture en choc varie en effet lors du changement de la température du moule. Ainsi, dans le cas de la formulation comportant du benzoate (R2), la rupture est plutôt adhésive (décohésion fibre/matrice) avec un mode de rupture de la matrice dépendant des températures de moule (figure 31 a et b). Pour la formulation (R3) à 150°C la rupture est fragile, alors qu'à 140°C on a une bonne cohésion fibre/matrice avec une déformation plastique importante (figure 31 c et d). Ces différences de faciès de rupture peuvent se justifier par une modification de l'interface ou de l'interphase.

L'ajout de noir de carbone est également néfaste pour les propriétés au choc en présence d'agents de nucléation, allant même jusqu'à annihiler leurs apports potentiels. En l'absence de noir de carbone (formulation R4) la résistance au choc augmente significativement. Le composite retrouve des résiliences équivalentes, voire même supérieures à la formulation de référence non additivée. (figure 32)

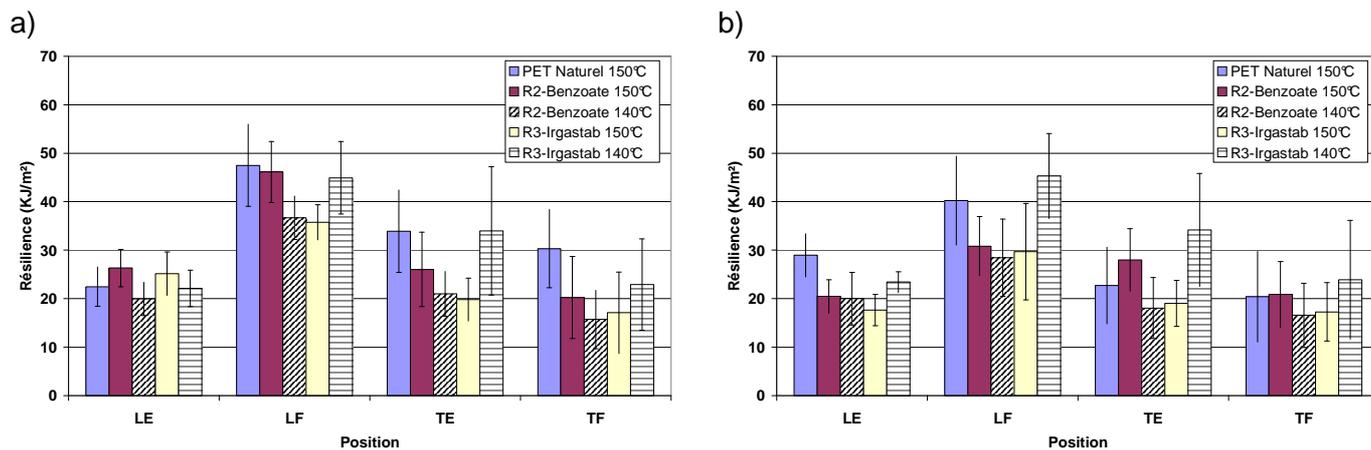
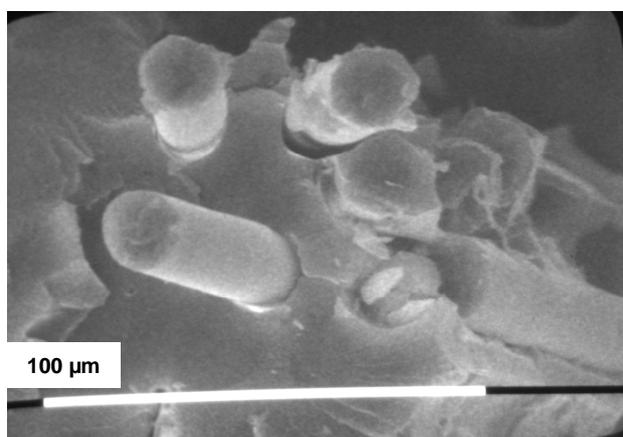
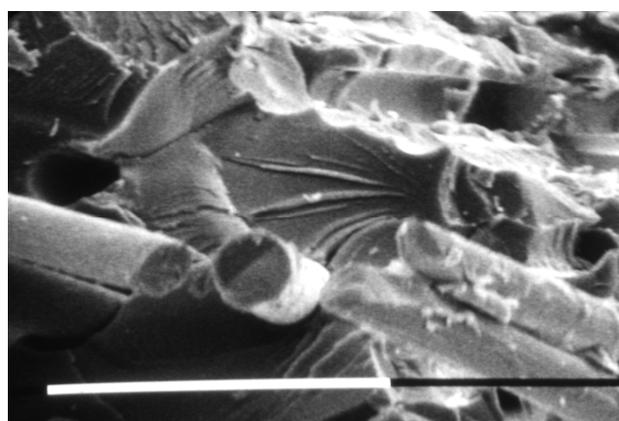


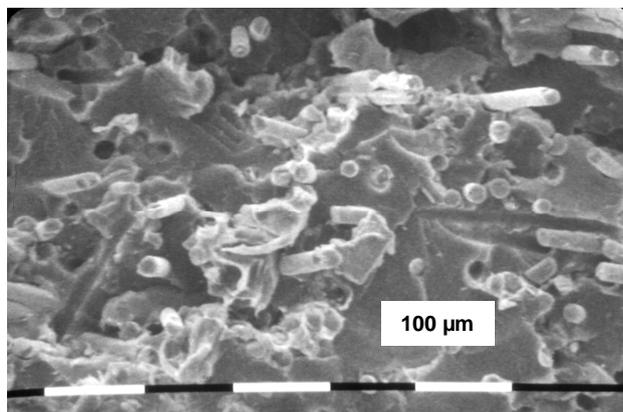
Figure 30 Propriétés mécaniques en choc Charpy à plat (a) et entaillé (b) des formulations PETGFL additivé d'agent nucléant R2 et R3 (30% de fibres en masse) moulées avec une température d'outillage de 140°C (L=longitudinal, T=transversal, E=entrée, F=fond).



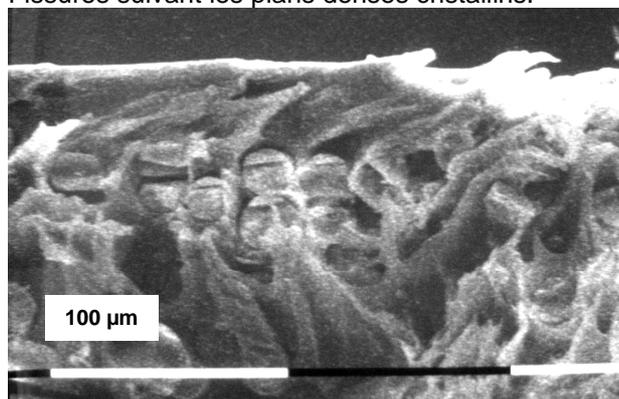
a) Peau R2 150°C . Fissure et rupture de l'interphase.



b) Peau R2 140°C. « Rivières » dans la matrice. Fissures suivant les plans denses cristallins.

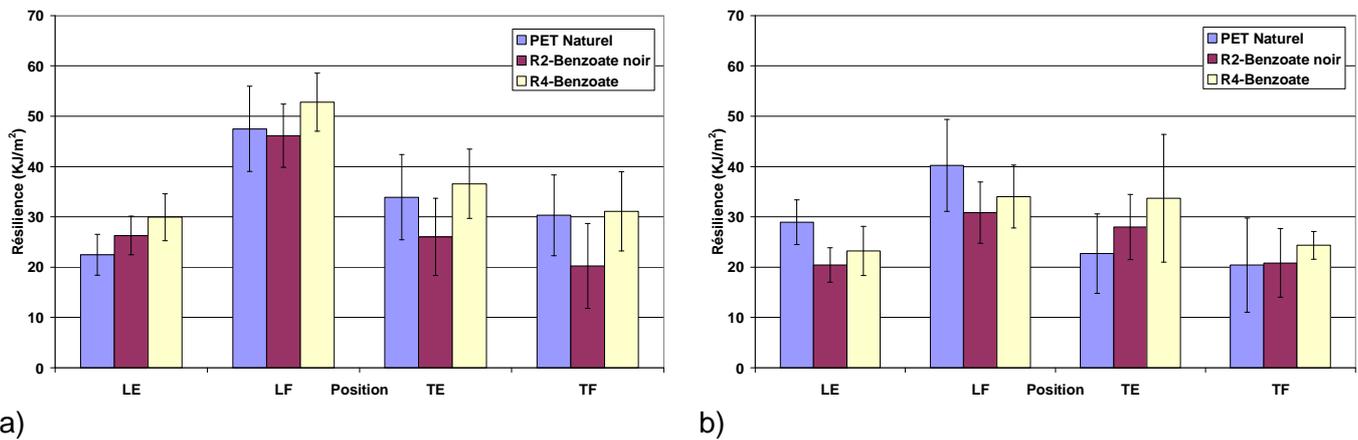


c) Peau R3 150°C . Moins de déformation plastique. Rupture plus fragile de la matrice.



d) Peau R3 140°C . Rupture des fibres et déformation plastique de la matrice.

Figure 31 Faciès de rupture en choc à plat pour les formulations PET GFL additivé d'agents nucléants R2 et R3 (30% de fibres en masse) moulées à des température d'outillage de 150°C et 140°C.



a) *Figure 32. Résistance au choc Charpy (a) et entaillé debout (b) pour les formulations PET GFL naturel, et additivé R2 et R4 (30% de fibres en masse) à différentes positions de prélèvement (L=longitudinal, T=transversal, E=entrée, F=fond)*

### **II.3.7 Elaboration de modèles prévisionnels des propriétés en flexion des GFL**

Enfin, un dernier volet a été abordé dans le cas du PA66 renforcé de fibres de verre longues, avec un double objectif de :

- mettre en place, à partir des relations établies entre microstructure et macropropriétés, des modèles prévisionnels analytiques permettant de prédire le module en flexion et la contrainte maximale de flexion à température ambiante,
- évaluer les lois de comportement en température en instantané et en fluage en flexion, et mettre en place des modèles prévisionnels de déformation au cours de la vie du matériau à température élevée.

La première phase du travail a consisté à définir le cadre de la transformation par injection des LFT (tolérances des paramètres du procédé, longueur d'écoulement, position et géométrie des seuils, nature et composition initiale de la matrice), dans lequel il était possible de prédire l'évolution de la structure du composite (hétérogénéités, anisotropie) de manière simplifiée mais exploitable, et, par voie de conséquence, les propriétés mécaniques résultantes. Il a été ensuite possible, dans une seconde phase, de mettre en place des modèles prédictifs de propriétés instantanées en flexion à partir de la structure des composites provenant de la banque de données établie lors des études précédentes. Ces prédictions des propriétés instantanées (modules et contraintes) ont, dans une dernière phase, permis d'alimenter des modèles prédictifs de durée de vie en température sous charge permanente (fluage).

Plusieurs voies ont été envisagées pour élaborer un modèle permettant de prévoir le comportement mécanique instantané en flexion des matériaux GFL, basé sur les structures types établies pour la répartition massique, l'orientation et la longueur des fibres :

- modèle simplifié analytique, tenant compte de l'ensemble des variables d'entrée du procédé (matériau, process...),
- modèle structural plus ou moins complexe, tenant réellement compte des microstructures résultantes.

Partant de l'hypothèse qu'il existe dans le cadre de moulage évoqué plus haut, une relation linéaire entre les propriétés mécaniques de flexion et les paramètres du procédé, **une première famille de modèles de type analytique** à 6 paramètres (15 conditions) a été élaboré :

$$[PM] = A_1 \cdot P_1 + A_2 \cdot P_2 + \dots + A_i \cdot P_i + A_0 \quad \text{Eq 1}$$

où  $[PM]$  est la propriété mécanique calculée (module ou contrainte maximale),  $P_i$  sont les paramètres variables et  $A_i$  les constantes

Les modèles analytiques ont montré une bonne concordance entre le calcul et l'expérimentation pour ce qui concerne la prédiction des modules et contraintes maximales de

flexion (figure 33). Toutefois, ils dépendent de la géométrie de la pièce et de l'alimentation, ils ne tiennent pas compte des paramètres structuraux réels du matériau (longueurs résiduelles des fibres, viscosité...) et des interactions entre les paramètres. Il était par conséquent nécessaire de les généraliser en tenant compte de la structure locale pour qu'il soit applicables à toute matière et toute pièce.

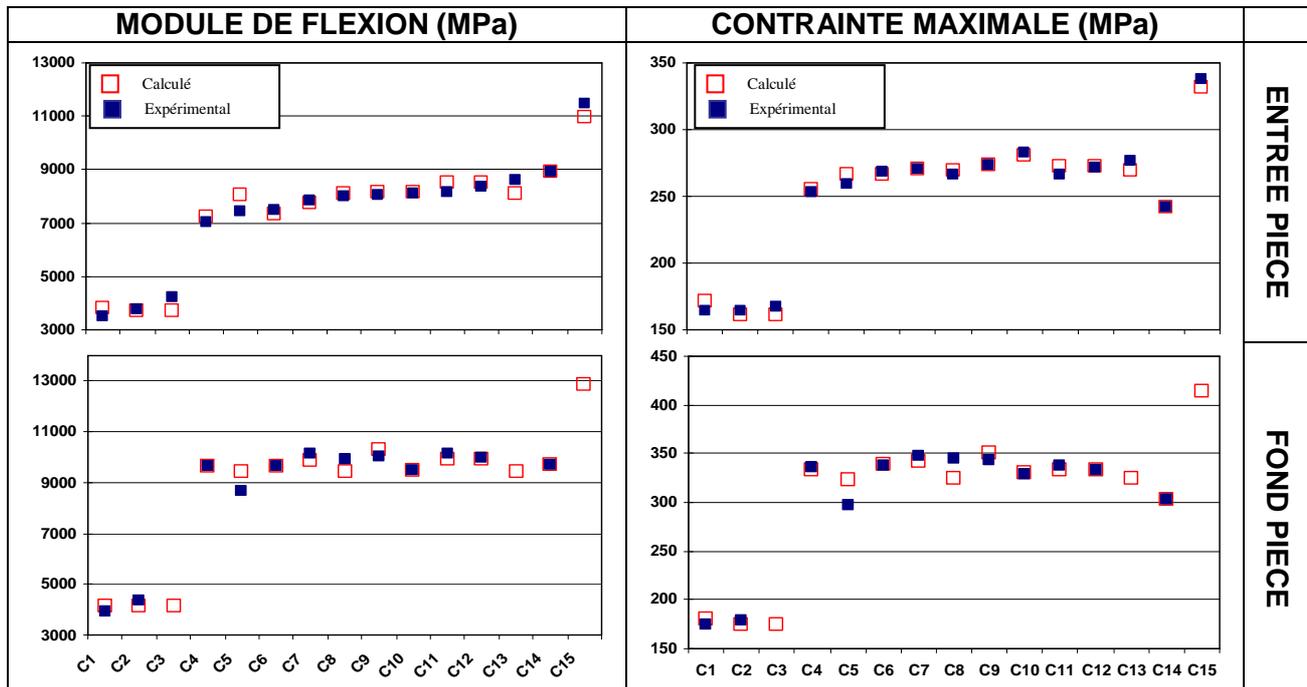


Figure 33 Confrontation des résultats issus des modèles analytiques (module et contrainte de flexion) avec l'expérimentation PA66 GFL pour différentes combinaison de paramètres de moulage et/ou matériaux

Une seconde famille de modèles de type structural, permettant de prévoir les mêmes grandeurs (module et contrainte maximale de flexion) a été par conséquent élaborée. Ces modèles structuraux plus ou moins complexes (2 versions) se basent, dans la version simplifiée sur un découpage dans l'épaisseur des pièces en 5 couches symétriques par rapport au plan moyen (il suffit donc de connaître 3 couches pour en avoir une définition complète), dans la version évoluée sur une discrétisation dans l'épaisseur selon la loi de Gauss.

Dans la version simplifiée des modèles structuraux (modèle n°1), quels que soient les matériaux injectés (PA66 GFL de 10% à 55% en masse de fibres de verre) et les conditions d'injection, la répartition massique des fibres dans l'épaisseur du composite (figure 33) a pu être décrite de la manière suivante :

- Une couche de peau d'épaisseur constante représentant 25% de l'épaisseur totale. Le taux massique y étant constant, le seul paramètre nécessaire à la description de cette couche est le taux massique relatif en peau,  $tr_{peau}$  (rapport taux mesuré localement/taux initial du granulé).
- Une couche de cœur, centrée sur le plan moyen du composite, d'épaisseur également constante représentant 10% de l'épaisseur totale. Le taux massique de fibres dans cette couche peut être aussi considéré constant. le seul paramètre nécessaire à la description de cette couche est le taux massique relatif en coeur,  $tr_{coeur}$ .
- Deux zones intermédiaires, d'épaisseurs constantes représentant chacune 15% de l'épaisseur totale. Le taux massique augmente progressivement de la zone de peau à la zone de cœur. Le taux moyen de cette couche est par conséquent directement calculé à partir des deux grandeurs précédentes.

Le modèle d'orientation de fibres s'appuie également sur la segmentation de l'épaisseur de la pièce en 5 zones (figure 35). La symétrie par rapport au plan médian est toujours maintenue et réduit la nécessaire connaissance des paramètres à trois zones. Les épaisseurs respectives des couches sont identiques à celles évoquées précédemment, dans la mesure où il apparaît une bonne concordance entre les profils de répartition massique et d'orientation : la couche d'orientation perpendiculaire à la direction d'écoulement présente un taux massique supérieur au

taux nominal. De ce fait, la description des couches d'orientations différentes retenues est la suivante :

- Une couche de peau d'une épaisseur constante égale à 25 % de l'épaisseur totale. L'efficacité du renforcement par orientation dans cette couche est déterminée par la moyenne du facteur d'orientation  $\eta_0$  par rapport à une direction choisie [37].
- Une couche intermédiaire d'épaisseur constante égale à 15% de l'épaisseur totale affectée d'un facteur d'orientation constant égal à la moyenne des facteurs d'orientation expérimentaux déterminés dans cette couche.
- Une couche de cœur d'épaisseur égale à 10% de l'épaisseur totale affectée d'un facteur d'orientation constant égal à la moyenne des facteurs d'orientation expérimentaux déterminés dans cette couche.

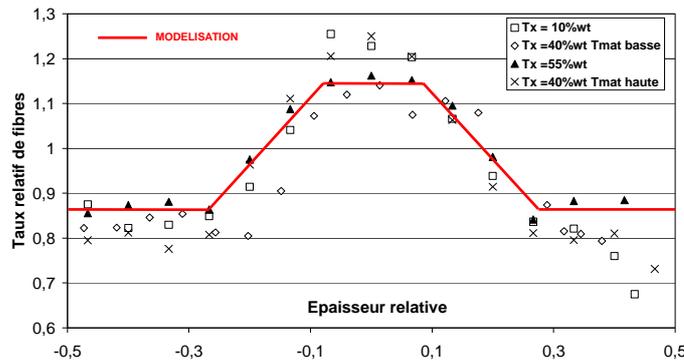


Figure 34 - Profil de répartition du taux massique de fibres dans l'épaisseur des composites PA66 (longueur initiale de fibres 10 mm) : données expérimentales et données du modèle

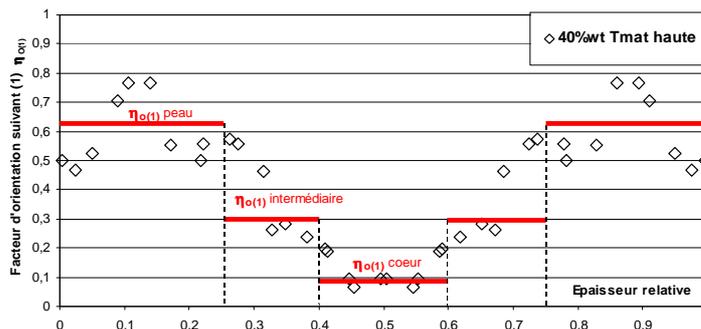


Figure 35 - Profil du facteur d'orientation dans l'épaisseur des composites PA66 (longueur initiale de fibres 10 mm) par rapport à la direction d'écoulement (1). données expérimentales et données du modèle

Les propriétés mécaniques d'une couche sont évaluées à partir du module d'Young d'un composite unidirectionnel  $E_L$  dépendant du module d'Young de la fibre ( $E_f$ ) et de la matrice ( $E_m$ ). Le module est pondéré par un facteur lié à l'orientation des fibres  $\eta_0$  et un autre lié à la longueur résiduelle des fibres  $\eta_l$  suivant la relation [37]:

$$E_L = E_{\text{couche}} = \chi_f \cdot \eta_0 \cdot \eta_l \cdot E_f + (1 - \chi_f) \cdot E_m \quad \text{Eq 2}$$

avec  $\chi_f$ , taux volumique de fibres dans la couche

$\eta_0$ , facteur d'orientation de la couche (compris entre 0 et 1)

$\eta_l$ , facteur d'efficacité de la longueur des fibres de la couche (compris entre 0 et 1)

$E_f$ , module d'Young des fibres de verre

$E_m$ , module d'Young de la matrice PA66 (fonction de la reprise d'humidité)

et

$$\eta_l = 1 - \frac{l_c}{2 \cdot l_f} \quad \text{Eq.3}$$

où  $l_f$  est la longueur de fibre et  $l_c$  est la longueur critique définie par :

$$l_c = r_f \cdot \frac{\sigma_{rf}}{\tau_u} \quad \text{Eq. 4}$$

avec  $\sigma_{ff}$  la contrainte à la rupture des fibres et  $\tau_u$  la contrainte de cisaillement à l'interface due à la friction matrice/fibre.

Les modules de d'Young et de flexion du composite sont obtenus à partir de la relation :

$$E_{\text{composite}} = \frac{\sum_{i=1}^n W_i \cdot E_i}{\sum_{i=1}^n W_i} \quad \text{Eq. 5}$$

Pour le module d'Young  $W_i=1$ , pour le module de flexion,  $W_i = (e_i \cdot z_i^2 + \frac{e_i^3}{12})$  Eq. 6

avec  $e_i$ , épaisseur de la couche  $i$   
 $z_i$ , côte de la couche  $i$  par rapport à la référence

Pour l'estimation de la contrainte maximale de flexion, l'adaptation d'un modèle micromécanique basé sur des essais de traction comme l'ont développé Kelly et Tyson [38], au cas plus complexe de la flexion en associant les contraintes normales de traction et de compression sur les couches externes aux contraintes de cisaillement, n'a pas donné satisfaction. En revanche, il a été possible d'établir des corrélations linéaires entre le module et la contrainte maximale de flexion et ce, quels que soit la construction de l'outillage (taille et position de l'alimentation, forme de la pièce (en évaluant une pièce industrielle de type demi-réservoir ou éprouvette) ou son épaisseur, le taux de dilution initial, le diamètre initial des fibres ou encore la position de mesure et les conditions de transformation (Figures 35). Cette corrélation est directement liée à nature de la matrice, comme le montre la droite parallèle obtenue avec le polypropylène (Figure 36).

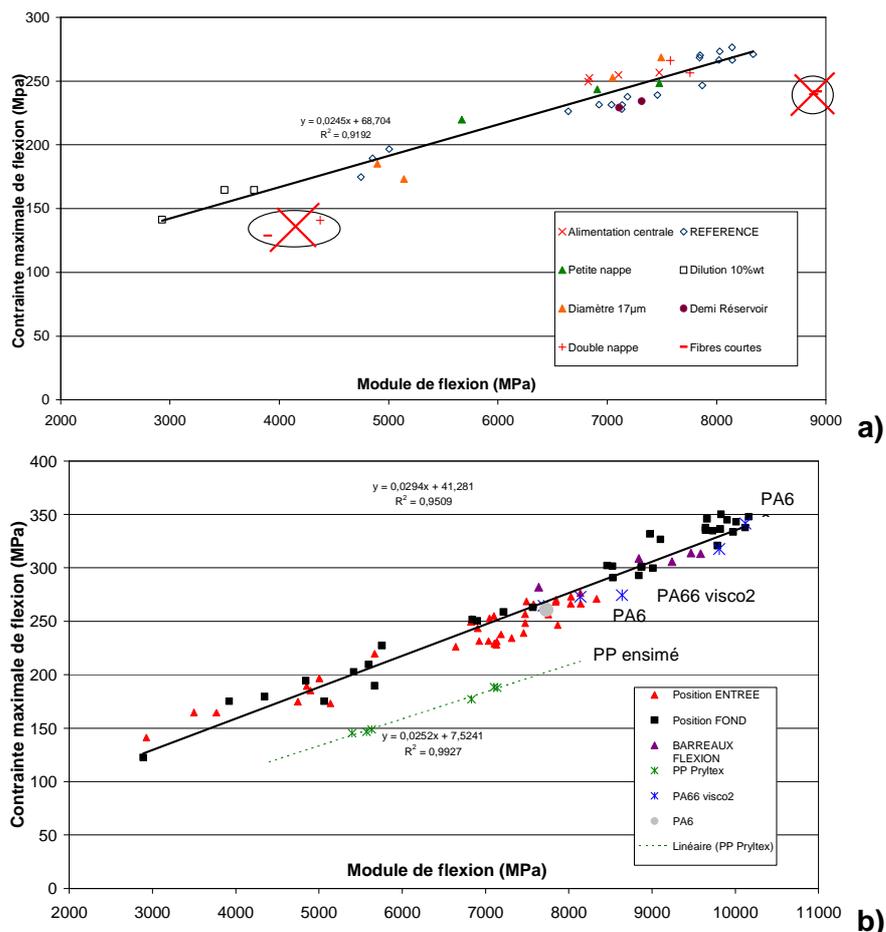


Figure 36 Corrélation entre le module et la contrainte maximale de flexion : Influence de la géométrie de la pièce, et de l'alimentation, du facteur de forme et du taux de dilution (a), de la position des prélèvements, des matériaux et des conditions de moulage (b).

**Dans la version évoluée des modèles microstructuraux** (modèle n°2), l'épaisseur de la pièce est discrétisée à l'aide d'une loi gaussienne. Il s'agit dans ce cas d'un modèle à 4 paramètres, capable de prendre en compte tous les profils de répartition déterminés expérimentalement (influence du procédé, du matériau).

$$t_x = t_{x_0} + a \cdot \exp\left(-\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{(x - x_0)}{b}\right)^2\right) \quad \text{Eq 7}$$

avec :  $t_x$ , taux massique local de fibres (%)

$t_{x_0}$ , taux massique local de fibres au point d'abscisse  $x = -0,5$  et  $x = 0,5$ , c'est à dire en peau.

$a$ , amplitude du pic (variation entre les taux minimal et maximal, i.e. ici différence entre le taux à cœur et le taux en peau).

$b$ , demi-largeur du pic à mi-hauteur, indicateur de l'épaisseur de la zone de cœur.

$x_0$ , abscisse de symétrie de la fonction.

Il repose sur une définition multi-couches des orientations de fibres dans l'épaisseur qui a conduit à augmenter la précision de l'évaluation des modules, contraintes maximales (traction, flexion), et a donné en outre accès à la répartition de contraintes dans l'épaisseur lors du chargement (théorie des stratifiés). Ce modèle n'est pour l'instant malheureusement pas utilisable en l'état, car il requiert la connaissance précise de la distribution de taux et d'orientation des fibres dans chaque couche, obtenue dans ce cas par mesure expérimentale longue et fastidieuse. Cette approche ne présentera un intérêt industriel que lorsque les codes commerciaux de simulation des écoulements de polymères en injection (de type Moldflow ou REM 3D) seront en mesure de prédire avec précision les orientations et surtout les taux locaux de fibres longues dans les pièces moulées.

Le résultat des calculs effectués à partir de ces deux versions de modèles structuraux sont reporté dans le tableau 8 où ils sont confrontés aux résultats expérimentaux. Le modèle simplifié (n°1), bien que plus imprécis, donne entière satisfaction quant à la prévision du module du PA66 GFL, notamment dans la plage industrielle de taux de fibres la plus utilisée (30-50% en masse).

<b>Taux massique de fibres nominal</b>		<b>10 %</b>	<b>40% Tinjction basse</b>	<b>40% Tinjction haute</b>	<b>55%</b>
Module longitudinal de flexion (MPa)	Expérimental	4240 ± 150	8330 ± 530	8020 ± 310	11450 ± 240
	Modèle n°1	(-25,2%)	(+5,4%)	(=)	(-7,7%)
Module transversal de flexion (MPa)	Expérimental	2928 ± 90	4746 ± 430	5004 ± 150	7850 ± 280
	Modèle n°1	(+38%)	(+13,1%)	(-6,9%)	(+15,1%)
Module longitudinal de flexion (MPa)	Expérimental	4240 ± 150	8330 ± 530	8020 ± 310	11450 ± 240
	Modèle n°2	(-6,8%)	(+6,7%)	(+1,6%)	(-12,3%)
Module transversal de flexion (MPa)	Expérimental	2928 ± 90	4746 ± 430	5004 ± 150	7850 ± 280
	Modèle n°2	(-9,5%)	(+8,3%)	(-6,1%)	(+14,4%)

Tableau 8 Confrontation calcul / expérience pour les modèles structuraux simplifié (n°1) et évolué (n°2) prédictifs du module de flexion de composites PA66 GFL (longueur initiale de fibres 10 mm)

Enfin, la dernière phase du travail a consisté à évaluer expérimentalement et prévoir par le calcul les propriétés des composites sous sollicitation statique en fluage et en température. Lors des premiers essais de fluage en température des polyamides renforcés de fibres de verre

longues, il est apparu, au cours du temps, un jaunissement puis un brunissement des échantillons. Cette dégradation thermo-oxydante modifie la morphologie de la matrice polyamide et induit notamment des scissions de chaînes macromoléculaires qui diminuent sa tenue aux sollicitations mécaniques. L'influence de ce vieillissement thermomécanique des éprouvettes sollicitées en fluage a par conséquent été évaluée de manière à accéder aux niveaux de contraintes relatives réellement appliqués au cours du temps lors des essais de fluage.

Le module de flexion de la matrice PA66 non renforcée augmente de près de 20% après 1000 heures de vieillissement thermique de la matrice PA66 à 130°C (Figure 36). Ceci correspond à la phase de réticulation (confirmée par une augmentation de l'indice de viscosité mesuré par viscosimétrie en solution). Il chute ensuite rapidement lorsque se met en place un mécanisme de scission de chaînes qui prend le pas sur la réticulation. Des microfissures apparaissent par ailleurs après 100 h de vieillissement à 130°C lors de la sollicitation en flexion. Dans le cas du matériau composite (PA66 renforcé de 30% en masse de fibres de verres longues) en revanche, les propriétés instantanées (module et contrainte maximale de flexion) augmentent de l'ordre de 5% après 1000 heures de vieillissement à 130°C pour se stabiliser ensuite.

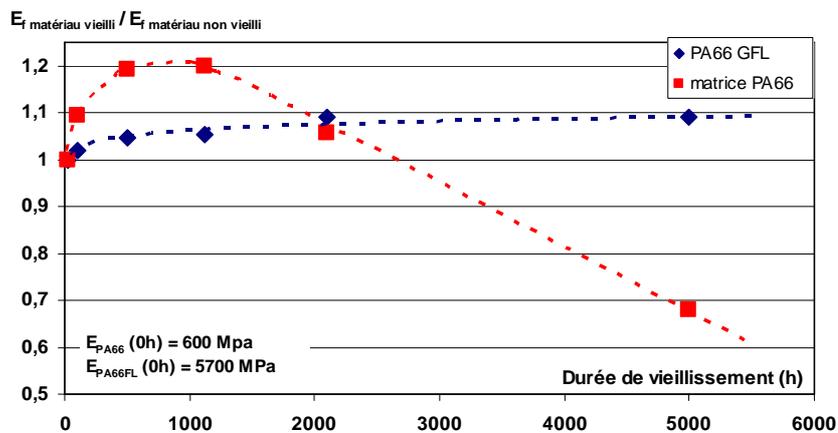


Figure 37 Evolution du module de flexion du GFL (PA66 40% en masse de fibres de 10 mm) et de la matrice PA66 non renforcée avec la durée de vieillissement sous air à 130°C

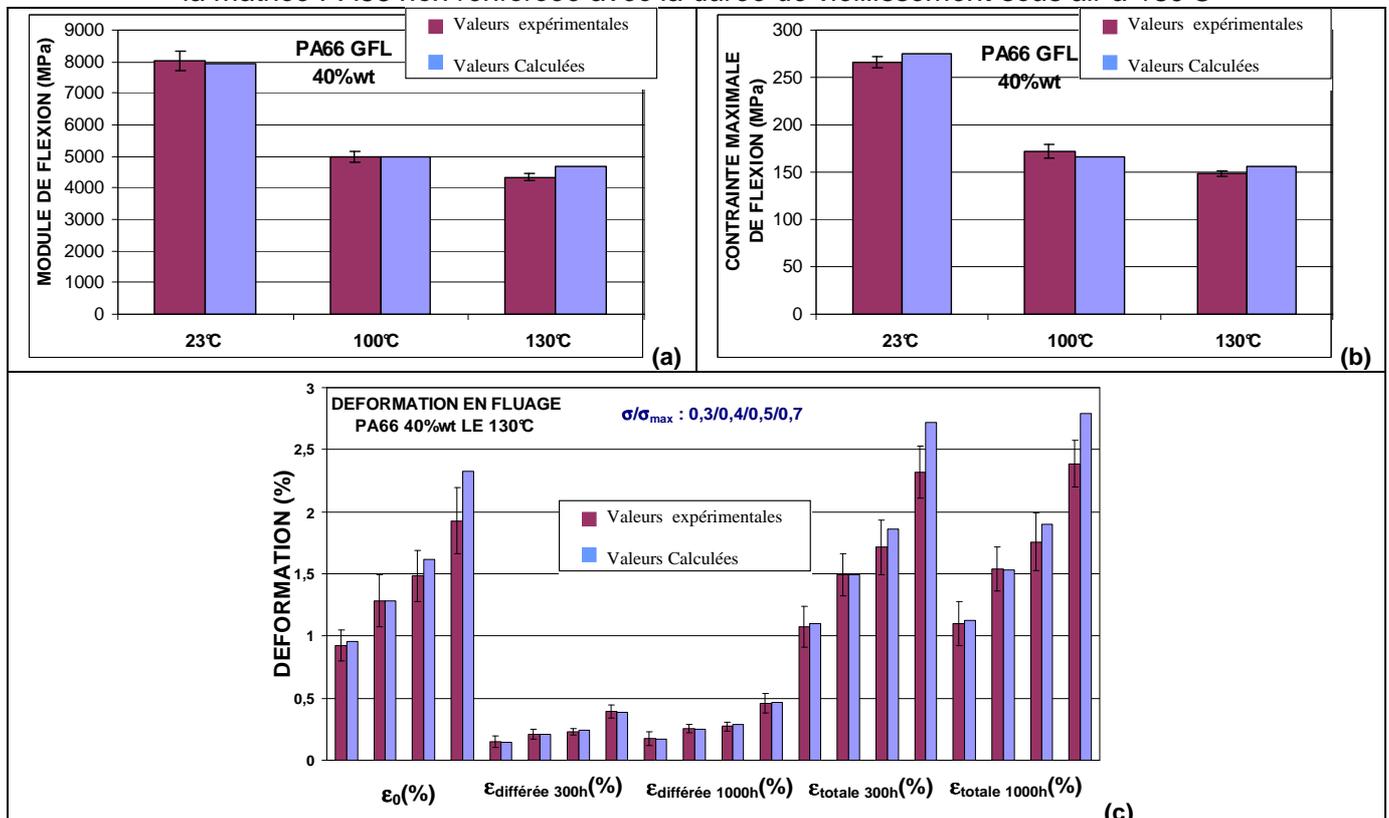


Figure 38 Confrontation calcul / expérience pour le comportement en fluage (c) à partir des données calculées du module de flexion (a) et de la contrainte maximale de flexion (b) du PA66GFL 40% en masse de fibres de longueur initiale 10 mm.

La modélisation du comportement au fluage en température, du fait même de la température, doit par conséquent impérativement prendre en considération le vieillissement thermique de la matrice afin de corriger au cours du temps les niveaux de chargement. La modélisation a été réalisée en utilisant le modèle de Findley. Les coefficients viscoélastiques de ce modèle conduisant à la prévision de la déformation différée ont été déterminés à partir d'une banque de données expérimentales relativement limitée. La déformation instantanée en fluage a quant à elle été estimée à partir d'essais instantanés de flexion.

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 38. La corrélation calcul/expérience ainsi obtenue est satisfaisante. Les quelques divergences notées aux taux de fibres extrêmes (10% et 55% en masse) restent acceptables compte tenu de la dispersion des mesures expérimentales.

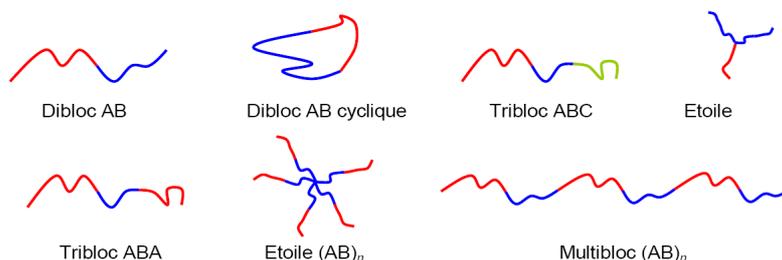
L'ensemble de ces travaux ont fait l'objet de publications dans les revues à comité de lecture (Pcl-8, Pcl-10, Pcl-11), de communications (Ci-4 à Ci-6, Cn-5, Cn-7, Ca-6) et de deux thèses de doctorat (TH2, TH3).

## **II.4 Injection de thermoplastiques transparents nanostructurés**

### **II.4.1 Etat de l'art sur les copolymères nanostructurés**

Les mélanges et alliages de polymères plus connus sous le nom de polymer blends ont été développés à partir du milieu du XXème siècle afin de répondre aux exigences industrielles d'amélioration des performances en termes de résistance de certains polymères (PS, PC, PMMA, SAN, Epoxy ...) aux températures d'utilisation. Les producteurs de matières premières ont été amenés à diversifier les formulations sur la base de mélanges de polymères et/ou copolymères dont les propriétés finales dépendent principalement de leur miscibilité dans le mélange. Plus récemment a été développée une nouvelle famille de copolymères à blocs offrant l'avantage d'être miscible dans la plupart des polymères. Il s'agit de nano-additifs permettant d'obtenir une organisation de la matrice à l'échelle nanométrique qui augmente significativement sa résistance mécanique en améliorant la tenue en température, sans altérer ses autres propriétés spécifiques (résistance chimique, module, transparence ...).

Un copolymère à blocs est défini comme étant un polymère comprenant des molécules dans lesquelles il y a un arrangement linéaire des blocs, un bloc étant une portion de molécule polymère dans laquelle les motifs constitutifs ont au moins une caractéristique constitutionnelle ou une configuration absente des portions adjacentes [39]. Ils peuvent, selon le nombre de blocs et leur mise en œuvre, présenter différentes architectures (figure 39).



*Figure 39 Architectures de copolymères blocs [40]*

A l'état fondu, les copolymères blocs présentent la faculté de pouvoir, selon les cas, s'organiser grâce à leurs différents blocs et aux interactions inter-blocs. Lorsque ces interactions sont répulsives, le fait d'être liés entre eux empêche leur macro séparation, donnant lieu à une micro-séparation. La macro-séparation désigne des domaines de l'ordre du micron ou supérieur, alors que la micro-séparation désigne des tailles de l'ordre du nanomètre [41]. Leur morphologie est gouvernée par différents paramètres tels que la fraction volumique de chacun de ses blocs, la nature chimique des blocs et le paramètre de Flory-Huggins, la masse molaire totale du copolymère, l'ordre des blocs, l'architecture du copolymère [42].

Sur ces bases, ont été en particulier développés les copolymères nanostructurés SBM (composé de trois blocs styrène, 1,4-butadiène et méthacrylate de méthyle) et MAM (constitué d'un bloc acrylate de n-butyle entouré de blocs méthacrylate de méthyle). Les interactions répulsives entre les trois blocs, marquées principalement par l'incompatibilité du bloc central avec les autres, leur permettent de s'organiser entre eux à l'échelle nanométrique. L'assemblage est purement thermodynamique, permettant ainsi une reproductibilité d'architecture [43]. Leur bloc central élastomérique augmente leur recouvrance élastique après une sollicitation mécanique. Cette mémoire de forme s'obtient en chauffant à 80°C le matériau déformé.

Les copolymères blocs SBM sont synthétisés par voie anionique (brevet Arkéma). Le produit ainsi obtenu offre une structure fortement syndiotactique pour le bloc PMMA. A l'issue de la synthèse, il subsiste quelques impuretés sous la forme de copolymères diblocs SB. Chaque bloc du copolymère est miscible ou le plus généralement compatible avec d'autres polymères, comme le PS ou le PPE pour le bloc PS, les caoutchoucs ou les charges (noir de carbone...) pour le bloc PB, PVDF, ou encore les résines époxydes pour le bloc PMMA pour lequel sa syndiotacticité lui confère une température de transition vitreuse de 135°C, une meilleure compatibilité avec les autres polymères (PVC, PC...) et une meilleure stabilité thermique que le PMMA atactique. Les SBM ainsi synthétisés sont utilisables dans les procédés de mise en œuvre à haute température [44]. Le SBM présente une partie polaire (PMMA) et apolaire (PS). Sa composition peut varier en terme de pourcentage (masse moléculaire de chaque bloc), ce qui permet d'obtenir une large gamme de morphologies (figure 39) et de propriétés mécaniques.

Les copolymères blocs tout acyclique MAM sont, quant à eux, préparés par copolymérisation radicalaire contrôlée. Ce mode de polymérisation leur confère une faible polydispersité (2 à 3). Du fait même de sa composition chimique présentant uniquement des blocs acryliques, le MAM est fortement polaire.

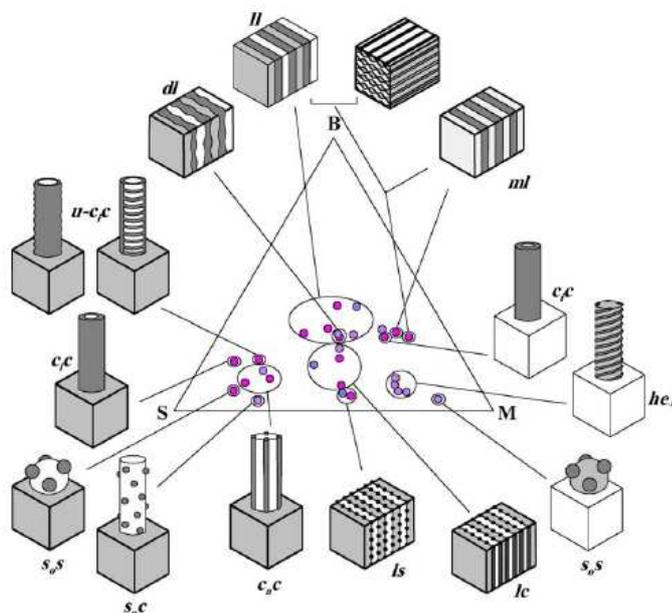


Figure 40 Morphologies des SBM en fonction des différentes compositions [43]

L'utilisation de ces copolymères tri-blocs SBM et MAM permet de conférer aux polymères avec lesquels ils sont mélangés, des propriétés spécifiques qui les rendent alors très attractifs. Par exemple, dans le secteur automobile, ils allient la résistance au choc à des températures sub-ambiantes, la stabilité thermique et la résistance aux agents chimiques entre autres. Ils se distinguent en particulier des copolymères standards à morphologie micrométrique de type core-shell (noyau-écorce) par leur structure nanométrique permettant en théorie de préserver d'excellentes propriétés optiques (transparence) et par l'augmentation remarquable des propriétés thermomécaniques (Tableau 9).

	Izod 23°C	Izod -40°C	Module	HDT	Tenue UV	Optique	Taille des particules
SBM	★	★★	★★	★★	○	★★	 10 ~ 100 nm
MAM	★	★	★★	★	★★	★★	
Noyau-ecorce MBS	★★	★	★	★	○	★	 0.1 ~ 0.8 μm
Noyau-ecorce acrylique	★	○	★	★	★★	-	

Tableau 9 Comparaison entre les SBM/MAM et les structures core-shell  
(○) moyen (★) bon, (★★) très bon

Toutefois, l'apport de ces nouveaux matériaux utilisés comme additifs nanostructurants et/ou compatibilisants dans le cas de certains polymères (par exemple PC) ou systèmes (par exemple PC/PS) sur certaines performances cruciales dans le domaine des pièces optiques automobiles injectées telles que l'aspect (transparence, couleur), la résistance au choc et la précision et la stabilité dimensionnelles, restent encore à investiguer.

#### **II.4.2 Amélioration des propriétés mécaniques des polycarbonates par des copolymères triblocs nanostructurés**

Le polycarbonate (PC) est un matériau couramment utilisé dans de nombreux secteurs (automobile, matériel médical, bâtiment, biens de consommation courante ...) pour son excellente tenue au choc et sa transparence proche de celle du verre minéral. En revanche, ces matériaux, fortement visqueux, sont de ce fait délicat à mettre en œuvre (processabilité en injection) et ont une sensibilité accrue aux effets d'entaille qui les rendent fragiles lors d'un choc. En outre, la présence de contraintes résiduelles de transformation leur confère une aptitude à la microfissuration lors de la relaxation de contraintes lors d'un perçage par exemple. Ces contraintes internes figées sont induites lors de l'injection du polycarbonate (contraintes d'écoulement et contraintes de refroidissement) et sont directement liées à la viscosité élevée de ces matériaux.

Il était par conséquent intéressant, d'une part d'étudier l'intérêt des nanoadditifs copolymères blocs à architecture contrôlée en terme d'amélioration de la sensibilité à l'entaille du PC, et d'autre part de chercher à réduire la viscosité à l'état fondu du PC par addition d'un polymère de coût plus faible, plus fluide et pseudoplastique. Ce polymère doit être bien entendu miscible ou partiellement miscible avec le PC pour ne pas altérer de manière trop importante ses propriétés mécaniques, compatible avec les copolymères triblocs nanostructurés et de propriétés optiques équivalentes à la matrice hôte.

Deux voies d'investigation ont par conséquent été définies dans le cadre d'un projet mené en collaboration avec Arkéma [Thèse V. Dubromez (TH4)] :

- étude du renforcement des polycarbonates par copolymères triblocs nanostructurés et de leur incidence sur les propriétés en traction et en choc Charpy entaillé, avec focus sur l'influence de la viscosité,
- effet de la présence du polystyrène cristal comme agent fluidifiant et compatibilisant.

Sur ces bases, ont donc été retenus deux polycarbonates d'indices de fluidité 10 et 20 g/10min (IF10 et IF20) et un polystyrène cristal. Les terpolymères blocs choisis sont des SBM (Styrène – Butadiène- Méthacrylate de méthyle) d'Arkema (tableau 5). Le polystyrène est incorporé aux polycarbonates à raison de 5%, 10% et 15% en masse, les SBM à raison de 1%, 3% et 5% en masse. Les essais mécaniques sont réalisés sur des éprouvettes injectées.

Terpolymère	Mn <sub>PS</sub> (kg/mol)	%PS	%PB	%PMMA	%SB
SBM1	27	32	32	36	< 35
SBM2	27	60	10	30	< 35
SBM3	12	33	33	34	20 < x < 30

Tableau 10 : Compositions chimiques des terpolymères blocs de type SBM (données Arkéma)

#### II.4.2.1 Renforcement par les co-polymères blocs

L'introduction des co-polymères blocs dans les matrices de polycarbonates induit systématiquement une diminution des propriétés à la rupture en traction de l'ordre de 10 à 25% en moyenne. Deux effets remarquables ont été mis en évidence. Le premier est lié à la viscosité du polycarbonate, puisque la déformation plastique du polycarbonate le plus fluide est nettement plus sensible à la présence des co-polymères blocs. Le second est imputable à l'architecture des copolymères tri-blocs, puisque le SBM1 induit une chute drastique des propriétés, atténuée dans le cas des deux autres additifs SBM2 et SBM3 (Figure 41).

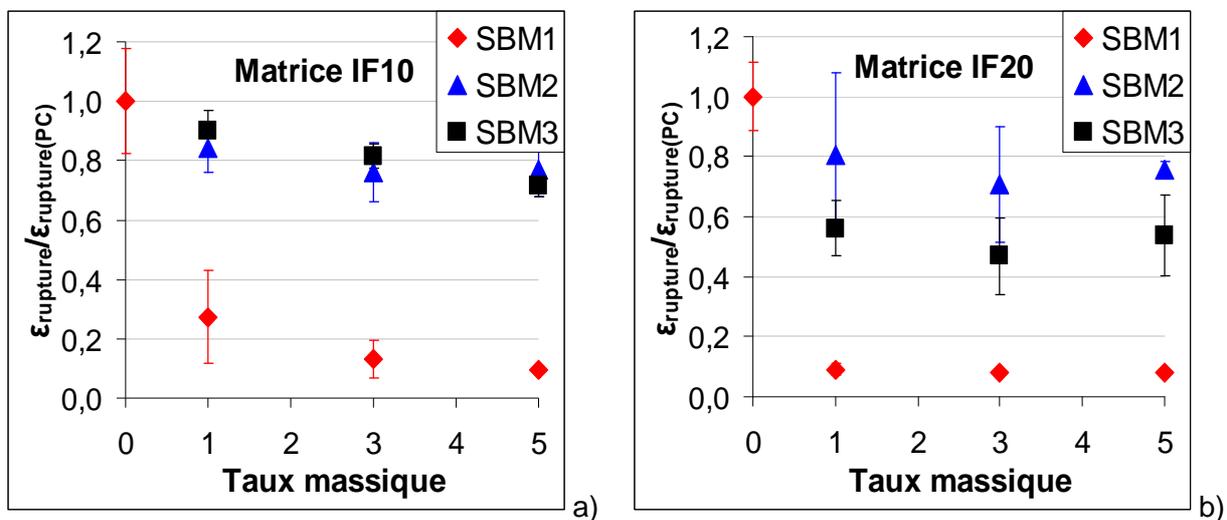


Figure 41. Influence de l'architecture des SBM sur la déformation à la rupture en traction des polycarbonates, a) PC IF10, b) PC IF20.

Concernant les propriétés au choc, seuls les mélanges élaborés à partir du SBM3 présentent une augmentation de la résistance, d'autant plus importante que le taux massique de SBM3 est élevé et que la matrice est visqueuse (IF10) (figure.42). La viscosité du polycarbonate est à nouveau une grandeur caractéristique non négligeable. L'analyse morphologique par microscopie à force atomique des éprouvettes moulées révèle des nodules structurés de 400 à 800 nm avec le SBM3 (figure 43). En revanche, l'alliage correspondant est complètement opaque, contrairement à celui obtenu avec le SBM2 (figure 44).

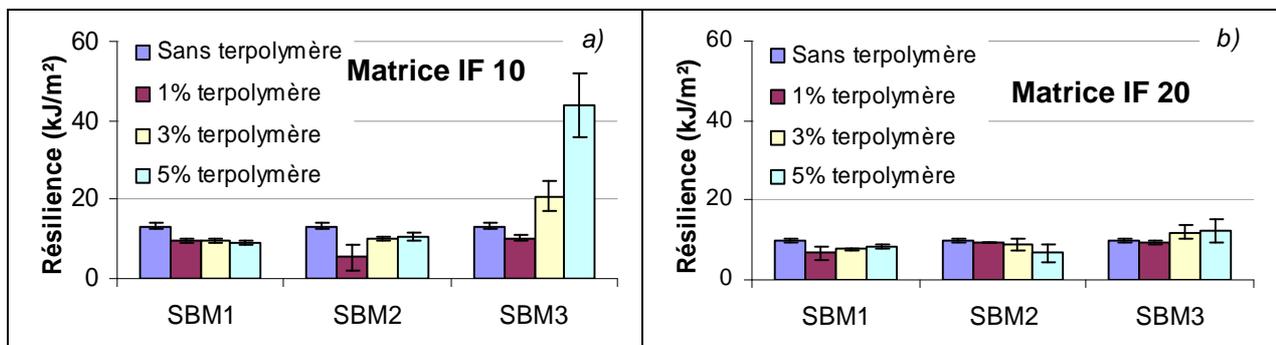


Figure 42 : Résistance au choc Charpy entaillé des alliages PC/SBM a) PC IF10, b) PC IF20

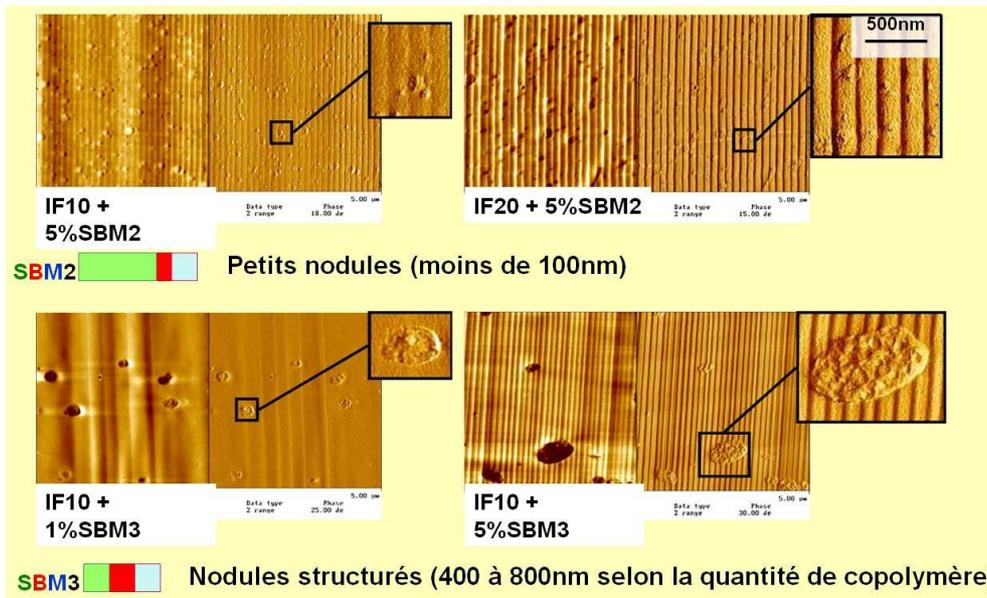


Figure 43 Influence de la viscosité du polycarbonate sur la nanostructuration des SBM

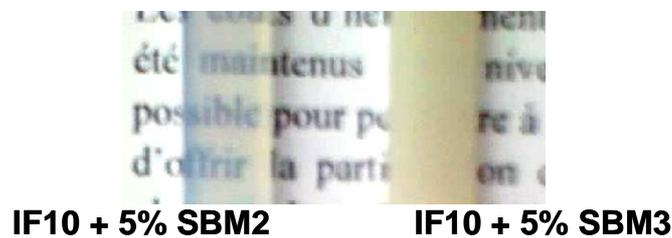


Figure 44 Influence du type de SBM sur la transparence du polycarbonate

En conclusion, les premiers résultats obtenus ont permis de choisir les copolymères tri-blocs SBM les plus prometteurs pour les applications visées et de mettre en exergue un facteur d'influence majeur (Viscosité de la matrice PC) lié à la rhéologie des systèmes. Les travaux se poursuivent actuellement de manière à identifier les origines structurales des tendances observées et d'approfondir l'analyse rhéologique.

#### II.4.2.2 Renforcement par les co-polymères blocs en présence d'un polymère fluidifiant

L'introduction de polystyrène en tant que fluidifiant dans le polycarbonate entraîne une diminution atteignant 40% de la déformation à la rupture en traction selon la fluidité du matériau (pertes plus élevées avec le PC le plus fluide). La résilience diminue en outre de moitié avec seulement 5% de polystyrène dans le mélange.

L'addition des co-polymères tri-blocs (SBM2 et SBM3) n'altère pas les résistances en traction, seules les déformations à la rupture diminuent en fonction du taux incorporé au mélange PC/PS. En revanche, pour ce qui concerne les propriétés au choc Charpy entaillé, la présence des co-polymères tri-blocs dans les mélanges PC/PS améliore dans certains cas considérablement la résilience. Cette amélioration dépend à la fois de l'architecture du co-polymère, du taux d'incorporation, du taux massique de polystyrène et de la viscosité du mélange (figure 45)

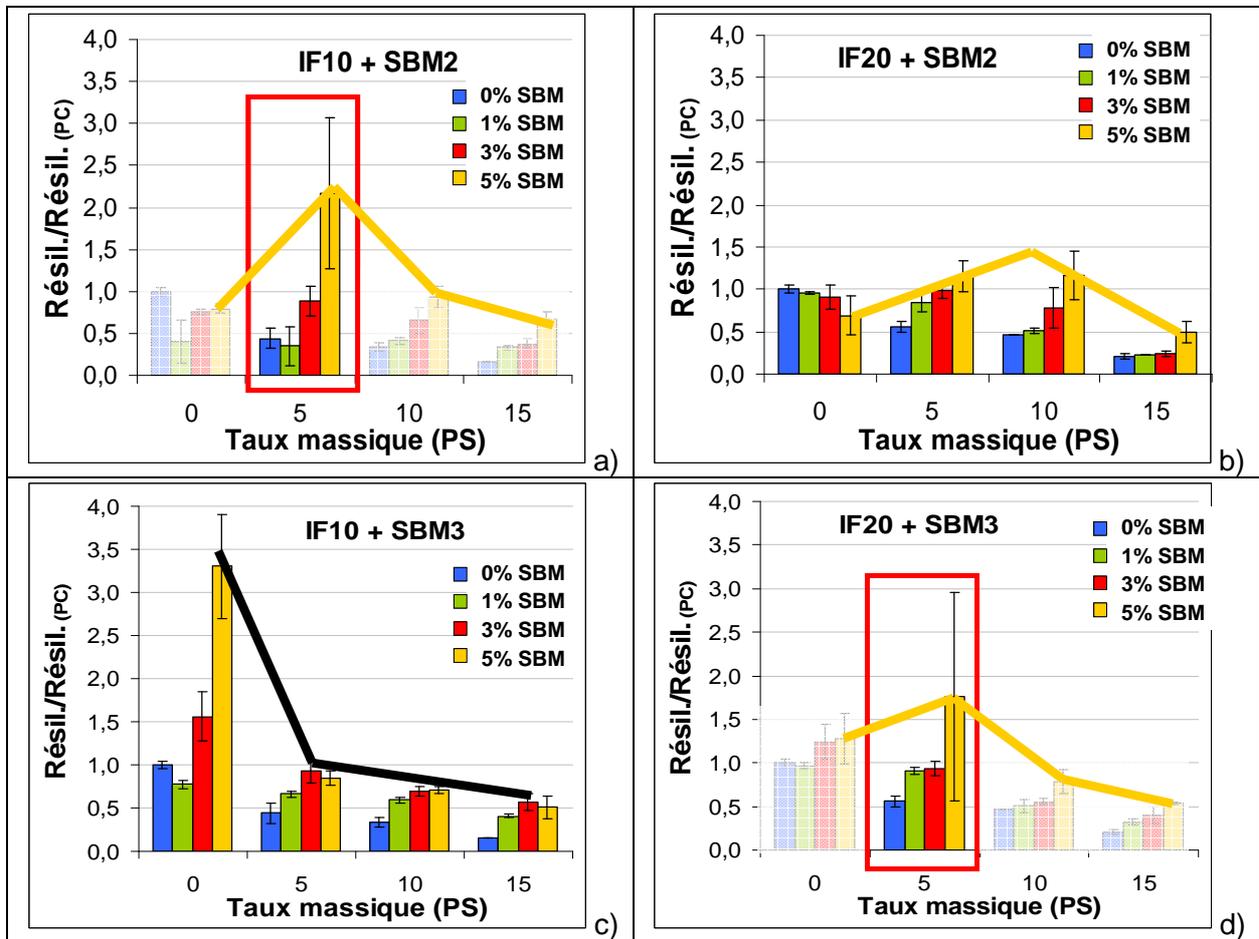


Figure 45 : Résistance au choc Charpy entaillé des mélanges PC/PS additivé de co-polymères tri-blocs SBM2 (a,b) et SBM3 (c,d), dans le cas d'un polycarbonate visqueux (a,c) et fluide (b,d)

Ces premiers résultats montrent clairement que l'amélioration des propriétés mécaniques dépend tant de la structure chimique, et plus particulièrement des masses moléculaires des groupements terminaux, des co-polymères tri-blocs, que de la viscosité du mélange qui va diriger leur organisation architecturale. Avec le copolymère SBM2 en mélange avec 5% de polystyrène, la structure micellaire nanostructurée est par exemple 10 fois plus fine que celle obtenue avec le SBM3 (figure 45).

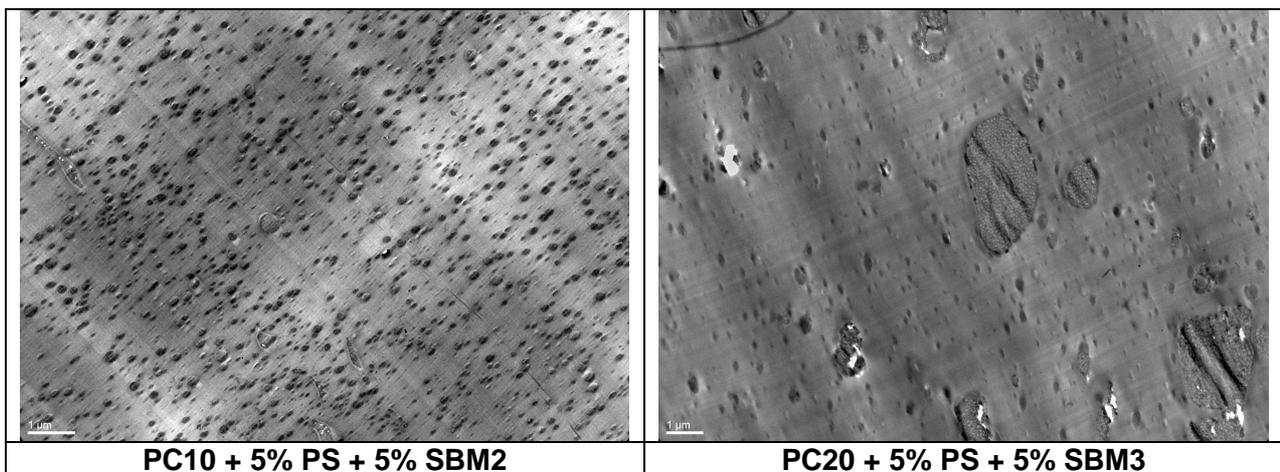


Figure 46 Influence de la viscosité du mélange polycarbonate /polystyrène (PC/PS) sur la nanostructuration des SMB

En conclusion, les travaux engagés ont confirmé le potentiel de l'un des additifs SBM en tant qu'agent renforçant du polycarbonate en présence d'un comptabilisant et fluidifiant qu'est le polystyrène. L'effet majeur de la rhéologie du mélange incite toutefois à approfondir l'analyse en

étudiant l'influence des conditions de transformation par injection (rhéologie à l'état fondu primordiale dans ce procédé de mise en œuvre des polymères)

### II.4.2.3 Influence des conditions de transformation par injection

Cette dépendance rhéologique du nanorenforcement est particulièrement mise en évidence lors de l'injection des pièces. Un plan d'expériences L27 ( $3^{13}$ ) de type Taguchi, faisant intervenir les paramètres principaux du procédé d'injection (températures du moule et du polymère, vitesse d'injection, pression de maintien, vitesse de rotation et contre pression sur la vis), ainsi que la viscosité du polymère (polycarbonates d'IF10, IF20, IF40), montre clairement l'influence prépondérante de cette dernière grandeur sur la résistance au choc Charpy entaillé (figure 47). Une faible viscosité entraînerait une diminution de la coalescence des copolymères triblocs, diminuant ainsi les macrodéfauts.

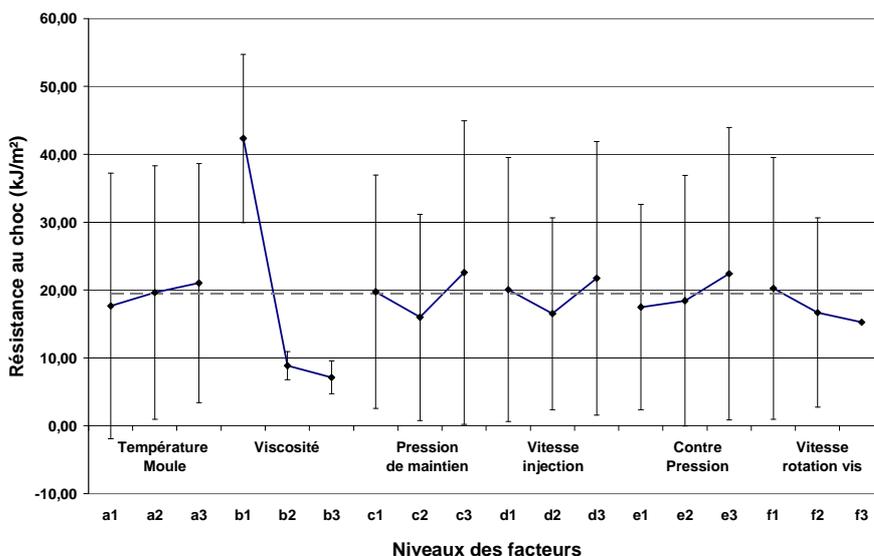


Figure 47 Influence des paramètres d'injection et de la viscosité du mélange sur les résistances au choc Charpy entaillé des mélanges de polycarbonate-polystyrène (5%)- SBM2 (5%)

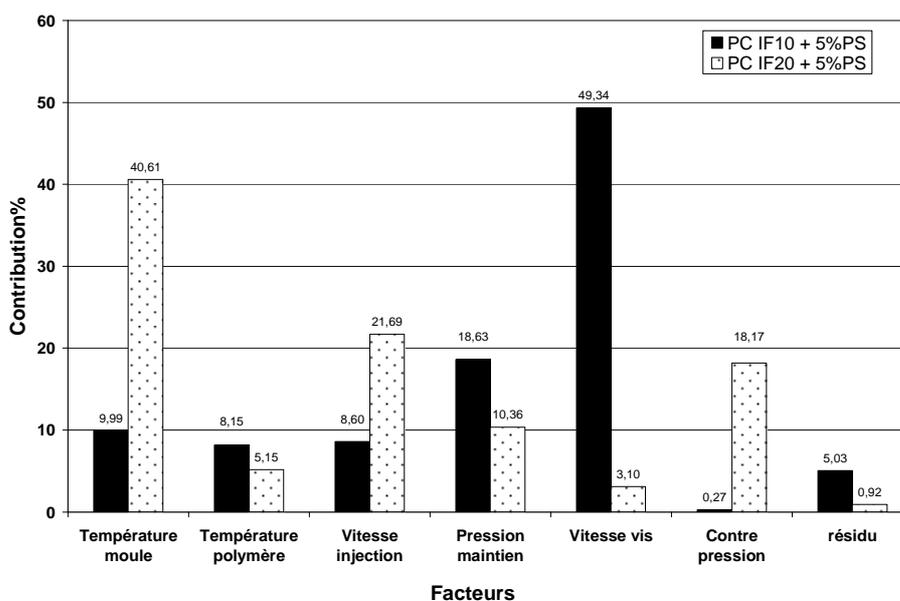


Figure 48 Contribution des paramètres du procédé sur la résistance au choc entaillé des mélanges de polycarbonate-styrène (5%)- SBM2 (5%)

NB : Sur les figures 20 et 21, l'écart-type représente, au sens des plans d'expériences Taguchi, la variation de la grandeur de sortie lorsque le facteur considéré est au niveau considéré et que les autres facteurs évoluent. Il ne s'agit donc pas de la notion normative de dispersion des mesures reproduites plusieurs fois dans les conditions parfaitement analogues.

En dégageant l'influence majeure de la viscosité du mélange du plan d'expériences, il apparaît que la vitesse de refroidissement est le facteur prépondérant lorsque le mélange a une fluidité élevée (PC IF 20), notamment lorsque le moule est froid (diminution de la coalescence), alors que pour un mélange visqueux (PC IF10) la dispersion à travers le malaxage lors de la phase de plastification (vitesse de rotation de la vis) est le facteur le plus significatif (figure 48). On peut noter que pour une viscosité importante (PC IF10), une variation d'un facteur entraîne une modification importante de la résistance, ce qui n'est pas le cas pour un mélange plus fluide (PC IF20) comme le montre la figure 49.

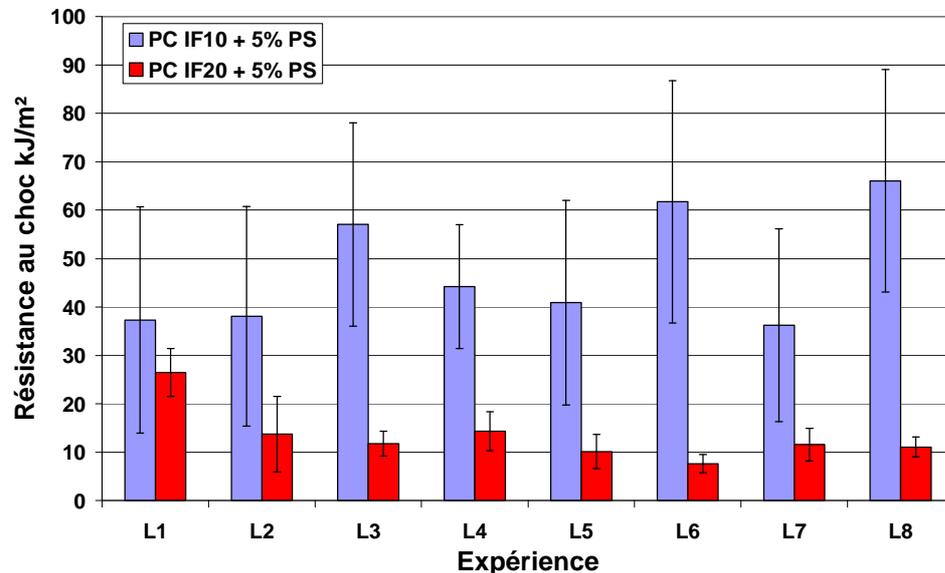


Figure 49 : Influence des conditions de transformation par injection sur la résistance au choc entaillé d'alliages de polycarbonate-polystyrène (5%)- SBM2 (5%)

Les travaux engagés consistent, dès lors, à établir l'intervalle thermodynamique dans lequel les mélanges à base du co-polymère Styrene – Butadiène- Méthacrylate de méthyle (SBM2) conduisant à des pièces transparentes entraîneront une nano-structuration permettant d'augmenter significativement les résistances. Il s'agit en particulier de :

- élaborer les diagrammes de phases en fonction de la concentration massique des constituants.
- mettre en évidence, à travers une étude rhéologique des mélanges, leur miscibilité.

Ces travaux font actuellement l'objet d'une thèse de doctorat (TH4) et ont donné lieu à communications (Cn-6, Cn-7).

## **II.5 Bilan**

En conclusion, les recherches menées et dirigées ont porté principalement sur la mise en œuvre par injection de polymères hétérophasés, en cherchant à établir plus particulièrement les relations existant entre la mise en forme, la structure induite et les propriétés thermomécaniques et fonctionnelles résultantes. Les travaux scientifiques se sont focalisés sur l'analyse, la caractérisation et le contrôle des phénomènes associés aux procédés de mise en œuvre par injection, avec comme finalité industrielle la maîtrise de la conception, de la conduite des machines, de la fabrication et de l'utilisation des pièces.

Les polymères thermoplastiques ou thermodurcissables considérés étaient de nature multiphasée, génératrice de gradients de propriétés, l'association des phases résultant d'un mélange hétérogène de constituants: polymères à renforts particuliers i.e. polymères fonctionnalisés par ajout de fibres coupées ou de particules (micro- ou nanométriques), mélanges intimes de polymères non miscibles (conduisant à des phases distinctes), polymères alvéolaires. Parce qu'ils participent à la formation de la microstructure, les procédés de mise en œuvre ont nécessairement constitué le cœur du champ d'investigation.

Compte tenu de la complexité des matériaux, des procédés, des géométries et des phénomènes couplés mis en jeu (thermomécaniques, éventuellement physiques ou physico-chimiques, rhéologiques), l'établissement des relations recherchées nécessite en effet une connaissance approfondie de l'ensemble de la chaîne de fabrication. Il a donc fallu mettre en oeuvre un panel de techniques de caractérisation et d'analyse permettant de suivre l'évolution de l'état du matériau entre l'entrée et la sortie du système en fonction des paramètres imposés par la machine de transformation (vitesses, pression, températures, flux ...), la géométrie de l'outillage (nombre et position des points d'alimentation, présence ou non de discontinuités ...) ou le système (nombre, nature, viscosité, .. des matériaux). Pour cela, l'analyse menée a été basée sur une instrumentation poussée des machines et des outillages, couplée à une caractérisation fine de la structure, de la morphologie et des propriétés finales des pièces. En fonction des cas particuliers considérés, on a été amené à privilégier une ou plusieurs problématiques, et les recherches ont été déclinées suivant deux champs d'investigation particuliers : l'analyse, la caractérisation et la maîtrise des phénomènes générateurs de qualités ou de défauts d'une part, l'instrumentation, la surveillance et le pilotage de procédé d'autre part.

### **Volet « analyse, caractérisation et maîtrise des phénomènes générateurs de qualité ou de défauts »**

Les enjeux scientifiques de ce volet portaient essentiellement sur la maîtrise de l'anisotropie et de l'hétérogénéité des pièces à base de mélanges hétérophasés, sachant que la phase dispersée peut être constituée de fibres coupées, de charges particulières (micro ou nanométriques) ou de polymères (présentant une architecture particulière à l'échelle nanométrique), voire de gaz (alvéolaires).

Une de voies traditionnelles d'amélioration des performances des polymères via la réalisation d'un mélange hétérophasé est basée sur la fabrication d'un semi-produit composite par dispersion de fibres coupées (généralement de verre) dans une phase polymérique majoritaire (généralement thermoplastique, parfois thermodurcissable). Le recours à ce type de semi-produit permet d'atteindre des performances mécaniques améliorées. Toutefois, si le procédé d'injection de tels semi-produits est bien maîtrisé dans le cas des thermoplastiques à fibres courtes, il n'en est pas de même dans les cas de l'injection des compounds thermodurcissables BMC ou des thermoplastiques à fibres longues GLF (ou LFT). En effet, compte tenu, selon le cas, de la nature réactive de la matrice ou de la longueur initiale du renfort, le comportement en écoulement de ces matériaux et les mécanismes responsables du renforcement final peuvent être sensiblement différents de ceux observés avec des matrices thermoplastiques renforcées de fibres courtes. Il convenait donc de mettre en évidence ces différences, de les caractériser et d'en identifier l'origine avant de pouvoir optimiser les performances des produits finaux. L'analyse des mécanismes d'écoulement en injection, BMC d'une part, GFL d'autre part, a de ce fait été menée sur un outillage instrumenté, de géométrie représentative des applications potentielles. Plusieurs avancées scientifiques ont été réalisées et exploitées à des fins industrielles.

Dans le cas de l'injection des polyesters insaturés renforcés de charges et de fibre de verres [TH1], les travaux réalisés ont en particulier conduit à identifier les mécanismes d'écoulement des compounds thermodurcissables injectés (BMC) et à démontrer l'existence, controversée jusqu'alors, d'un effet fontaine associé à un effet de peau à l'image de ce que l'on connaît pour les thermoplastiques. Une méthode originale de visualisation directe dans le moule d'injection a notamment été développée à cette fin et a fait l'objet du dépôt d'une enveloppe Soleau [ES1]. Les mécanismes d'écoulement ainsi mis en évidence ont ensuite été exploités pour appliquer le concept d'injection sandwich bimatière (pratiquée pour les thermoplastiques) au cas des thermodurcissables renforcés, pour optimiser l'état de surface des pièces injectées en BMC. L'idée originale, objet d'un brevet [B2], consiste à commencer le remplissage avec un matériau formulé spécifiquement pour optimiser l'aspect de surface, de manière à ce que l'écoulement fontaine provoque d'une part son dépôt sur les parois du moule et d'autre part l'enrobage du matériau de coeur (BMC standard).

Dans le cas de l'injection des thermoplastiques à fibres longues (GFL) [TH2 et TH3], l'analyse des mécanismes d'écoulement a tout d'abord montré, première avancée scientifique,

l'existence d'un effet fontaine, classiquement observé pour les polymères et les polymères renforcés de fibres courtes, mais qui n'avait jusqu'ici jamais été mis en évidence pour les fibres longues. L'analyse microstructurale des produits finaux a par ailleurs montré, seconde avancée scientifique, que l'écoulement dans les outillages induit une hétérogénéité de structure nettement amplifiée par rapport à celle obtenue avec des polymères renforcés de fibres courtes. En particulier, des mécanismes de ségrégation jamais rapportés dans la littérature avec de telles amplitudes ont été mis en évidence, qui induisent une répartition très hétérogène des taux de renfort dans les trois directions. A cette hétérogénéité de taux renfort, est de plus associée une forte hétérogénéité de longueurs de fibres. Enfin, l'écoulement induit également des profils d'orientation de fibres fortement différents de ceux observés avec des fibres courtes. Des modèles analytiques et phénoménologiques de prévision des propriétés mécaniques instantanées (module d'Young et contrainte à la rupture) et à long terme (fluage) ont été développés et validés, prenant en compte ces spécificités microstructurales. Les résultats obtenus montrent clairement qu'il est indispensable de faire évoluer les codes de simulation numérique par éléments finis du procédé actuellement disponibles. Prenant en compte de façon insuffisante les diverses interactions fibres/fibres, polymère/fibres, fibres/outillage et n'intégrant pas de modèle de rupture de fibres, ils ne sont en effet actuellement pas aptes à rendre compte des spécificités de structure générées par la mise en oeuvre alors qu'elles conditionnent le comportement mécanique des produits finaux.

Ces travaux, menés sur des matériaux (polymères et renforts) traditionnels issus de ressources fossiles, se poursuivent actuellement en ayant recours, soit à des fibres naturelles (végétales), associées ou non à des matrices bio-sourcées [PD3, Projet Egide Balaton], soit à des nanoparticules à facteur de forme élevé associées à des matrices issues de ressources renouvelables [Projet MATORIA, PD4, TH7].

Dans d'autres cas, les différentes phases constitutives du matériau hétérophasé peuvent être de nature polymérique. On parle alors de mélanges de polymères, pour lesquels, compte tenu de l'incompatibilité des éléments constitutifs, les enjeux scientifiques portent sur la maîtrise de la morphologie (taille de la phase dispersée) et des interfaces de façon à optimiser les performances, mécaniques en particulier. Par exemple, la réalisation d'un mélange polycarbonate / polystyrène peut être motivée par la volonté de faciliter la mise en oeuvre du polycarbonate (réduction de la viscosité à l'état fondu induite par addition d'un constituant (PS) plus fluide et pseudoplastique). Une des voies de compatibilisation envisageables, mise en oeuvre dans le cadre de nos travaux [TH4], est basée sur l'utilisation de copolymères bloc nanostructurés SBM, dont les extrémités styrène et méthacrylate peuvent former, par diffusion dans les constituants du mélange, des interfaces cohésives ; le bloc élastométrique central étant susceptible de jouer le rôle de dissipateur d'énergie et conduire ainsi à une réduction significative de la sensibilité du polycarbonate à l'entaille lors d'une sollicitation en choc. La finalité des recherches actuellement en cours est dans ce contexte principalement la validation de ces mécanismes de renforcement et l'identification des paramètres (composition du mélange et conditions de mise en oeuvre permettant de conserver la nanostructuration initiale du copolymère) conduisant à en optimiser l'amplitude.

Enfin, une dernière famille de polymères hétérophasés, de nature alvéolaire, fait l'objet d'investigations engagées plus récemment. Les premiers résultats obtenus ont permis de mettre au point un outil de caractérisation de la structure alvéolaire permettant de déduire les grandeurs caractéristiques (nombre, taille, distribution, répartition dans l'épaisseur des cellules) validé sur des mousses injectées (taux de vide faible inférieur à 10% et cellules de faible taille) [MR4, PD2], en cours de validation sur des mousses extrudées (taux de vide supérieurs à 10% et tailles de cellules supérieures). Les recherches se poursuivent actuellement en collaboration avec l'Ecole des Mines d'Alès [TH5 et TH6] sur des systèmes beaucoup plus complexes, biosourcés, alvéolaires et renforcés (de nanocharges ou de fibres), les enjeux scientifiques en matière de maîtrise du procédé d'injection résidant dans l'élaboration, pour ce type de matrice, de compounds expansibles injectables, l'incorporation de renforts dans ces compounds, leur dilution ultérieure dans la matrice bio-sourcée et l'analyse des relations structure-propriétés.

## Volet « instrumentation, surveillance et pilotage de procédé »

Au delà des problématiques scientifiques abordées précédemment visant à élucider les mécanismes générateurs de qualité ou de défaut, il s'est révélé intéressant de mettre à profit les connaissances acquises, et notamment la compréhension des mécanismes identifiés, de façon à prévoir, anticiper l'apparition des défauts lors de la fabrication des pièces industrielles et alerter ainsi l'utilisateur, qui peut alors apporter une solution correctrice (modification appropriée des paramètres de transformation par exemple) ou palliative (changement de lot de matériau par exemple) permettant de réduire l'impact économique de non qualité. Un second champ d'investigation a donc été abordé dont la problématique scientifique porte sur l'instrumentation, la surveillance et le pilotage du procédé d'injection, avec application au cas des compounds thermodurcissables (BMC). La démarche mise en œuvre s'appuie essentiellement sur l'implémentation d'une instrumentation appropriée des machines et des outillages, couplée à l'établissement et à la validation de modèles analytiques ou phénoménologiques reliant les paramètres d'entrée du procédé à la qualité du produit. Sur cette base, il est alors possible d'adapter en continu les paramètres du procédé de façon à corriger, en temps réel, les inévitables fluctuations générées par des variations non maîtrisables des conditions aux limites de l'écoulement ou du matériau en cours de fabrication. Ainsi, sur la base des résultats scientifiques acquis antérieurement [TH1], il a été possible de proposer et de valider à l'échelle laboratoire un nouveau concept de conduite de presse à injecter les BMC permettant, grâce à un ajustement cycle à cycle des paramètres de transformation aux conditions thermomécaniques et rhéologiques réelles lors du moulage, d'assurer une qualité constante (aspect de surface et densité) et maîtrisée des produits finaux [MR2]. Un transfert de technologie a été réalisé sur un site industriel [MR3].

## II.6 Perspectives de recherche

La filière industrielle des matières plastiques (et principalement les producteurs et les transformateurs) s'attache actuellement à relever le défi du développement durable en jouant notamment deux leviers principaux que sont, d'une part le développement et l'utilisation de matériaux (polymères et renforts) dits « biosourcés », issus de ressources renouvelables, en tant qu'alternative aux solutions traditionnelles, d'autre part la mise au point de matériaux et de pièces allégés permettant d'envisager des économies d'énergie et une réduction des émissions polluantes (par exemple dans le domaine du transport).

Les enjeux scientifiques associés à la substitution de matériaux d'origine fossile par des produits tout ou partie biosourcés sont importants. Les matériaux considérés peuvent être en effet des polymères thermoplastiques (à base d'amidon, de PLA ...) ou thermodurcissables (précurseurs à base d'huiles végétales ...) utilisés seuls ou en mélanges, des charges (nanocharges) et/ou des renforts (fibres naturelles). Malheureusement, les alternatives biosourcées présentent encore en l'état un déficit de propriétés pour répondre à des cahiers des charges de pièces techniques. Il convient donc de les mélanger / modifier / formuler / traiter, notamment par des procédés réactifs (tels qu'extrusion ou rotomoulage réactifs, polymérisation in-situ), des traitements mécaniques (étirage par exemple) ou physiques (irradiation par exemple), l'ajout d'additifs (plastifiants, agents d'expansion) eux-même biosourcés, de façon à combler leur déficit de propriétés par rapport à leurs homologues d'origine fossile, à renforcer les interfaces, à faciliter leur mise en oeuvre, accéder à des fonctionnalités particulières. Il convient par ailleurs, sur la base d'une analyse fine des relations process / structure / propriétés (mécaniques instantanées et à long terme, fonctionnelles), d'adapter les conditions de transformation ainsi que les procédures de conception des produits et des outillages à cette classe particulière de matériaux (sensibilité à la dégradation thermomécanique, hétérogénéité et anisotropie particulières induites par la transformation). L'objectif est de conserver des performances et fonctionnalités au moins équivalentes à celles des polymères ou composites substitués, tout en adaptant, sans modification significative, les procédés et des équipements de mise en oeuvre traditionnels de la plasturgie en adaptant les règles de conception des pièces, des outillages et des machines.

Dans ce contexte, les voies d'investigation proposées pour compléter et étendre les recherches engagées jusqu'ici sont de poursuivre et amplifier **l'analyse, la caractérisation et**

**l'optimisation des procédés de mise en oeuvre des pièces en polymères hétérophasés** par l'implémentation ou le développement de techniques complémentaires d'identification, de caractérisation et de quantification de mécanismes d'écoulement et/ou de génération de micro-/nanostructures spécifiques et de propriétés fonctionnelles. Le panel de matériaux et de procédés considérés sera par ailleurs étendu respectivement aux polymères thermoplastiques, charges, additifs et renforts issus de ressources renouvelables d'une part, aux procédés ou variantes de procédés à fort potentiel industriel (rotomoulage en particulier) d'autre part. On s'intéressera plus particulièrement aux deux grands axes suivants :

- la maîtrise de l'anisotropie et de l'hétérogénéité des **polymères renforcés de nanocharges et/ou de fibres naturelles**. Les enjeux portent notamment sur la compréhension des mécanismes d'écoulement de ces mélanges hétérophasés afin d'optimiser la micro-/nanostructure (dispersion, orientation, concentration locale, longueur résiduelle des fibres), la processabilité et/ou les propriétés des produits fabriqués, sachant que matrices et renforts biosourcés présentent des spécificités en terme de comportement (dégradation lors de la mise en oeuvre en particulier) qui restent à maîtriser.

Les développements dans ce domaine sont en cours dans le cadre d'un post-doc [PD3] et d'une collaboration avec l'Université de Budapest en Hongrie [projet Balaton] associée à une thèse de doctorat en cours [2006-2009] pour le volet « biocomposites à base de fibres naturelles », et dans le cadre du projet FUI/Pôles de compétitivité MATORIA [TH7, PD4, 2 post-docs 2009-2011] pour le volet « bionanocomposites ».

- l'élaboration (compoundage) et la mise en oeuvre par extrusion, injection et rotomoulage (réactif ou non) de **polymères alvéolaires** qui constituent une classe de matériaux hétérophasés répondant au besoin d'allègement, de fonctionnalisation et d'économie de matière. Les polymères alvéolaires peuvent être issus de ressources renouvelables et être renforcés par des charges ou des fibres (éventuellement bio-sourcées), ce qui en fait un exemple de structure hétérophasée complexe. Les enjeux dans ce domaine concernent l'établissement des relations entre les propriétés des constituants de bases, les paramètres du procédé et les propriétés résultant de la structure poreuse et/ou fibreuse induite par la mise en oeuvre.

Les développements dans ce domaine ont été amorcés dans le cadre d'un post-doc [PD2] et, en collaboration avec l'Ecole des Mines d'Alès, de deux thèses de doctorat [TH5, TH6]. Il est envisagé en outre de les poursuivre dans le cadre d'un projet ANR-Carnot MINES acté [Post-doc 2009] en se focalisant sur l'optimisation des stratégies d'élaboration de matériaux alvéolaires et fibrés à gradients de propriétés et sur la prévision, par des approches micromécaniques, de leurs propriétés. L'ouverture vers d'autres procédés que l'extrusion-compoundage et l'injection pourra se faire, quant à elle, au travers d'une thèse de doctorat [2008-2012] sur le moussage par rotomoulage actée dans le cadre du CISIT (Campus International sur la Sécurité et l'Intermodalité des Transport), programme phare du Contrat de Projet Etat – Région Nord Pas de Calais.

## **II.7 Bibliographie**

- [1] Vasselle J.B., Injection matching long glass fibres, Vehicle News, N°282, November 2004.
- [2] Monteil J.B., European automotive industry's demand for reinforced plastics on the rise, JEC Composites ,No 28, October/November 2006.
- [3] Montfort-Windels F., Le marché de nanocomposites, Fiche technique sous-traitance CRIF-WTCM, mai 2004
- [4] Directive 2000/53/EC of European Parliament and of the council of 18 September 2000 on end-of life vehicles-commission statements, off. I. L. 269, 21A/2000, pp 34-43.
- [5] Mavon C., Les composites BMC : Influence des constituants sur la microstructure et les propriétés mécaniques, Thèse de Doctorat, Université de Franche Comté, France, 1996.
- [6] Blanc R., Etude de l'injection des composites polyesters thermodurcissables: Relation entre la vitesse de remplissage des moules et l'orientation du renfort, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale des Mines de Paris, France, 1988.
- [7] Gulino V., Determination of shear and the effects of fiber orientation during injection of a BMC compound, Vetrotex International Publication, 1992 , p. 795-806.
- [8] Blanc R., Agassant J.F., Vincent M., Injection moulding of unsaturated polyester compounds, Polymer Engineering & Science, Vol.32, N°19, 1992, p. 1440-1450.
- [9] Yang Y.S, Lee J.L., Microstructure Formation in the Cure of Unsaturated Polyester Resins, Polymer, Vol.29, No 10, Oct., 1988, p 1794.
- [10] Yang Y.S, Lee J.L., Rheokinetic studies of unsaturated polyester resins, Polym. Process Eng. Vol. 5, No. 3-4, 1988, pp. 327-356.
- [11] Ruffier M., Mélange Polyester insaturé-Polyacétate de vinyle: étude de la morphologie et de la compensation du retrait de polymérisation, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1993 p 164.
- [12] Kubota H., Curing of highly reactive polyester resin under pressure: kinetic studies by differential scanning calorimetry, J. Appl. Polym. Sci., Vol.19, No 8, 1975, p.2279-2297.
- [13] Lem K.W., Han C.D, Chemorheology of thermosetting resins. II. Effect of particulates on the chemorheology and curing kinetics of unsaturated polyester resin, J.App.Polym. Sci., Vol.28, No 10, 1983, pp.3185-3206.
- [14] Kiaee L, Yang Y.S, Lee L.J, Effect of low profile additives on the morphology and curing of unsaturated polyester resins. AICHE Symp., Vol.84, No.260, Session 2, 1988, p 12.
- [15] Guillon V., Sur l'origine de la compensation du retrait de polymérisation pour différentes formulations à base de polyester insaturé et de polyacétate de vinyle, Thèse de Doctorat, Université de Lille I, 1994, p 185.
- [16] Blanc R., Etude de l'injection des composites polyesters thermodurcissables: relation entre la de remplissage des moules et l'orientation du renfort, Thèse de Doctorat., Ecole Nationale des Mines de Paris, 1988, p 220.
- [17] Folkes M.J., Russel D.A.M., Orientation effects during the flow of short fiber reinforced thermoplastics, Polymer, Vol 21, No 4, 1980, pp 1252-1258.
- [18] Mavon C., Les composites BMC : Influence des constituants sur la microstructure et les propriétés mécaniques, Thèse de doctorat, Université de Franche Comté, 1996.
- [19] Mauzac C ., Etude du collage d'un composite BMC, Thèse de doctorat, Université de Haute Alsace, 1994.
- [20] Sérre C., Etude physico-chimique et morphologique de surface des composites BMC, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2000.
- [21] Ryckebusch M., Pabiot J., Laurent F, Procédé de commande et de régulation d'une presse de moulage par injection, Brevet Français 96 08526, N° de publication 2 750 918, 1996.
- [22] Ryckebusch M., Pabiot J., Laurent F, Method for controlling an injection moulding press, US Patent N°006 019 917 A, 2000.
- [23] Pabiot J., Devos P., Ryckebusch M., Process Control on Plastics Injection Molding, Polymer Processing Society European Regional Meeting, Palerme, Italy, 4-5 Septembre 1991, p 129.
- [24] Devos P., Laurent F., Pabiot J., Ryckebusch M., New and autoadaptive Process Control on Plastic Injection Molding, ANTEC'92 SPE Technical Papers, Detroit, USA, Vol. II, 3-7 May 1992, pp 2209-12.
- [25] Zanella G. , séminaire VETROTEX International, Décembre 1999.
- [26] Jacob A., Car makers increase their use of composites, Reinforced Plastics Vol. 48 , No. 2 , 2004, p.p. 26-32.

- [27] Markarian J. , Long fibre reinforced thermoplastics and in-line compounding , *Plastics Additives and Compounding*, Vol. 5 , No. 1 , February 2003, p.p. 20-21.
- [28] Yilmazer U., Cansever M. , Effects of processing conditions on the fiber length distribution and mechanical properties of glass fiber reinforced nylon-6, *Polymer Composites*, Vol. 23, No. 1, 2002, p.p. 61-71.
- [29] Haffelner R. , Injection moulding long fibres , *Kunststoffe* , Vol. 90 , No. 3 , 2000, p.p. 7-9.
- [30] Metten M., Cremer M., "Injection moulding of long-fibre-reinforced thermoplastics" ,*Kunststoffe* , Vol. 90 ,No. 1 , 2000,p.p. 35-37.
- [31] Tol S., Anderson P.O., Microstructure of long and short-fiber reinforced injection molded polyamide, *Polymer Composites*, Vol 14, No 2, 1993, pp 116-125.
- [32] Thomason J.L, Vlugg M.A., Schipper G., Krikor H.G.L.T, Influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre-reinforced polypropylene : 3. Strength and strain at failure, *Composites Part A*, Vol. 27A, No. 11 , 1996,p.p. 1075-1084.
- [33] Thomason J.L, The influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre reinforced polypropylene. 6. The properties of injection moulded long fibre PP at high fire content , *Composites*, Vol. 36, No.7, 2004,p.p. 995-1003.
- [34] Thomason J.L, Micromechanical parameters from micromechanical measurements on glass reinforced polyamide 6,6, *Composites Science and Technology*, Vol. 61, 2001, p.p. 2007-2016.
- [35] Thomason J.L, The influence of fibre length concentration on the properties of glass fibre reinforced polypropylene: 5. Injection moulded long and short fibre PP, *Composites Part A*, Vol. 33, September 2002, p.p. 1641-1652.
- [36] Tancrez J.P., Contribution à l'étude de la fragilité de composites polypropylène-fibre de verre courtes moulés par injection, Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Techniques de Lille/ Ecole des Mines de Douai, 1994.
- [37] Vu-Khanh T, Denault J., Fracture behaviour of long fibre reinforced thermoplastics, *Journal of Material Science*, 29, 1994, p p 5732-5738.
- [38] Kelly A., Tyson W.R., Tensile properties of fibre-reinforced metals : copper/tungsten and copper/molybdenum, *Journal. Mech. Phys. Solids*,Vol. 13, 1965, p.p. 329-350.
- [39] International Union of Pure and Applied Chemistry, Basic definitions of terms relating to polymers. *Pure Appli. Chem.*, Vol.40, 1974, pp.477-491.
- [40] Hamley J.W., Introduction to block copolymers. In : *Developments in block copolymer science and technology*. London : John Wiley & Sons, Ed. Par I.W. Hamley, 2004, p 380.
- [41] Ritzenthaler S., Nanostructuration de réseaux époxydes par des copolymères à bloc de type ABC. *Matériaux macromoléculaires et composites*, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2000, p. 175.
- [42] Abetz V., Jiang S., Formation of superlattices in blends of 3-miktoarm star terpolymers with diblock copolymers. *e-Polymers*, No.054, 2004, pp.1-9.
- [43] Gervat L., Guerret O., Self assembling nanotechnology, *JEC Composites*, No 16, 2005, pp 100-102.
- [44] Gervat L., Bonnet A., Court F., Goltin M., Navarro C., New alloying possibilities with SBM block copolymers, ANTEC 2003, Proceedings of the 61<sup>st</sup> SPE Annual Conference, Nashville, (USA), Vol 1, 2003, pp 2318-2322

### **III ANNEXES : RECUEIL DE PUBLICATIONS**





## Conception d'un appareil de mesure locale dans l'épaisseur de la réactivité des résines polyesters SMC et BMC dans les conditions industrielles de transformation

E. LAFRANCHE, C. LINZ, J. PABIOT, ÉCOLE DES MINES DE DOUAI  
Mr. DEBUIGNE, RENAULT

### 1) INTRODUCTION

Les préimprégnés polyesters SMC et BMC représentent de nos jours près de 35 % des matériaux composites [1]. Ils trouvent leur application principale dans le secteur automobile qui couvre plus du tiers des fabrications industrielles notamment pour la réalisation d'éléments de carrosserie.

Les techniques de transformation de ces matériaux sont maintenant bien établies, qu'il s'agisse du moulage par compression ou de l'injection, les formulations complexes des résines permettent des moulages de hautes performances pour donner des pièces ayant de bonnes propriétés mécaniques avec un aspect de surface de très grande qualité.

Les objectifs principaux des transformateurs sont, bien entendu, de maintenir une qualité totale de production tout en minimisant les temps de cycle de moulage et en diminuant les rebuts de fabrication. Aussi, sont-ils rapidement confrontés au problème de la caractérisation des produits, notamment en ce qui concerne leurs propriétés réactionnelles et les effets des agents antiretrait, afin que les résultats puissent se corrélérer aux phénomènes associés à la mise en œuvre industrielle.

La plupart des matériels de contrôle et d'analyse présents sur le marché, bien qu'ils apportent une bonne approche de ces phénomènes, n'intègrent pas encore suffisamment les conditions de transformation.

Aussi, de grands utilisateurs comme la Régie Renault, mais également le groupe PSA [2], ont-ils développé des matériels mieux adaptés à leurs besoins.

Nous vous proposons de présenter l'étude d'un appareillage de mesure de la réactivité des résines polyesters SMC et BMC que le Département de Technologie des Polymères et Composites de l'École des Mines de Douai

### DESIGN OF AN INSTRUMENT TO TAKE LOCAL MEASUREMENTS OF SMC AND BMC POLYESTER RESIN REACTIVITY IN THE ACTUAL PROCESSING CONDITIONS

The purpose of this study is to design and make - in collaboration with Régie Renault - an equipment to measure the reactivity of SMC and BMC polyester resins. Such an equipment must be able to characterize the mouldability properties of these materials in experimental conditions similar to their actual industrial processing conditions, the result being directly usable in terms of moulding cycle time.

A documentary investigation showed that the materials currently available on the market - although they yield a large amount of information on the intrinsic properties of materials - do not allow direct use of the results recorded in a production system due to the fact that the measuring methods are very different from the actual processing conditions.

This is the reason why such large-size users as Régie Renault or the PSA Group have shifted to specific materials meeting their requirements to succeed in increasing their productivity and reducing their manufacturing scraps.

After describing the project's technical aspects and specifications, we shall deal with the technological study performed to design the instrument and the associated equipment.

We shall then present the test performed on SMC and BMC resins, which resulted in the elaboration of a conventional method to inspect material batches and optimize cycle times.

The use and interpretation of the data collected will be followed by the determination of the reaction's stage of progress as a function of the experimental time. This analysis will be performed in the third section of this paper. In fact, the aim will be to convert the instrument in a technological differential thermal analysis apparatus, the experimental conditions of which will be similar to the manufacturing conditions.

a réalisé en collaboration avec la Régie Renault.

## 2) DESCRIPTION DE L'APPAREIL

### 2.1. Cahier des charges

Il s'agissait de concevoir un appareil susceptible de reproduire fidèlement les conditions industrielles de transformation pour mesurer la réactivité des matériaux à travers l'épaisseur d'une pièce échantillon et d'évaluer le temps minimal pour lequel la pièce a atteint en tout point un taux de conversion suffisant pour être démoulée. Il fallait en second lieu mesurer les effets des agents antiretrait présents dans la plupart des mélanges.

La pièce industrielle s'apparentant à un système quasi plan chauffé sur deux faces, la géométrie de l'échantillon était définie comme un parallélépipède rectangle aux dimensions suffisamment élevées pour que les transferts de chaleur soient étudiés dans une seule direction de l'espace, à savoir l'épaisseur.

Les données recueillies devaient être exploitées conformément à la norme NFI 57-516 [3] par les points conventionnels représentés sur la figure 1, c'est-à-dire :

- la réactivité conventionnelle : pente maximale de la courbe de réactivité qui correspond à une élévation maximale de température en °C.s,
- le temps et la température d'initiation de décomposition,
- le temps et la température de pic exothermique.

### 2.2. Description du dispositif

Nous avons orienté notre étude vers l'élaboration d'un moule instrumenté modèle à chambre de compression parallélépipédique d'épaisseur réglable, dont les mouvements de fermeture et d'ouverture sont assurés par une machine d'essai.

Une analyse détaillée des transferts de chaleur développés à l'intérieur de l'échantillon et une étude approfondie de la thermique de l'outillage ont permis de rationaliser le chauffage pour que le système s'apparente parfaitement au contrôle unidirectionnel que nous nous sommes fixés.

À partir des éléments de construction définis par l'étude de conception, nous avons élaboré un appareil prototype décrit sur la figure 2.

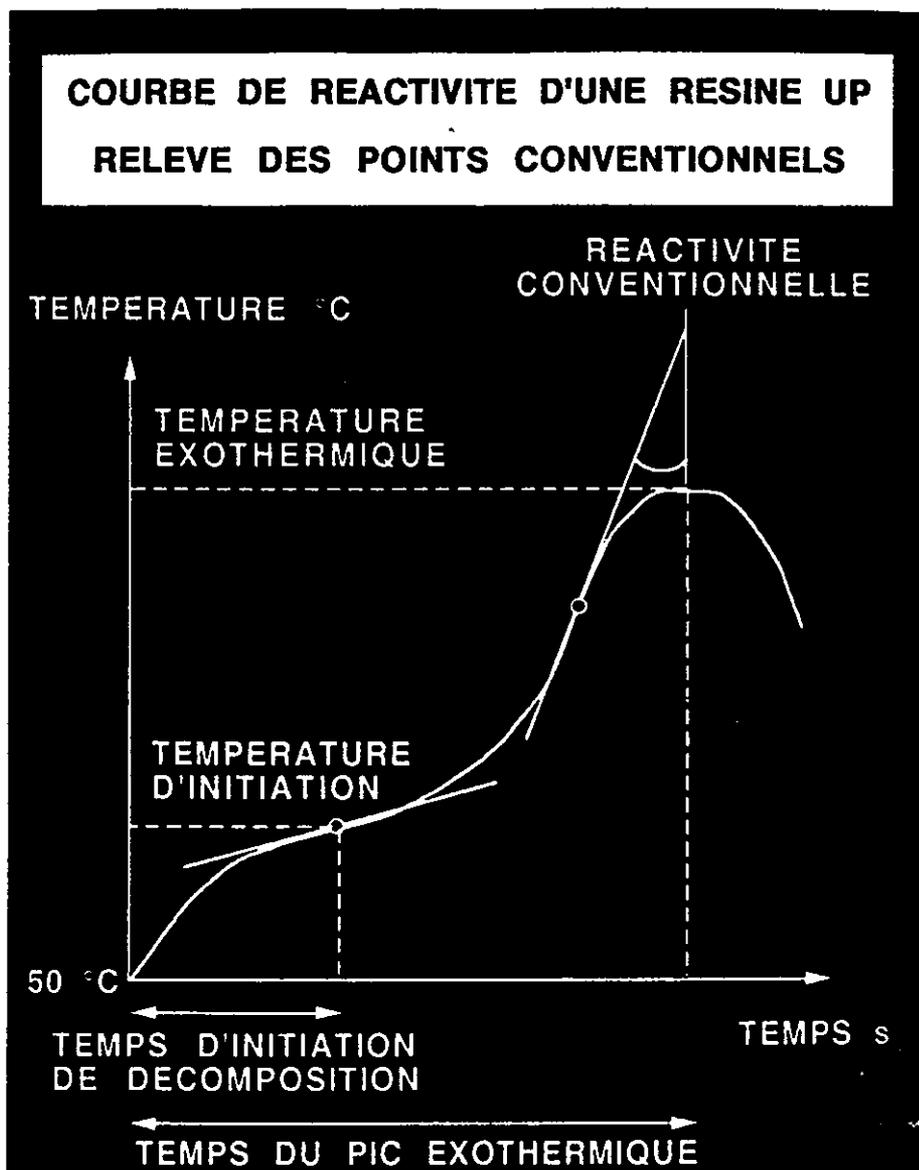


Figure 1.

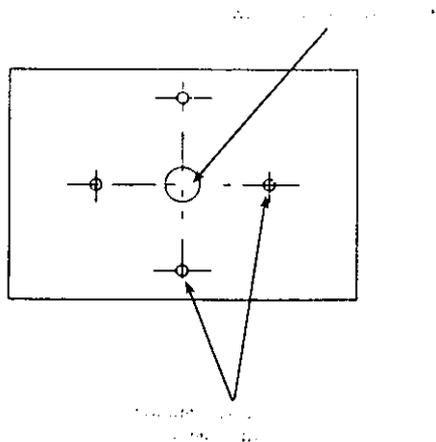


Figure 2.



Figure 3.

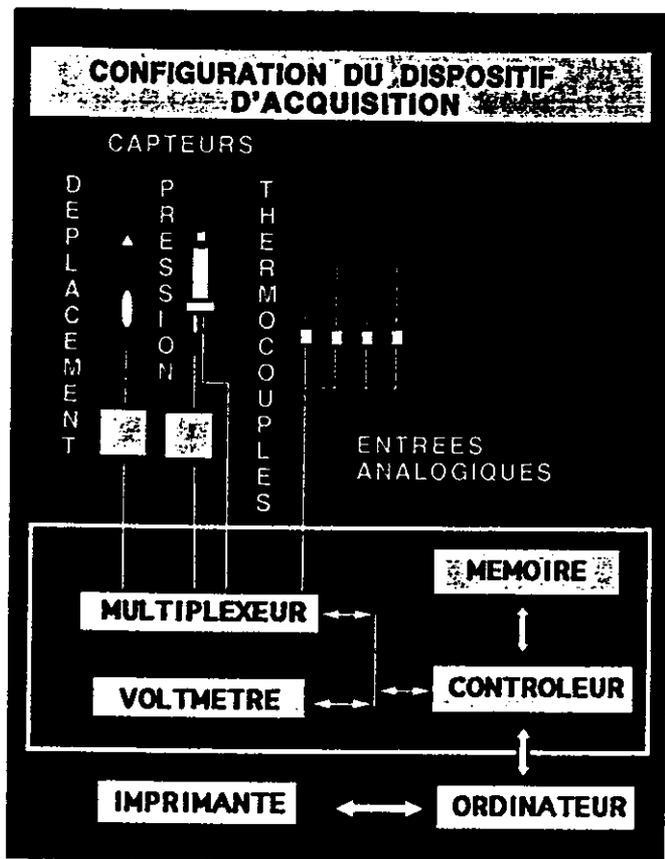


Figure 4.

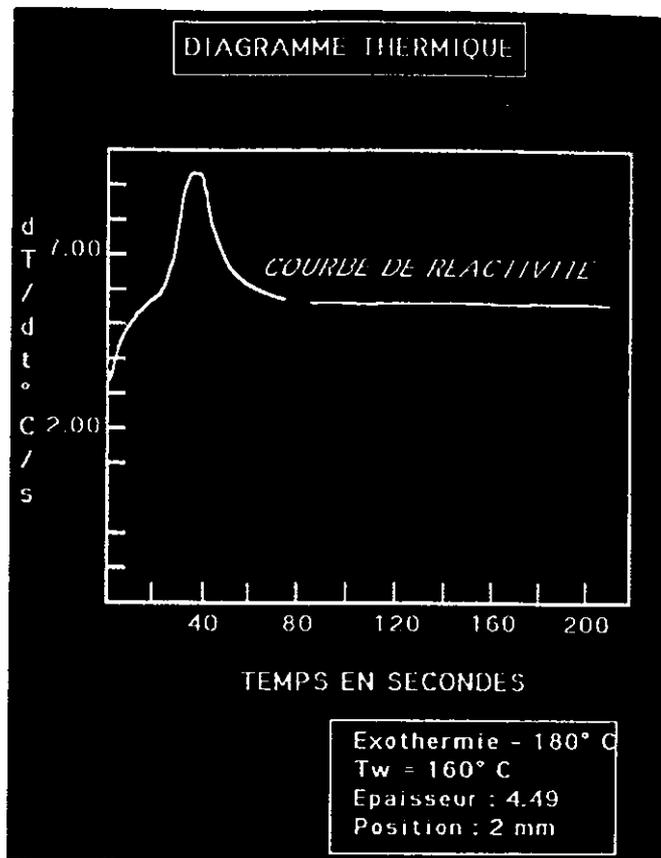


Figure 5.

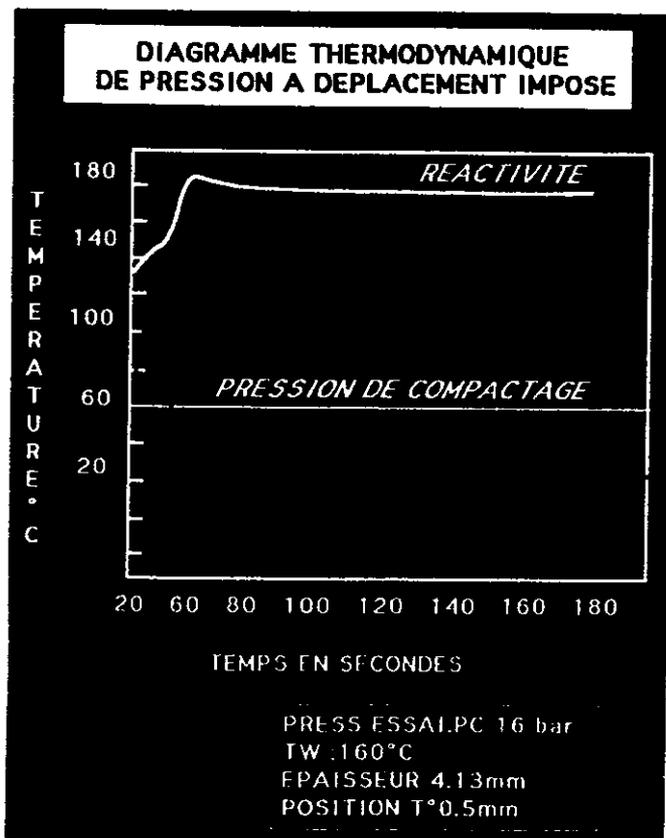


Figure 6.

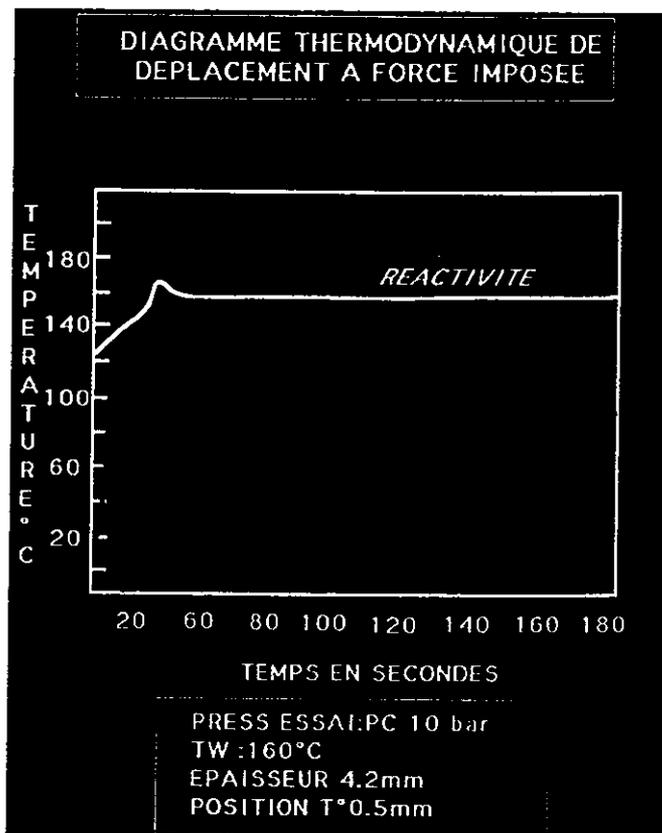


Figure 7.

Il se compose de :

- un moule constitué d'un poinçon et d'une matrice de section 85 x 100 mm, chauffé par une série de cartouches électriques et isolé par des plaques en résine synthétique chargée de fibres de verre de faible conductivité thermique associées à de la laine de roche. Le moule est équipé d'un dispositif d'éjection actionné par une butée mécanique. Il est monté sur une machine d'essai de type ZWICK disposant d'une cellule de force de 10 tonnes.
- une instrumentation composée de capteurs dont les caractéristiques sont les suivantes :
  - \* 4 thermocouples,
  - \* 1 capteur de pression/température à capillaire et jauges de contraintes,
  - \* 1 capteur de déplacements linéaires.

Les capteurs en contact avec le matériau (4 capteurs de température + 1 capteur de pression) sont distribués dans la matrice selon la figure 3. On notera que les thermocouples sont réglables en hauteur et sont ajustés en fonction de l'épaisseur de l'échantillon moulé.

Les données transmises par les différents capteurs sont recueillies par une centrale d'acquisition reliée à un ordinateur HP9000 par une interface HP1B. L'acquisition s'effectue par l'intermédiaire d'un voltmètre à intégration et d'un multiplexeur 20 voies qui permet un multiplexage direct de tensions et de thermocouples. Ce dispositif (figure 4) autorise des vitesses de lecture de l'ordre de 10 lectures/voies/s. Les données sont traitées par l'ordinateur à l'aide du logiciel mis au point par le laboratoire des polymères et composites de l'École des Mines de Douai.

### 3) ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

#### 3.1. Les diagrammes thermiques

Un enregistrement typique en fonction du temps est représenté sur la figure 5.

Les courbes de température présentent l'allure habituelle des courbes de réactivité des polyesters insaturés. En dépit de la séparation apparente des zones d'évolution de température, la définition des points limites de ces régions n'est pas véritablement précise. C'est pourquoi nous avons décidé de traiter directement la courbe dérivée où les points de transition apparaissent plus nettement :

- le point d'initiation de décomposition caractérisé par le premier point d'inflexion de la courbe de cuisson correspond au minimum de la courbe dérivée,
- la réactivité conventionnelle correspondant à la dérivée au second point d'inflexion,
- le pic exothermique dont les coordonnées de temps sont relevées lorsque la dérivée s'annule,
- la fin de réaction donnée par les coordonnées de temps et de température lorsqu'il n'existe plus aucune trace de réaction thermique et que la température s'est stabilisée au sein de l'échantillon : c'est le point où la dérivée s'annule et reste nulle après le pic de réaction.

#### 3.2. Les diagrammes thermodynamiques de cuisson

Les méthodes de mesure qui permettent d'interpréter indirectement les phénomènes cinétiques de la réaction chimique au travers de contrôles du comportement physique du matériau pendant sa cuisson utilisent des mesures de pression et des mesures de déplacement et sont représentées par des diagrammes thermodynamiques [4].

Pour caractériser les relations entre les variations d'état du matériau et les effets thermiques engendrés par la réticulation, nous avons procédé à deux types d'essais :

a) Un essai à déplacement imposé où nous avons arbitrairement fixé l'épaisseur de l'échantillon pour obtenir une pression de compactage suffisante (16 bars) et nous avons enregistré le diagramme de pression correspondant. Le tracé de la courbe (figure 6) montre :

- une augmentation rapide de pression dès la fin de la période de compactage qui est provoquée par un gonflement de la matière,
- une chute de pression lors du démarrage de la réaction correspondant à la contraction de polymérisation.

Ces deux points remarquables lorsqu'ils sont associés à la courbe thermique de surface (0.5 mm) correspondent respectivement au point d'initiation de décomposition et à la réactivité conventionnelle.

- apparaissent ensuite deux nouveaux pics de pression qui sont associés à l'effet de l'agent antiretrait.

b) Un essai en mode force imposée où nous avons maintenu une force constante sur l'échantillon correspondant à une pression initiale d'environ 13 bars et nous avons enregistré le diagramme de déplacement traduisant l'asservissement de la traverse pour maintenir cette force constante. Le diagramme obtenu est représenté sur la figure 7 :

- l'expansion thermique du matériau est compensée par l'ouverture de l'outillage,
- la contraction de polymérisation est caractérisée par la fermeture du moule.

Comme dans le cas précédent, ces deux points remarquables associés à la courbe de réactivité de surface, sont en relation avec le point d'initiation et la réactivité.

- la phase d'ouverture d'outillage qui apparaît ensuite en dépit de la poursuite de la réticulation est associée à l'effet antiretrait.

#### 3.3. Étude paramétrique

Cette étude a eu pour objectif de définir les conditions opératoires optimales de l'expérimentation qui permettent de caractériser parfaitement les résines et d'obtenir une bonne reproductibilité des résultats. Elle fut orientée selon deux axes principaux :

- étudier l'influence de la pression de moulage sur la réactivité,
- déterminer les températures idéales de moulage.

Les résultats enregistrés sont repris dans la figure 8 où on représente sous forme de tableau l'influence des paramètres de moulage sur les courbes de réactivité.

Influence de la pression :

On remarque que les temps de réaction diminuent avec l'augmentation de pression jusqu'à un niveau de pression d'environ 10 bars, puis se stabilisent. Cet effet est provoqué par interdépendance des résultats avec le compactage du matériau. On peut noter à ce sujet que la plupart des essais conventionnels sont réalisés à de faibles pressions (environ 3 bars) ou à pression atmosphérique.

Les températures de réaction sont peu affectées par la pression en dehors des températures de fin de réaction.

### INFLUENCE DES CONDITIONS DE MOULAGE SUR LES COURBES DE REACTIVITE

	Pression	Température moule	Position mesure
Temps d'initiation	↘	↘	→
Température d'initiation	→	↗	↘
Reactivité	↘	↗	↗
Temps d'exothermie	↘	↘	→
Température d'exothermie	→	↗	↗
Temps de fin de réaction	↘	↘	→
Température de fin de réaction	↗	↗	→

Figure 8.

### MONTAGE DIFFERENTIEL TYPE ATD



### SCHEMA D'ANALYSE DES COURBES

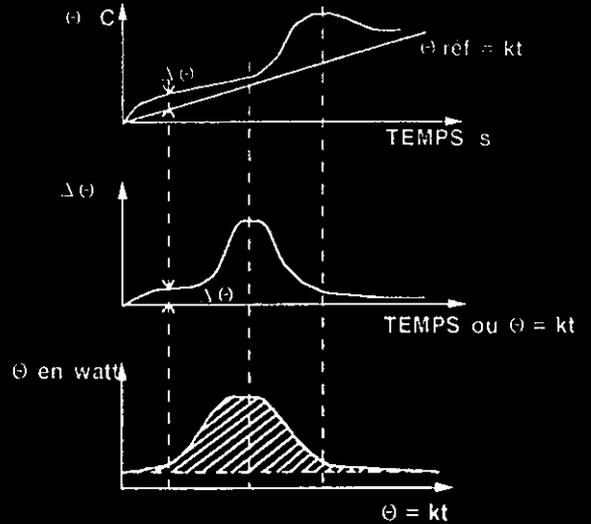
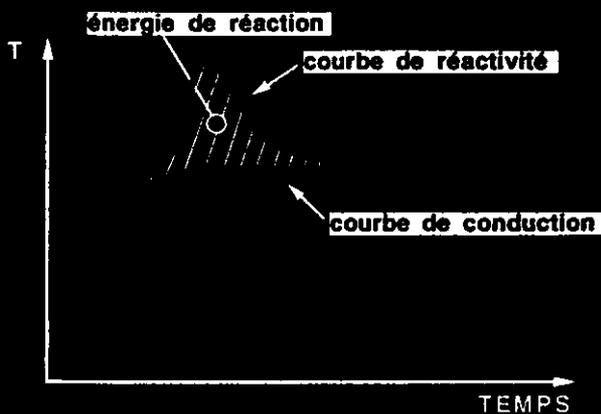


Figure 9.

### DETERMINATION DE L'ENTHALPIE DE REACTION



$$\Delta H_e = \frac{Q_e}{m_e} = \frac{\Delta H_i \times \text{Aire } e}{\text{Aire } i}$$

$\Delta H_e$  : enthalpie de réaction de la résine J/g

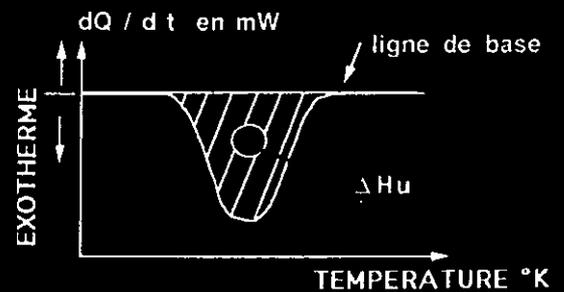
$\Delta H_i$  : enthalpie de fusion de l'indium J/g

$Q_e$  : chaleur de réaction résine J

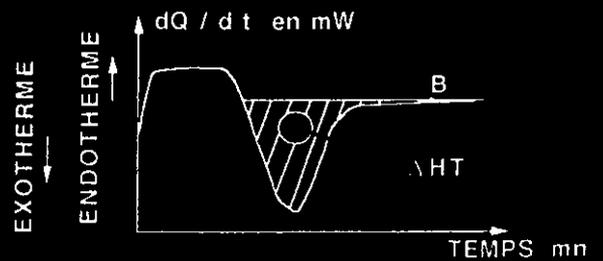
$m_e$  : masse résine g

Figure 10.

### MESURE DSC EN MODE DYNAMIQUE : CALCUL DE L'ENTHALPIE DE REACTION



### MESURE DSC EN MODE ISOTHERME : CALCUL DE L'ENTHALPIE DE REACTION



$$\frac{1}{H_u} \int_0^t \left[ \frac{dQ}{dt} \right]_T dt = \frac{HT}{H_u}$$

Figure 11.

Influence de la température :

Les températures de réaction augmentent avec la température d'essai et les temps de réaction diminuent. La réactivité augmente.

Influence de la position de mesure :

Les temps de réaction restent relativement stables (diminution dans le cas de fortes épaisseurs) avec la position de mesure. La température d'exothermie et la réactivité augmentent lorsque l'on se rapproche du cœur du matériau alors que la température d'initiation diminue.

À partir des données de l'étude nous avons élaboré une méthode conventionnelle d'essai adaptée à notre appareil et aux besoins des transformateurs.

## 4) ANALYSE DES RÉSULTATS

### 4.1. Principes de l'analyse

L'objectif principal du projet était de déterminer le temps minimal du cycle de cuisson en fonction des aptitudes réactionnelles du matériau. Pour procéder à cette analyse, nous avons développé une méthode de traitement des données calquée sur celle utilisée pour l'exploitation des courbes d'analyse thermique différentielle (ATD).

En effet, l'ATD consiste à détecter les transitions thermiques développées par un échantillon soumis à une élévation de température par comparaison avec une référence chauffée simultanément avec une puissance de chauffe qui assure une montée linéaire de température. Les thermocouples sont placés en montage différentiel et mesurent à chaque instant l'écart de température entre la référence et l'échantillon.

En connaissant la rampe de montée en température de la référence, on retrace ensuite le diagramme d'écart de température en fonction du temps ou de la température et on peut accéder à chaque instant au flux de chaleur dégagé ou absorbé par l'échantillon qui est proportionnel à sa masse, à la capacité calorifique et à la variation de température par rapport au temps.

L'énergie de réaction est alors représentée par l'aire de la courbe comme le montre la figure 9.

Si l'on considère que la variation d'énergie en un point développée dans un système continu a deux origines : la conduction de chaleur dans le

système et la création d'énergie dans le même système, on peut alors considérer que la courbe de conduction d'un échantillon totalement réticulé représente notre référence et que, dans ce cas, l'énergie de réticulation est représentée par l'aire comprise entre les deux courbes de réactivité et de conduction comme l'indique la figure 10 [5].

Comme nous n'avons dans ce cas aucune relation directe avec la température puisque notre rampe d'élévation de température n'est pas linéaire donc inconnue, on ne peut accéder au flux de chaleur dégagée et par conséquent à l'énergie.

On a donc comparé l'aire obtenue à celle enregistrée pour une courbe d'étalonnage qui correspond à la fusion d'une substance étalon standard de température et d'enthalpie de fusion connues et fixes.

Parmi la gamme proposée, l'Indium convenait parfaitement puisque son point de fusion à 156,4°C est compris dans la gamme de température d'essai.

On détermine alors l'enthalpie de réaction de la résine qui est proportionnelle au rapport des aires (figure 11).

Il fallait ensuite déterminer le degré d'avancement de la réticulation obtenu en fin d'expérimentation. Pour cela nous avons utilisé les principes décrits par la norme NFT 51-507 [6] sur l'exploitation des résultats d'analyse calorimétrique différentielle qui exprime le degré d'avancement de la réaction comme étant proportionnel à la quantité de chaleur développée à température constante pendant un temps  $t$ , relevée sur un diagramme isotherme et inversement proportionnelle à la quantité de chaleur générée lorsque la réaction est totale, cette chaleur de réaction totale est extraite d'un diagramme dynamique. En d'autres termes, le degré d'avancement en fin de réaction est donc sensiblement égal au rapport de l'enthalpie isotherme sur l'enthalpie totale de réaction (figure 11).

### 4.2. Méthodes expérimentales

#### A) Association DSC/appareillage

Pour procéder au calcul du degré d'avancement de la réaction, nous avons réalisé des mesures expérimentales de réactivité sur une plaque échantillon de SMC en 3 mm d'épaisseur, moulée à 160°C. Nous avons enregistré les courbes de cuis-

son à 0.5 - 0.75 - 1 et 1.5 mm. Les courbes de conduction ont été calculées à partir d'un modèle mathématique de transfert de chaleur unidimensionnel en négligeant le terme de génération de chaleur par la formule :

$$PCp \frac{dT}{dt} = K \frac{d^2T}{dy^2}$$

Nous avons superposé les courbes de réactivité expérimentales et les courbes de conduction calculées. Nous avons tracé la courbe différentielle, calculé l'aire définie par le pic de réaction par la méthode des trapèzes puis, par analogie avec les résultats de l'étalonnage à l'Indium, nous avons obtenu l'enthalpie de réaction des diagrammes isothermes expérimentaux.

En effectuant le rapport avec l'enthalpie totale de réaction déterminée par DSC, nous avons calculé le degré global d'avancement pour chaque position de mesure. Les résultats sont repris dans la figure 12 sous forme de tableau pour des positions de mesure à 1.5 et 1 mm dans l'échantillon.

On remarque que les résultats paraissent se corréliser à ceux de DSC, la méthode semble donc s'adapter correctement au problème posé et ne demande qu'un contrôle d'enthalpie totale de réaction en DSC pour être exploitée.

#### B) Appareillage seul

Pour supprimer ce contrôle et rendre l'appareil totalement autonome, nous avons modifié notre méthode d'analyse en prenant comme hypothèse qu'un essai réalisé à haute température, sans toutefois atteindre le seuil de dégradation des composants de la résine, permettrait de considérer que la réaction se développait totalement dans l'échantillon et que le taux de conversion était alors maximal.

Nous avons alors effectué 3 essais isothermes sur un échantillon de SMC de 4 mm d'épaisseur à des températures de moulage de 185, 150 et 140°C. L'isotherme 185 servant de référence comme cuisson totale.

Les résultats furent ensuite comparés à ceux obtenus par des expérimentations en DSC en mode dynamique et isotherme à 140 et 150°C.

La figure 13 reprend sous forme de tableau les résultats enregistrés pour une mesure à cœur d'échantillon (2 mm).

On remarque que les enthalpies de réaction sont plus élevées avec notre méthode de mesure qu'en DSC, ce

qui semble logique puisque l'effet de masse engendré par l'épaisseur de l'échantillon augmente l'exothermie et par conséquent les énergies de réaction.

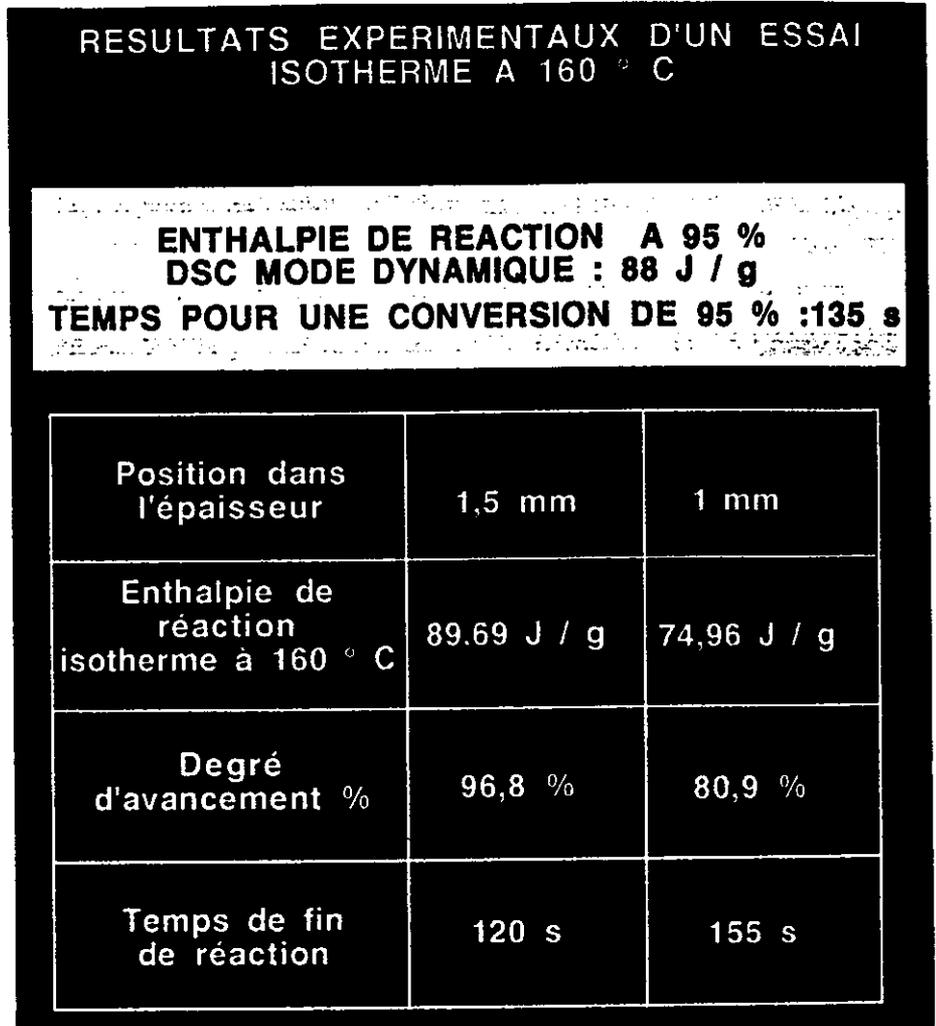
Toutefois, les degrés globaux d'avancement de réaction sont similaires dans un cas comme dans l'autre. La méthode paraît donc bien adaptée.

En considérant qu'une découpe itérative de l'aire du pic de la courbe différentielle permettrait d'accéder à l'évolution du taux de conversion en fonction du temps puisqu'il est proportionnel à la quantité de chaleur développée au cours du temps à température constante, nous avons tracé les courbes de variation du taux de conversion en fonction du temps et nous les avons comparées à celles calculées en utilisant des méthodes de résolution des données de DSC de type Freeman-Carroll (figure 14).

L'allure générale des courbes est identique, les deux méthodes montrent une bonne corrélation jusqu'à des taux de conversion de 0,4, les courbes divergent ensuite pour donner des écarts de temps d'environ 70 secondes aux plus hauts taux de conversion.

Compte tenu que le mode d'analyse par DSC ne prend pas en compte les aléas expérimentaux, on peut avancer

Figure 12.



**COMPARAISON DES RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DES RESULTATS DE DSC**

	Expérience	DSC
Enthalpie totale de réaction j / g	112,86 isotherme 185 ° C	69,201 dynamique
Enthalpie de réaction isotherme 140 ° C	78,70	55,72
Enthalpie de réaction isotherme 150 ° C	103,16	63,15
Degré d'avancement % à 140 ° C	69,73	80,5
Degré d'avancement % à 150 ° C	91,4	91,2

Figure 13.

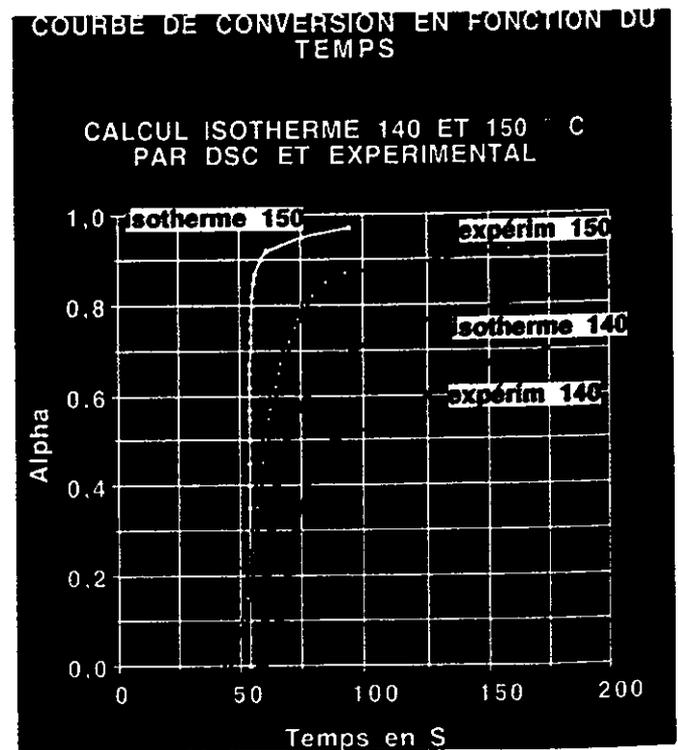


Figure 14.

que le comportement pourrait suivre une représentation intermédiaire entre les deux courbes mais plus proche de ce que nous avons obtenu par notre méthode puisque les résultats sont directement liés à l'expérimentation qui reflète les conditions de transformation.

## 5) CONCLUSION

Nous avons mis au point un appareil de mesure de la réactivité des résines polyesters insaturées SMC et BMC qui reproduit fidèlement les conditions de mise en œuvre industrielles.

Cet appareil permet d'exploiter les résultats conformément à la norme en vigueur et permet de suivre les variations d'état du matériau et d'apprécier les effets des agents antiretrait.

La méthode d'analyse élaborée permet d'évaluer rapidement le degré global d'avancement de la réticulation dans tout l'échantillon et de tra-

cer son évolution en fonction du temps et à travers l'épaisseur de la pièce.

Le dispositif s'adapte bien aux besoins des transformateurs et permet d'optimiser les temps de cycle de cuisson en fonction des qualités de produits.

**E. LAFRANCHE,  
C. LINZ,  
J. PABIOT  
et Mr DEBUIGNE.**

## BIBLIOGRAPHIE

[1] *L'industrie des matériaux composites à matrice organique*, Matériaux et techniques, Mars-avril 1991, pp 51-57.

[2] *JAFFIOL F., COTE F., GAUTHIER C. - Appareil d'étude de la réactivité et de l'effet antiretrait*

*des composés SMC et BMC, Composites n° 3, Mai-Juin 1989, pp 177-183.*

[3] *AFNOR NFT 576516 - Méthode de contrôle des préimprégnés thermodurcissables par analyse thermomécanique, septembre 1989.*

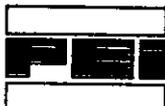
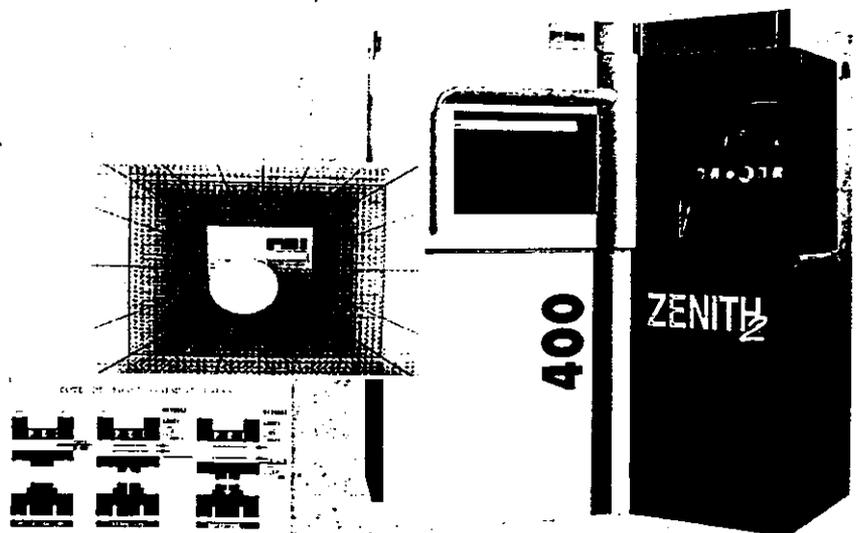
[4] *KAU H.T. - An experimental study of the dynamics of curing process of sheet molding compound (SMC) paste, Polymer Engineering And Science, 29, n° 18, september 1989, pp 1286-1297.*

[5] *PUSATCIOGLU S.Y., HASSLER J.C., FRICKE A.L., Mc GEE H.A. - Effect of temperature gradients on cure and stress gradients in thick thermoset castings, Journal of applied Polymer science, 25, 1980, pp 381-383.*

[6] *AFNOR NFT 51-507: Analyse calorimétrique différentielle (DSC), juillet-novembre 1989.*

## PERFORMANCES

100 à 1 000 KN  
Chauffage haute température  
Refroidissement contrôlé  
Travail en bas effort  
Travail en position  
Dialogue multiniveaux  
Télémaintenance  
Maintenance assistée :  
Fonction "Magnétoscope"  
Vide



## PINETTE EMIDCAU INDUSTRIES

5, rue Paul Sabatier - BP 77 - 71103 CHALON-SUR-SAONE Cedex FRANCE  
Tél. (33) 85 47 88 00 Fax (33) 85 46 56 47 Téléc : 800 181 F

# Temperature-Dependent Influence of Molecular Orientation and Internal Stresses on the Deformation of Injection-Molded Polypropylene Parts

E. LAFRANCHE, J. PABIOT

Département des Polymères et Composites, Ecoles des Mines de Douai 941 rue Charles Bourseul, B.P 838, 59508 Douai Cedex, France

Received 28 May 1997; accepted 1 September 1997

**ABSTRACT:** Local orientation measures by infrared dichroism and thermal stress measures by dilatometric analysis of image (DAI) have made it possible to quantify the evolution of the structure versus the thickness of the injected plastic parts. The stiffness local properties on the one hand, and thermal expansion on the other hand, have then been established. Deformation measures made in temperature have pointed out its deformation induced by thermal stresses and that attributed to the gradient of molecular orientation and crystallinity of the polymer. A calculation of plastic part deformation constituted of elementary layers whose Young's modulus and coefficients of thermal expansion values have been previously evaluated, has enabled us to corroborate experimental results. © 1998 John Wiley & Sons, Inc. *J Appl Polym Sci* 68: 1661–1669, 1998

**Key words:** temperature dependence; molecular orientation; internal stress; injection-molded polypropylene parts

## INTRODUCTION

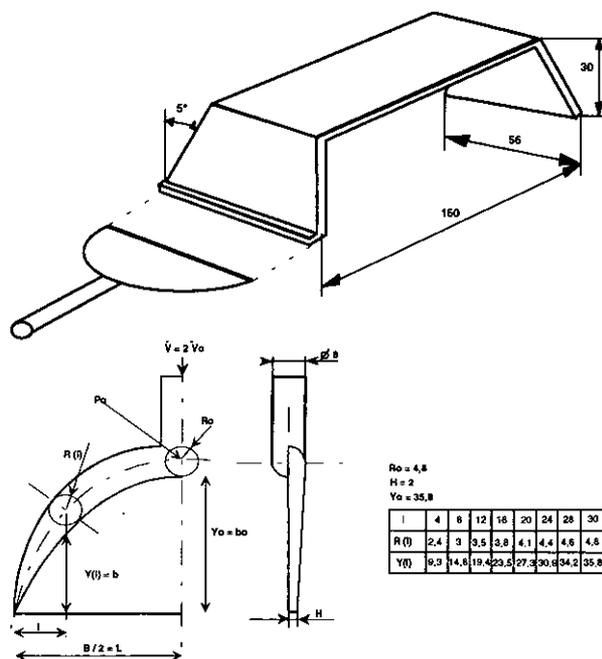
The dimensional accuracy of an injected plastic part is directly linked to the structural homogeneity of the material. It is strongly influenced by shrinkages and residual stresses induced by the injection process. These stresses can be attributed to two main sources as described by Isayev et al.<sup>1</sup> The first stresses are due to flow stresses that arise from the filling stage of the mold but also, from the packing and postfilling stages<sup>2</sup> that produce the shear and normal stresses associated with elongational stresses. They increase the molecular orientation giving place to an increase of the entropy as indicated by Struik.<sup>3</sup> They have a low amplitude and they do not directly participate

in the deformation on the plastic part, but they induce local anisotropies of the material properties as Young's modulus or thermal expansion that favor the load imbalance when shrinking. Their generation mechanism has been described by the Fountain flow,<sup>4,5</sup> which is easily shown by the incorporation of markers in the melt.<sup>6</sup> The molecular orientation depends on the normal stress differences, and it can be simulated by a Maxwellian-type model in stationary regime.<sup>7</sup> The second stresses are due to thermal stresses that appear during the cooling of the successive polymer layers due to the fact of incomplete thermal retractions.<sup>8</sup> They are influenced by a great number of parameters linked to the injection process, and they depend on the polymer elastic properties. Their variation versus the thickness is generally of parabolic shape with a compressive stress at the surface and a tensile stress at the center.<sup>9</sup> They are often superior to the flow stresses<sup>1</sup> on which they superimpose with values included between 1 and 10 MPa. The used calcula-

Correspondence to: J. Pabiot (lafranche@ensm.douai.fr).

Contract grant sponsor: RENAULT Directorate of Research.

*Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 68, 1661–1669 (1998)  
© 1998 John Wiley & Sons, Inc. CCC 0021-8995/98/101661-09



**Figure 1** Schematic representation of plastic part and fill-type gate geometry.

tion models are derived from the ones employed in inorganic glass manufacturing.<sup>10</sup> Thermoelastic laws have been commonly used by the authors.<sup>11,12</sup>

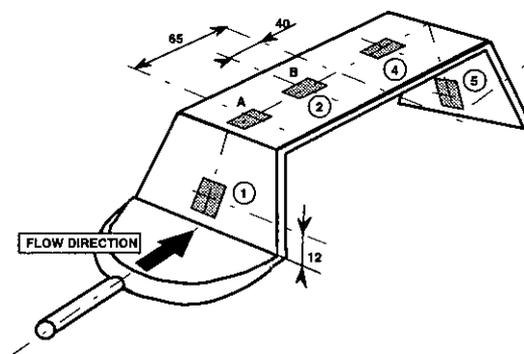
The results of a study consisting in establishing relationships between the deformation of injected plastic parts and internal stresses have been presented here. The impact of the dissymmetry of the structure in thickness on deformation has been evaluated from the coupled effect of thermal stresses and the molecular orientation during a temperature variation.

## EXPERIMENTAL STUDY

### General Means

The injected plastic part is a 2-mm-thick box in a U shape. It is fed by a film type gate (Fig. 1). The material is an isotactic homopolymer of polypropylene. The injection-molding machine has a 2000 kN clamping force. Its essential particularity resides in the melt polymer pressure closed-loop control of the postfilling stage. In that case, the magnitude of entry of the regulation is not a hydraulic pressure as in most machines, but more directly melt pressure information from a sensor inside the cavity.<sup>13</sup>

The molding parameters are as follows: Injec-



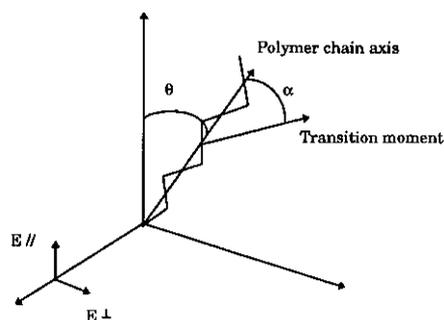
**Figure 2** Sample localization for (1, 2, 4, 5) IR dichroism measurements and for (A,B) dilatometrical analysis of image (DAI).

tion speed: 20 mm/s; postfilling time: 10 s; average mold temperature: 50°C; average melt temperature: 230°C; cooling time: 5 s.

### Molecular Orientation Measurement

Molecular orientation is undertaken by the infrared dichroism method on microtome slices (10 mm × 6 mm × 20 μm) cut through thickness from samples, as shown in Figure 2. The measurement leads to the second moment of the global orientation function,<sup>22,23</sup> which allows separate orientation for both crystalline and amorphous phases of the polymer. The absorption bands were those generally employed for the polypropylene,<sup>14</sup> at 973 cm<sup>-1</sup> for the pure amorphous phase and 998 cm<sup>-1</sup> for the pure crystalline phase. The absorption of IR radiation for a chemical group in the chain depends on the angle  $\alpha$  between the transition moment with the chain axis, and on the angle  $\theta$  between the chain axis and orientation direction (Fig. 3).

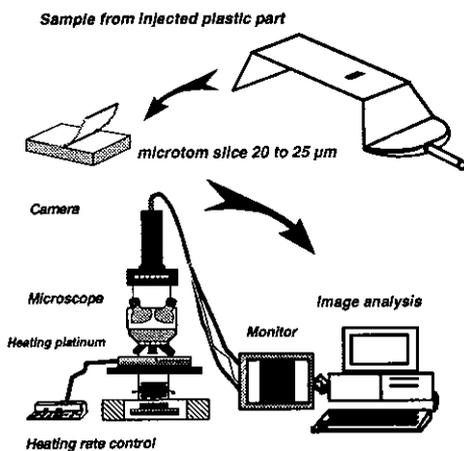
The second-order moment of the orientation function ( $P_2 \cos \theta$ ) is linked to  $\alpha$  and  $\theta$  by<sup>23</sup>



**Figure 3** Definition of  $\alpha$  and  $\theta$  angles.<sup>23</sup>

Ro = 4,8  
H = 2  
Yo = 35,8

l	4	8	12	16	20	24	28	30
R(l)	2,4	3	3,5	3,8	4,1	4,4	4,6	4,8
Y(l)	9,3	14,6	19,4	23,5	27,3	30,8	34,2	35,8



**Figure 4** Measurement apparatus of thermal stresses by DAI.

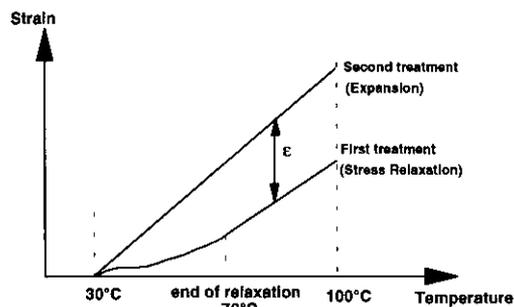
$$\langle P_2 \cos \theta \rangle = \frac{3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1}{2} \quad (1)$$

The orientation function varies from  $-0.5$  (perfect perpendicular orientation) to  $1$  (perfect parallel orientation). FTIR spectra were obtained from a Fourier transform spectrophotometer. The microtome slices are fixed on a sample holder with a polarizer. The absorbance measurements are taken for each IR absorption band in a parallel and a perpendicular polarization with the flow direction. In this study, only the crystalline absorption band was inspected.

### Thermal Stresses Measurement

A thermal expansion measurement method on microtome slices of  $2 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm} \times 20 \text{ } \mu\text{m}$  size, developed by Delbarre,<sup>15</sup> was used. The microtome slices were peeled off from samples of  $10 \times 6 \text{ mm}$  size cut along the flow axis (Fig. 2). The slice is put between two coverglasses on a heating platinum under an optical microscope in transmission (Fig. 4). A TTL camera transmits the image to an image analyst of Visilog type. The processing is achieved on images of  $512 \times 512$  pixels size, the sensitivity is about 1 pixel, giving a precision of  $0.02\%$  on the strain calculation. The heating rate is  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

The slice thermal expansion is recorded versus temperature for two successive thermal treatments between  $30$  and  $100^\circ\text{C}$ . The shrinkage due to stress relaxation in the sample was noticed be-



**Figure 5** Principle of strain measurement due to thermal stresses.

tween the first and second treatment (Fig. 5). The strain  $\epsilon$  achieved from the two treatments, after relaxation, makes it possible to access to the stress  $\sigma$  by an elastic law:

$$\sigma = \frac{E}{1 - \nu} \cdot \epsilon \quad (2)$$

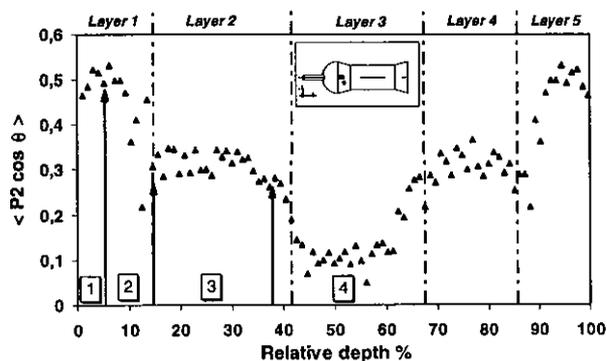
where  $E$  is Young's modulus and  $\nu$  the Poisson ratio. We consider a homogeneous material, and states of stress depend only on the temperature gradient in the thickness.

## EXPERIMENTAL RESULTS

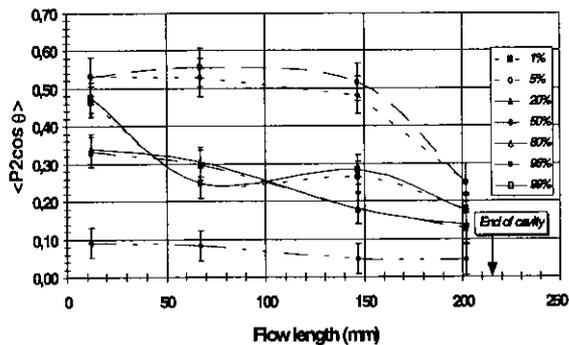
### Measure of Orientation Field

The orientation profile from the measures versus thickness is similar to that found by many authors. It has four zones (Fig. 6):

- A first zone (1) where orientation increases due to shear stresses and Fountain flow ef-



**Figure 6** Molecular orientation of the crystalline phase (near the gate) from infrared measurements.



**Figure 7** Molecular orientation study versus the flow length for 1, 5, 20, 50, 80, 95, and 99% in the thickness.

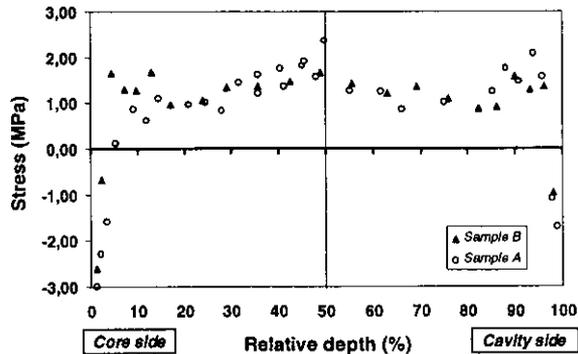
fects from the filling stage of cavity (about 5% of the thickness).

- A second zone (2) where orientation decreases rapidly. This phenomenon is generally attributed to a quenched effect of packing pressure that displaces the crystallization isotherm to the center of the part (increase in crystallization temperature of 47°C for a variation of 100 MPa), by freezing the orientation during relaxation after the flow.<sup>17</sup>
- A third zone (3) where orientation increases due to the postfilling pressure.<sup>16</sup>
- A fourth zone (4) where relaxation is preponderant and orientation decreases rapidly to give an isotropic polymer.<sup>25</sup>

The evolution of molecular orientation following the flow axis (Fig. 7) shows that orientations of the postfilling zone (zone 3: 20 and 80%) decrease clearly, meaning an efficiency decrease for the transmission of pressure inside the part. The skin orientations (zone 1: 1 and 99%) decrease rapidly to reach a landing from a third of the filling course, which corresponds to a stabilization of flow rate. The underskin zone (zone 2: 5 and 95%) remains the same; we notice only a decrease at the end of filling where the edge effects induced by packing seem to influence a transversal orientation. The core zone presents a quasi constant orientation where the polymer does not show a particular organization and is therefore practically isotropic.

#### Measure of Thermal Stress Field

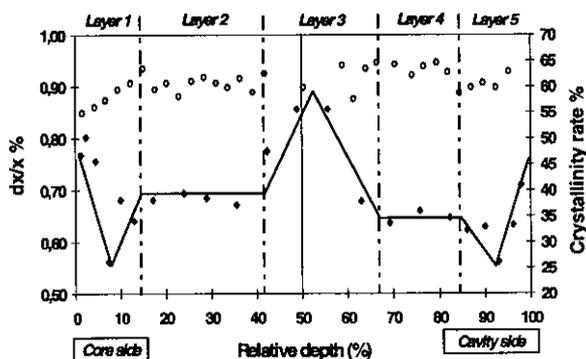
The relaxation control enables us to observe that it is effective between 50 and 70°C (Fig. 5). The temperature reference for stress calculation was



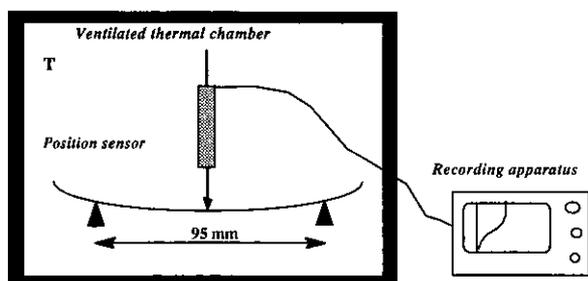
**Figure 8** Thermal stress profile versus thickness.

fixed at 80°C. Young's modulus at this temperature is equal to 350 MPa, and the Poisson ratio<sup>15</sup> was fixed to 0.33.

Figure 8 shows the stress thermal profile that we obtained. We can notice compressive stresses in the skin and extensive stresses in the core with values evolving between -3 MPa and +2 MPa, which confirms printed evidence.<sup>18</sup> A stress dissymmetry between the two walls was observed with a lower compressive stress on the cavity side that leads to a dissymmetry in cooling. The parabolic profile, generally found in the literature on simulated calculations, does not appear in this case. Indeed, two stress peaks were noticed approximately at 10 and 90% of the thickness, whose origin can be attributed to polymer structural organization, due notably to the fact of molecular orientations, as some authors suggest.<sup>16,17,19,25</sup> This structural organization clearly appears on expansion measurements after whole stress relaxation (Fig. 9). A minimal thermal expansion was observed just under the skin, representative of a pronounced organization in the zone of great



**Figure 9** Thermal expansion profile at 80°C versus thickness from the second treatment ( $\blacklozenge$ ); crystallinity profile versus the thickness from DSC measurements ( $\diamond$ ).



**Figure 10** Experimental apparatus for deflection measurements versus temperature.

orientations (Fig. 6). A raised expansion appeared in the core where the polymer is isotropic. A dissymmetry of thermal expansion with regard to the average axis on the two landings of the curves was also noticed.

For morphologic consideration, the crystallinity rate was achieved from DSC measurements on microtom slices; the enthalpy value<sup>24</sup> of a 100% crystalline polymer was assumed at 150 J/g. The distribution on thickness does not allow us to bring a high gradient to the fore. We suppose, therefore, that only the orientation directs the expansion.

The thermal stress profile for a sample (A) placed at the junction of the superior plane of plastic part and the lateral flank (Fig. 2) shows a similar distribution to the first one (Fig. 8). A uniform stress distribution in the part has been admitted, at least in its symmetry plane.

## DISCUSSION

Molecular orientation profiles and thermal expansion profiles versus thickness show that the injected part presents a comparable heterogeneous structure to the one of a multilayer composite.<sup>25</sup> After ejection, we can suppose that the deformation of the part comes from the coupled effect of thermal stresses and structural gradient versus thickness. On the other hand, if the composite has a dissymmetry of local properties with regard to the average plane of the part, a deformation directly linked to unit deformations of each layer with regard to their intrinsic properties was induced. Consequently, if a temperature variation is applied to the whole structure, it will act on the local deformations of each layer, and thus on the global deformation of the part.

The structural dissymmetry with regard to the average plane of the part was shown by our ther-

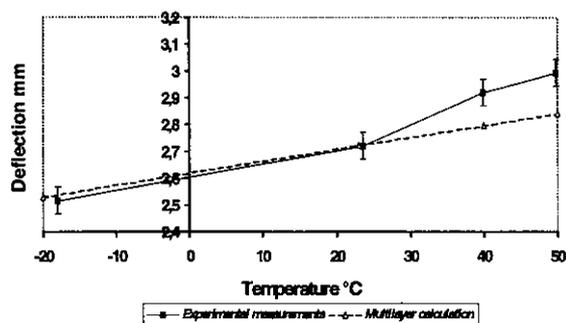
mal expansion measurements (Fig. 9). The aptitude of the multilayer composite to reply to a thermal solicitation was pointed out by a measure of deflection. The experimental apparatus is shown on Figure 10. The injected plastic part reduced to its main plane of  $125 \times 51 \times 2$  mm size is placed on two supports in a thermal chamber. The deflection was measured by a differential transformer position sensor placed to the axis of symmetry. The measure is in static form at temperatures of  $-20$ ,  $40$ , and  $50^\circ\text{C}$  (limit of temperature from which the stress relaxation starts).

The test shows that the temperature acts on the deflection of the sample. We notice variations of deflection between  $-7$  and  $10\%$  compared to the one measured at  $23^\circ\text{C}$  (Fig. 11). From this experiment, we confirm that the composite structure plays a great part in the deformation.

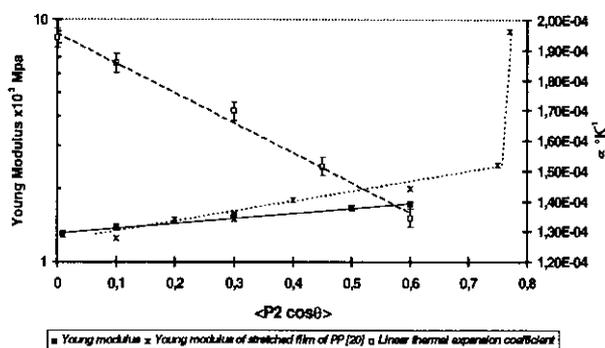
The experimental measurements make it possible to confirm by calculation where we assimilate the plastic part as a composite of five elementary layers with the properties defined by their average orientation rate as (1) two skin layers, strongly oriented with great stiffness, of about  $10\%$  each of the total thickness; (2) one core layer, feely oriented with low stiffness, of  $15$  to  $20\%$  of the total thickness; and (3) two intermediate layers of mean orientation.

To make the calculation, we need to know the linear thermal expansion coefficient and Young's modulus of each elementary layer. In fact, we need to estimate the evolution of these parameters according to the molecular orientation.

Correlations between linear thermal expansion coefficient calculated between  $30$  and  $80^\circ\text{C}$  and the second-order coefficient of the orientation distribution  $\langle P_2 \cos \theta \rangle$  (Fig. 12) were established from superposition of thermal expansion curve (Fig. 9) and molecular orientation.



**Figure 11** Evolution of deflection versus temperature: experimental results (full line), calculation (dashed line).



**Figure 12** Evolution of Young's modulus and linear thermal expansion coefficient measured in orientation direction versus molecular orientation for the 3050MN1 PP: (---) results from a stretched PP according to ref. 20.

To estimate Young's modulus, the local stiffnesses were measured from a three-point deflection test on specimens of 50 × 15 × 2 mm size cut off the plate. In fact, we have samples whose second-order coefficient of the orientation distribution <P2 cos θ> covers an orientation field of 0.1 to 0.6 according to their position on the part (Fig. 7). The 0.1 oriented core layer is easily characterized by cutting a sample at the end of cavity because it represents 80% of the total thickness. By buffing skin layers, we can directly access to the mechanical properties of the 0.1 orientation layer for a Young's modulus calculated in deflection of 1390 MPa. For the 0.3 orientation layer, we were interested in three-layer configurations by buffing the two skin layers. The global modulus achieved from deflection measurements enabled us to access to the modulus of each layer from a method of calculation used for the "sandwich" materials. Finally, for the 0.5 and 0.6 orientation layers, we used the previous results and the global modulus calculated from deflection tests on unbuffing samples. The evolution of Young's modulus calculated from deflection test versus <P2 cos θ> are shown in Figure 12. The values agree with the results achieved on uniaxial orientation of polypropylene films.<sup>20</sup>

From this data, the calculation hypotheses are as follow: (1) the polymer is considered to have an elastic behavior, (2) the modulus and linear thermal expansion coefficients were supposed constant for the temperature field of the calculation, (3) we suppose each layer is a homogeneous material, and (4) it has been admitted the initial state corresponds to the state of deformation at 23°C with a deflection of 2.72 mm.

The average axial stiffness of multilayer com-

posite is then equal to the sum of stiffness of each element constituting it:

$$\overline{AE} = \sum_{i=1}^n A_i E_i \tag{3}$$

with  $E$  as Young's modulus and  $A$  is cross-sectional area.

The change of dimension of multilayer composite during a temperature variation depends on the linear thermal expansion coefficient  $\alpha$  by the relationship

$$\epsilon^T = \alpha \cdot \Delta T \tag{4}$$

The free thermal strain  $\epsilon^T$  can be associated with the stress by Hooke's law such as

$$\sigma^T = E \cdot \epsilon^T \tag{5}$$

and

$$F^T = A \cdot E \cdot \epsilon^T \tag{6}$$

The total equivalent thermal force  $F^T$  of the multilayer represents the sum of unit forces of each layer:

$$F^T = \sum_{i=1}^n F_i^T = \sum_{i=1}^n A_i E_i \alpha_i \Delta T \tag{7}$$

The global strain  $\epsilon$  given by the ratio of  $F^T$  on axial stiffness:

$$\epsilon = \frac{F^T}{\overline{AE}} \tag{8}$$

From eqs. (3), (6), and (7), the global strain of multilayer is given by

$$\epsilon = \frac{\Delta T \cdot \sum_{i=1}^n A_i E_i \alpha_i}{\sum_{i=1}^n A_i E_i} \tag{9}$$

The residual strain  $\epsilon^R$  is produced by the global strain  $\epsilon$  resulting from the excess of thermal strain of individual layers  $\epsilon^T$  is

$$\epsilon_i^R = \epsilon - \epsilon_i^T \tag{10}$$

which gives for the layer 1 of five layers of mate-

**Table I Data for Calculation of Multilayer Composite**

Layer	Young's Modulus (MPa) at 23°C	Thermal Expansion Coefficient (°K <sup>-1</sup> )	Position from the Average Axis (m)	Cross-Section Area (m <sup>2</sup> )
1	1730	1,120E-4	-0,883E-3	1,585E-5
2	1557	1,400E-4	-0,447E-3	2,859E-5
3	1350	1,740E-4	+0,072E-3	2,436E-5
4	1600	1,300E-4	+0,519E-3	2,120E-5
5	1730	1,120E-4	+0,883E-3	1,585E-5

$$\epsilon_1^R = \frac{\Delta T(A_2 E_2(\alpha_2 - \alpha_1) + A_3 E_3(\alpha_3 - \alpha_1) + A_4 E_4(\alpha_4 - \alpha_1))}{(A_1 E_1 + A_2 E_2 + A_3 E_3 + A_4 E_4)} \quad (11)$$

The corresponding residual stress is given by the relationship

$$\sigma_1^R = E_1 \epsilon_1^R \quad (12)$$

The calculation is achieved for each layer so we can deduce the total moment

$$M_T = \sum_{-y}^{+y} \sigma_i^R \cdot w \cdot \delta y \cdot y_i \quad (13)$$

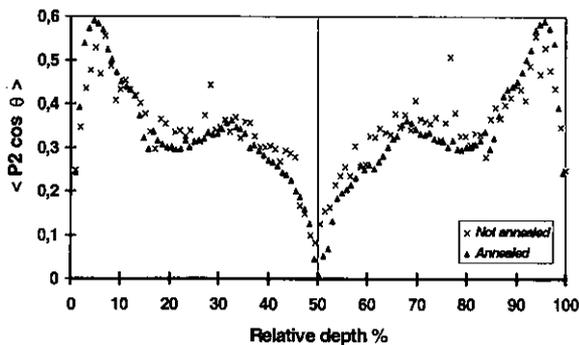
The radius of curvature *R* and deflection *f* are then calculated from the following relationships:

$$R = \frac{EI_x}{M_T} = \frac{Ewh^3}{12M_T} \quad (14)$$

$$f = R \left[ 1 - \cos\left(\frac{L}{2R}\right) \right] \quad (15)$$

where *h* is the thickness of plate, *w* the width of plate, *L* the length of plate, *I<sub>x</sub>* the moment of inertia, and *E* the average Young's modulus.

Data of calculation of deflection are presented in Table I.



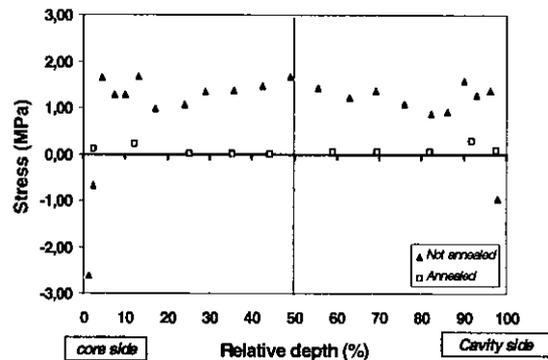
**Figure 13** Effect of a thermal treatment on molecular orientation profile versus thickness.

The calculation shows a good correlation with experimental results (Fig. 11), a gap on deflection values calculated at temperatures of 40 and 50°C was noticed, this can be attributed to the second calculation hypothesis.

To point out the coupled effect of thermal stresses and stresses due to the multilayer structure, a thermal treatment of the part was carried out at a temperature of 100°C for 5 h to relax all the thermal stresses. This annealed temperature corresponds to the limit temperature beyond which a molecular orientation relaxation begins, together with a modification of crystalline morphology.<sup>21</sup>

The orientation profile obtained after thermal treatment shows that the orientation levels are not allocated (Fig. 13), the level of thermal stresses after annealed remains negligible in comparison with the initial profile (Fig. 14), and finally, the thermal expansion profile indicates that the material has undergone no major structural modification (Fig. 15).

The annealed part is placed in the experimental apparatus as described by Figure 10 to measure deflection versus temperature at -20, 40, and 50°C. We notice that thermal treatment de-



**Figure 14** Thermal stress profile versus thickness: influence of a thermal treatment at 100°C.

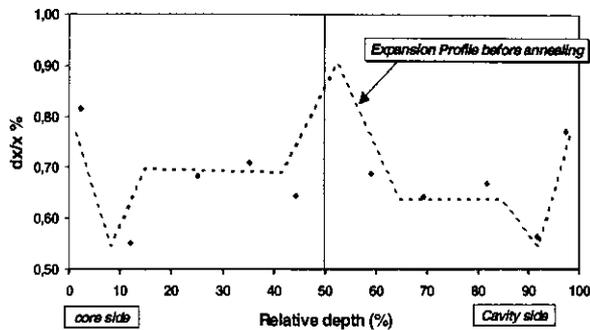


Figure 15 Expansion profile versus thickness: influence of a thermal treatment at 100°C.

increases the deflection value by 34% (Fig. 16). The multilayer structure of the polymer always reacts with a temperature variation. A similar deflection evolution with regard to the one recorded for the unannealed sample was also noticed.

We supposed that the total moment accountable for the initial deflection of the part can be interpreted as the algebraic sum of the moment induced by the dissymmetric distribution of thermal stresses versus thickness (Fig. 8) and the one caused by the structural gradient as a result of molecular orientations is itself dissymmetric in regard to the average plane of the part:

$$M_T = M_s + M_{\sigma_r} \tag{16}$$

with  $M_T$  the total moment,  $M_s$  the moment due to the structure alone, and  $M_{\sigma_r}$  the moment due to thermal stresses alone.

Knowing the deflection value before and after annealing, we can access then to  $M_T$  and  $M_s$  by using relationships 14 and 15. From this data, the moment attributed to thermal stresses alone was deduced  $M_{\sigma_r}$  (0.017 N m). To validate these exper-

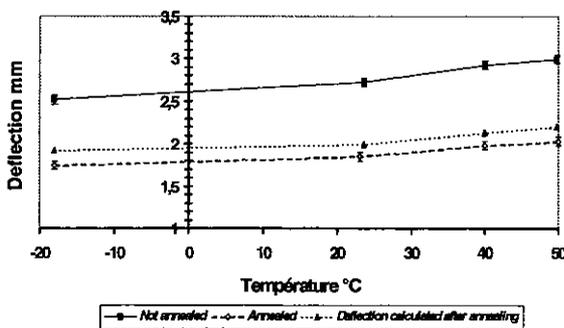


Figure 16 Influence of a thermal treatment on deflection, comparison between experimental results and calculation.

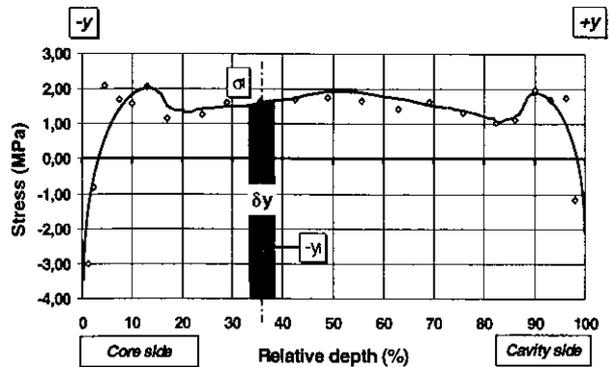


Figure 17 Representation of the calculation of the moment due to the thermal stress profile.

imental results, the deflection can also be estimated directly from the curve of thermal stress distribution versus thickness obtained from measurements by dilatometrical analysis of image (DAI; see Fig. 17). The material was considered isotropic and homogeneous. The moment associated with the stress distribution is given by the relationship

$$M_x = \sum_{-y}^{+y} \sigma_i \cdot W \cdot \delta y \cdot y_i \tag{17}$$

where  $W$  is the width of plate.

The radii of curvature and the deflection are calculated by relationships 14 and 15, average Young's modulus  $E$  is 1300 MPa (modulus of isotropic material at 23°C). For a part of 51-mm width and 2.08-mm thickness, we obtain (1) a moment  $M_x = 0.015$  N m in regard to a value of 0.017 N m for an experimental analysis; (2) a radius of curvature  $R = 3.298$  m; and (3) a deflection  $f = 0.85 \cdot 10^{-3}$  m.

### CONCLUSIONS

The study of molecular orientation distribution in an unidirectional flow has revealed the anisotropy and the heterogeneity of the part.

From local measurements of orientation by infrared dichroism and from internal thermal stresses measurements by DAI, correlations between orientation rates and local stiffnesses measured from deflection tests, on the one hand, and the linear thermal expansion coefficients, on the other hand, have been established. The data integrated in a deformation calculation of a part constituted as a multilayer composite material de-

fined by its dilatometric profile versus thickness, have brought to the fore the coupling of cooling stresses and those induced by structural gradient (orientations, crystallinity). Calculations have corroborated the deflection measurements made in the temperature where the effects have been separated by a thermal treatment of the part at a temperature of 100°C for 5 h to release all cooling stresses. The global deflection has, therefore, been expressed as the result of the superposition of the effects generated by thermal stresses whose dissymmetry induces a curvature, and the effects of a structural gradient itself dissymmetric, due to molecular orientations and crystallinity of the polymer, equally responsible for a deformation. A coupling between stresses due to the heterogeneous cooling and the structural organization of the part induced by the process (filling, packing, and postfilling stages) for molecular orientations and by the cooling rates for crystallinity, has thus been determined.

The authors would like to thank Renault Directorate of Research for their financial and technical support.

## REFERENCES

1. A. I. Isayev and D. L. Crouthamel, *Polym. Plastic Technol. Eng.*, **22**, 137 (1984).
2. S. J. Willey and A. S. Ulmer, *ANTEC* (1986).
3. L. C. E. Struik, *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 799 (1978).
4. W. Rose, *Nature*, **191**, 242 (1961).
5. Z. Tadmor, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 1753 (1974).
6. G. Gogos, C. F. Huang, and L. R. Schmidt, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 1457 (1986).
7. J. J. Pesce, Doctoral Theses, Université Louis Pasteur de Strasbourg, (1993).
8. G. Pötsch and W. Michaeli, *ANTEC*, 355 (1990).
9. J. Kubat and M. Rigdahl, *Polymer*, **16**, 925 (1975).
10. B. D. Aggarwala and E. Saibel, *Phys. Chem. Glasses*, **2**, 137 (1961).
11. G. Titomanlio, V. Drucato, and M. R. Kamal, *Int. Polym. Proc.*, **1**, 55 (1987).
12. K. M. B. Jansen, *Int. Polym. Proc.*, **IX**, 82 (1994).
13. P. Devos, F. Laurent, J. Pabiot, and M. Ryckebusch, *Polym. Proc. Soc.*, March 24–27 (1992).
14. H. Mavridis, A. N. Hrymak, and J. Vlachopoulos, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 449 (1986).
15. P. Delbarre, B. Jasse, J. Pabiot, and F. Rietsch, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 609 (1993).
16. G. Menges, H. Ries, and T. Wiegmann, *Kunststoffe*, **77**, 433 (1987).
17. J. P. Trotignon, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 1 (1987).
18. M. Thompson and J. R. White, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 227 (1984).
19. A. V. Iacopi and J. R. White, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 577 (1987).
20. M. F. Bottin, doctoral thesis, Université "Claude Bernard" de Lyon I (1979).
21. E. Lafranche, doctoral thesis, Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois (1996).
22. I. M. Ward, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **58**, 1 (1977).
23. R. J. Samuels, *Structured Polymer Properties*, Wiley, New York, 1974.
24. B. Wunderlich, *Macromolecular Physics*, Vol. 3, Academic Press, New York, 1980.
25. S. S. Katti and J. M. Schultz, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 1001 (1982).

# Influence des dissymétries de structure et de tensions internes sur la déformation de pièces injectées en polypropylène

E. Lafranche, J. Pabiot

Département Technologie des Polymères et Composites,  
Écoles des Mines de Douai

**Des mesures locales d'orientations moléculaires par dichroïsme infrarouge et de contraintes thermiques par Dilatométrie par Analyse d'Image (DAI), ont permis de quantifier l'évolution de la structure suivant l'épaisseur d'une pièce injectée. Les caractéristiques locales de rigidité d'une part, et de dilatation thermique d'autre part, ont ensuite été mesurées. Une régulation thermique asymétrique de l'outillage lors du moulage des pièces a révélé l'influence des cinétiques de refroidissement sur la distribution des orientations moléculaires et des contraintes internes dans l'épaisseur. Des relations entre les propriétés moyennes locales (module d'Young, coefficient de dilatation thermique linéaire) et la déformation ont été établies par des mesures de déformation réalisées en température. Un calcul de déformation de la pièce constituée de couches élémentaires dont on a précédemment évalué les modules d'Young et les coefficients de dilatation thermique linéaire a permis de corroborer les résultats expérimentaux.**

## ■ INTRODUCTION

La précision dimensionnelle d'une pièce injectée est directement liée à l'homogénéité de structure du matériau ; elle est fortement influencée par les retraits et les contraintes résiduelles induites par le processus de transformation. Ces contraintes internes ont généralement une double nature comme le décrivent Isayev et al (1). D'une part, il s'agit de contraintes d'écoulement qui sont issues pour l'essentiel de la phase de remplissage du moule, mais aussi des phases de compactage et de maintien qui produisent des contraintes de cisaillement et de première et seconde différences de contraintes normales associées aux contraintes élongationnelles. Elles augmentent l'orientation moléculaire, donnant lieu à une augmentation de l'entropie comme l'indique Struik (3). Elles sont de faible amplitude et ne participent pas directement à la déformation de la pièce, mais induisent des anisotropies locales des propriétés du matériau (module d'Young, dilatation thermique) qui favorisent le déséquilibre des efforts mis en jeu lors de l'action des retraits. Leur mécanisme de formation décrit par l'effet Fontaine (4, 5) est facilement mis en évidence par l'incorporation de traceurs dans le polymère fondu (6). L'orientation moléculaire dépend de la différence des contraintes principales et de l'anisotropie du champ de vitesse de déformation. Elle peut se modéliser par un modèle de Maxwell en régime stationnaire (7). D'autre part, il s'agit de contraintes thermiques qui apparaissent lors du refroidissement successif des couches de polymère du fait de rétractions thermiques incomplètes (8). Elles sont influencées par un grand nombre de grandeurs d'entrée liées au processus et dépendent des propriétés élastiques du matériau. Leur variation dans l'épaisseur est généralement de forme parabolique. Elles sont compressives en peau et extensives à cœur (9), et sont d'ordinaire supérieures d'une décade aux contraintes d'écoulement auxquelles elles se superposent avec des valeurs comprises entre 1 et 10 MPa (1). Les modèles de calcul réalisés sont dérivés de ceux employés pour la transformation du verre (10) ; les auteurs s'appuient en règle générale sur des lois de comportement thermo-élastiques (11, 12).

Il s'agit d'étudier ici l'influence d'un refroidissement asymétrique de l'outillage lors de la mise en œuvre des pièces sur la distribution dans l'épaisseur des orientations moléculaires, taux de cristallinité et contraintes internes. L'étude consiste à établir des corrélations entre la déformée et les tensions internes locales, notamment en évaluant l'incidence de l'hétérogénéité de structure dans l'épaisseur par l'effet couplé des tensions internes d'ordre thermique et de l'orientation moléculaire lors d'une variation de température.

Manuscrit reçu le 15 novembre 1997, bon à publier le 27 juin 1998.

# The dissymmetry influence of structure and internal stresses on the deformation of polypropylene injected parts

E. Lafranche, J. Pabiot

Département Technologie des Polymères et Composites,  
Écoles des Mines de Douai

*The shear stresses and elongational stresses dictate on macromolecules a privileged orientation from the melt flow in the mold. Most of flow stresses arise from the filling stage of the mold, but also from the packing and the post-filling stages. They have a low amplitude and they do not directly participate in the deformation on the plastic part, but they induce local anisotropies of the material properties as Young's modulus or thermal expansion that favour the load imbalance when shrinking. They superpose themselves upon thermal stresses which appear during the cooling of the successive polymer layers due to the fact of incomplete thermal retractions.*

*The plastic part shows then a multilayer composite structure with a complex distribution of molecular orientations in each layer. The molecules are usually un-oriented in the core of part where the molecular relaxation is preponderant due to a low rate of cooling, and in the flow direction in the shells due to the shear stresses and fast cooling coupling.*

*The injected plastic part is a 2 mm thick box in U shape. The material is an isotactic homopolymer of polypropylene. The parts are fed by a film gate in the joint face of the mold, in order to generate a unidirectional melt flow. The molding conditions are based on the average parameters of injection ; the influence of cooling condition on morphology and part deformation are especially studied when making local thermal dissymmetries.*

*A morphological gradient has been revealed by infrared dichroism method on microtomed slices cut through thickness. The molecular orientation measurements, represented by the second order moment of the orientation function of distribution, show the influence of flow length on molecular orientation intensities and the effect of cooling rates on the orientation profile.*

*The thermal stress field, measured by thermal expansion method on microtomed slices, confirms the major effect of cooling rate on the stress repartition and the stress level in sample. We can notice internal thermal stresses between -8 MPa in the skin and +2 MPa in the core, with up to 3 MPa difference between each side of mold surfaces according to the cooling conditions of the part. A correlation between the shape of thermal stress field, molecular orientation levels and the morphology of the polymer is allowed to establish from expansion measurements on microtome slices. In fact, a minimal thermal expansion was observed just under the skin at about 10*

*and 90 % of relative depth which is representative of a pronounced organization in the zone of great orientations where the positive thermal stress is maximum. A raised expansion appeared in the core where the polymer is isotropic and where positive thermal stresses have a low range.*

*From local measurements of orientation by infrared dichroism and from internal thermal stresses measurements by Dilatometrical Analysis of Image, correlations between average orientation rates and local stiffnesses calculated from deflection tests on the one hand, and the linear thermal expansion coefficients calculated from results of dilatometrical tests between 30 and 80°C on the other hand, have been established. The data integrated in a deformation calculation of a part constituted as a multilayer composite material defined by its dilatometric profile versus thickness, have brought to the fore the coupling of cooling stresses and those induced by structural gradient (orientations, crystallinity). Calculations have corroborated the deflection measurements made in temperature where the effects have been separated by a thermal treatment of the part at a temperature of 100°C during 5 h in order to release all cooling stresses. The global deflection has therefore been expressed as the result of the superposition of the effects generated by thermal stresses whose dissymmetry induces a curvature, and the effects of a structural gradient itself dissymmetric, due to molecular orientations and crystallinity of polymer, equally responsible for a deformation.*

■ ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

Moyens généraux

La pièce moulée par injection est un boîtier en forme de U, d'épaisseur 2 mm, alimenté en nappe dans le plan de joint du moule (fig. 1).

Le matériau est un polypropylène homopolymère isotactique. La presse est de 200 tonnes et de fermeture verticale. Sa particularité essentielle réside dans le système de pilotage de la phase de post-remplissage qui utilise un mode d'asservissement en boucle fermée sur le polymère. Dans ce cas, la grandeur d'entrée du système d'asservissement n'est plus une pression hydraulique comme dans la majorité des presses mais directement une pression exercée par le polymère dans le moule à partir de l'information d'un capteur de pression (13).

Les paramètres de moulage du boîtier sont les suivants :

- vitesse de remplissage : 20 mm/s ;
- temps de post-remplissage : 10 s ;
- temps de refroidissement : 5 s ;
- température moyenne de la matière : 230°C.

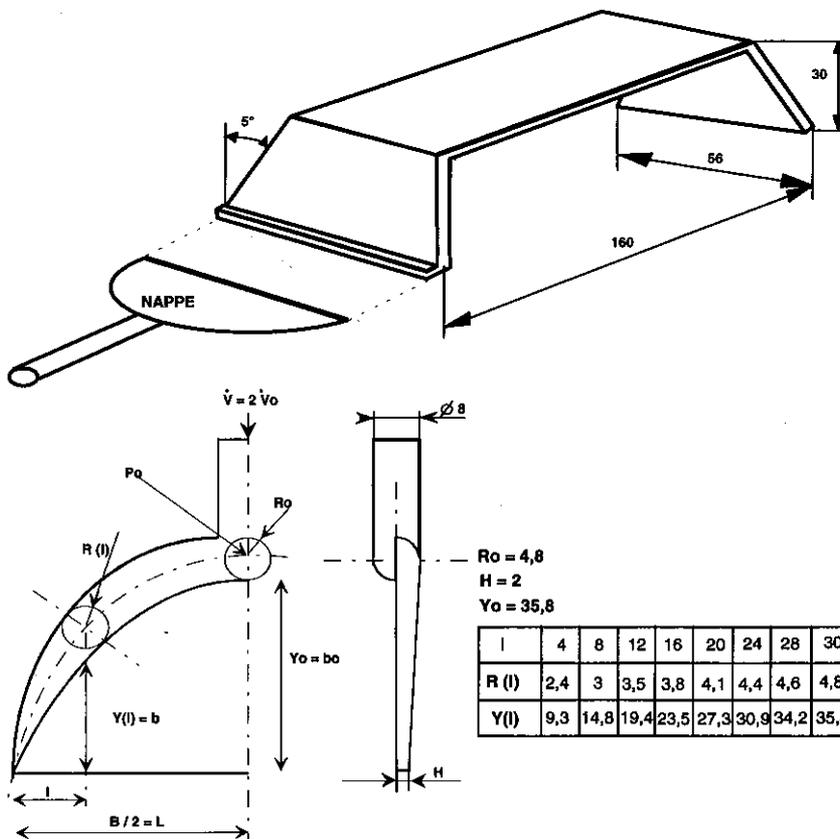


Figure 1. - Représentation schématique de la pièce et de la géométrie de l'alimentation en nappe.

Figure 1. - Schematic representation of plastic part and fill type gate geometry.

Pièce mise à plat en vue de dessus

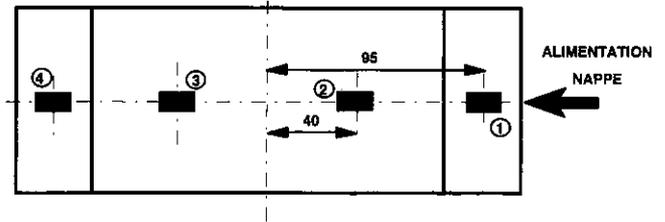


Figure 2. - Prélèvement et repérage des échantillons sur les pièces pour les mesures en dichroïsme IR (1, 2, 3, 4) et dilatométrie par analyse d'image (2).

Figure 2. - Sample localization for IR dichroism measurements (1, 2, 3, 4) and for dilatometry by image analysis (2).

Mesure de l'orientation moléculaire

Les mesures sont effectuées par la méthode du dichroïsme infrarouge sur des coupes microtomes de 10 mm x 6 mm x 20 µm, prélevées dans l'épaisseur d'un échantillon découpé dans les pièces (fig. 2). Le spectre d'absorption IR est obtenu grâce à un spectromètre à transformée de Fourier. Les coupes microtomes sont fixées sur un porte-échantillon muni d'un polariseur. La mesure d'absorbance est réalisée parallèlement et perpendiculairement au sens de l'écoulement du polymère préalablement repéré. Dans cette étude on s'est intéressé à la seule bande cristalline à 998 cm<sup>-1</sup> (14).

Evaluation des contraintes thermiques

Nous avons utilisé une technique mise au point par Delbarre (15) et basée sur des mesures de dilatation thermique réalisées sur des coupes microtomes de 2 mm x 0,5 mm x 20 µm prélevées sur des échantillons de 10 mm x 6 mm, découpés sur la pièce suivant l'axe d'écoulement (fig. 2). La coupe est placée entre deux lamelles de verre sur une platine chauffante, disposée sous un microscope optique en transmission. Une caméra TTL transmet l'image à un analyseur d'images de type VISILOG. Le traitement est réalisé sur des images de 512 x 512 pixels ; le système est sensible à une variation de 1 pixel, soit une précision de 0,02 % sur le calcul de la déformation. La vitesse de chauffage est fixée à 5°C/min (15). La mesure consiste à enregistrer la variation de dilatation thermique de l'échantillon avec la température au cours de deux traitements thermiques successifs entre 30 et 100°C. On observe le retrait induit par la relaxation des contraintes présentes dans l'échantillon entre le

## pièces polypropylène

premier et le second traitement. L'écart de déformation relevé entre les deux passages, après la relaxation, permet d'accéder à la contrainte  $\sigma$  par une loi d'élasticité de type :

$$\sigma = \frac{E}{1-\nu} \cdot \varepsilon \quad [1]$$

où E est le module d'Young et  $\nu$  le coefficient de Poisson. Le matériau est considéré homogène ; les états de contraintes ne dépendent que du gradient thermique dans l'épaisseur.

### ■ RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

#### Analyse géométrique de la pièce

Le contrôle géométrique des pièces est réalisé à l'aide d'une machine à mesurer tridimensionnelle équipée d'un micropalpeur à tête sphérique de diamètre 3 mm, dont la précision de position est de  $\pm 5 \mu\text{m}$ . La pièce est placée dans un montage métrologique classique à 6 points d'appui. La méthode d'interprétation est une méthode numérique qui consiste à calculer le plan des moindres carrés à partir des mesures et à évaluer leur position par rapport à ce plan pour définir le défaut de planéité qui peut être assimilé à la flèche maximale de la face considérée. On peut également avoir accès au défaut de forme de la pièce caractérisé par l'inclinaison du plan des moindres carrés par rapport aux axes du repère (fig. 3).

L'amplitude thermique imposée entre les parois de l'outillage contribue largement à accentuer le défaut de planéité de la pièce (fig. 4). En outre, on observe une déformation pour un moule équilibré 50/50°C. Un tel comportement a été rapporté par Denizart (9) sur plusieurs polymères. Il distingue dans son analyse deux modes de déformation, l'un relatif à

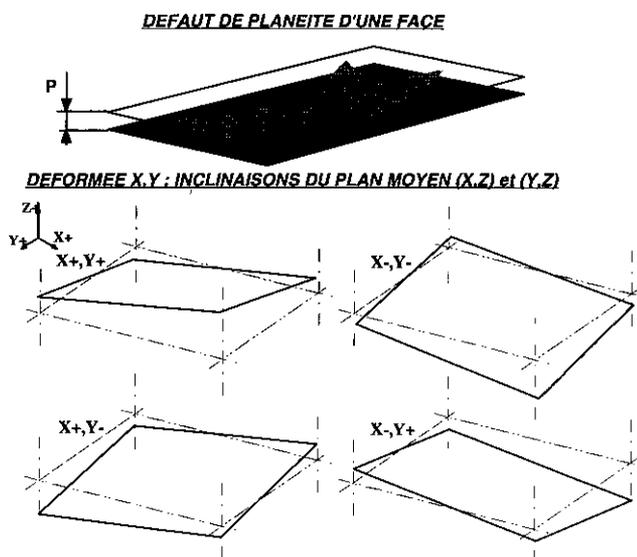


Figure 3. – Caractérisation du défaut de forme.

Figure 3. – Shape default characterization.

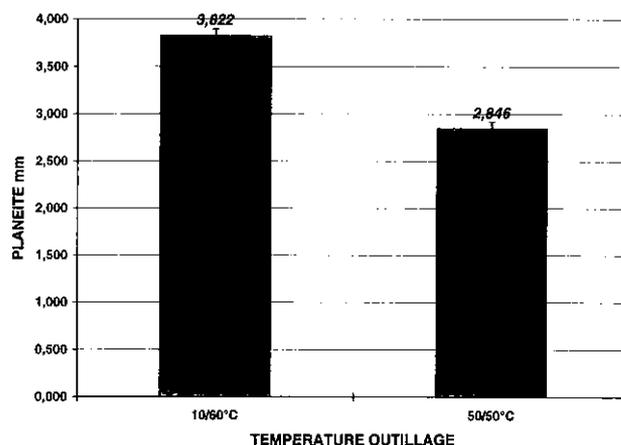


Figure 4. – Influence du refroidissement sur la planéité de la pièce.

Figure 4. – Influence of cooling on surface eveness.

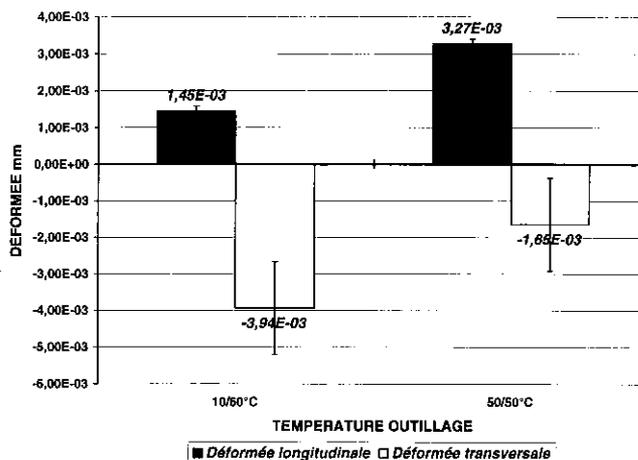


Figure 5. – Influence du refroidissement sur la déformée de la pièce.

Figure 5. – Influence of cooling on deformation.

l'action des retraits produisant un flambage, l'autre attribué au refroidissement asymétrique dans le moule induisant une dissymétrie de la distribution des contraintes thermiques par rapport au plan moyen de la pièce (9, 15). La déformée de la pièce reste faible en valeur absolue puisque l'ordre de grandeur n'excède pas  $10^{-3}$  mm (fig. 5). Le vrillage apparaît néanmoins lors d'un refroidissement asymétrique.

#### Mesures du champ d'orientation

Le profil d'orientation mesuré dans l'épaisseur est identique à celui mis en évidence par de nombreux auteurs (16). Il présente quatre zones caractéristiques (fig. 6) :

- une zone ① où l'orientation croît sous l'effet des contraintes de cisaillement et de l'effet fontaine engendrés par le remplissage de l'empreinte (environ 5 % de l'épaisseur) ;

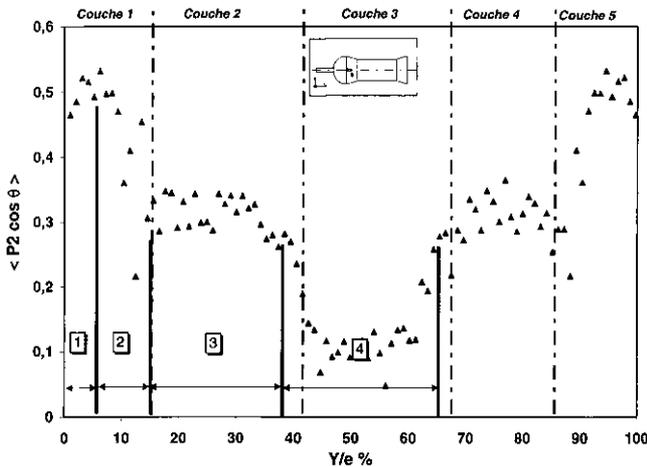


Figure 6. – Profil d'orientations moléculaires dans l'épaisseur à l'entrée de l'empreinte (bande cristalline 998  $\text{cm}^{-1}$ ), pour une température nominale d'outillage de 50°C.

Figure 6. – Molecular orientation of the crystalline phase (near the gate) from infrared measurements, for a 50°C average mold temperature.

- une zone ② où l'orientation décroît rapidement. Ce phénomène est généralement attribué à un effet de trempe de la pression de compactage qui déplace l'isotherme de cristallisation vers le centre de la pièce (augmentation de la température de cristallisation de 47°C pour une variation de 100 MPa), en figeant l'orientation en cours de relaxation après l'écoulement (17) ;
- une zone ③ où l'orientation croît sous l'effet de la pression de maintien (16) ;
- une zone ④ où l'effet de relaxation est prépondérant. L'orientation décroît rapidement pour conduire à un matériau quasi isotrope.

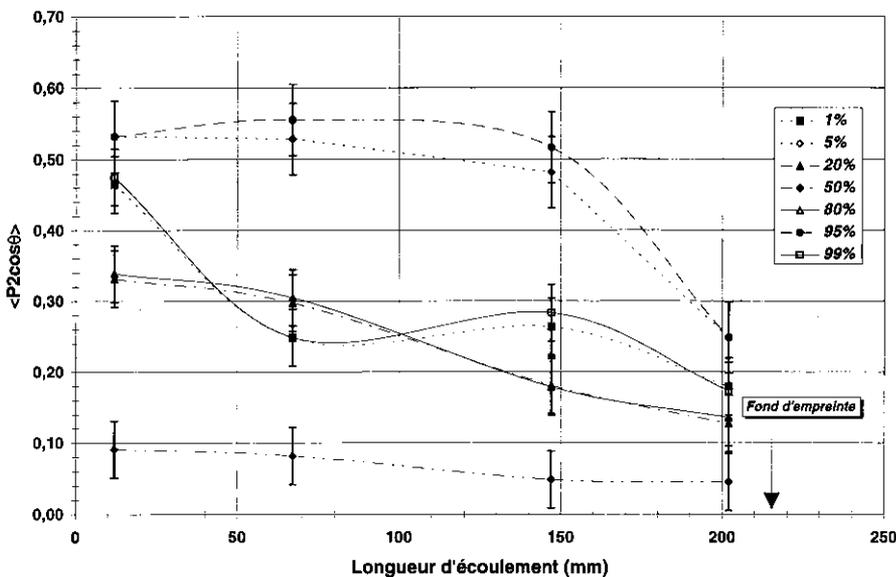


Figure 7. – Orientation moléculaire en fonction de la longueur d'écoulement pour 1, 5, 20, 50, 80, 95 et 99 % de l'épaisseur de la pièce.

Figure 7. – Molecular orientation study versus the flow length for 1, 5, 20, 50, 80, 95 and 99 % in the thickness.

L'évolution de l'orientation moléculaire dans l'axe d'écoulement de la pièce (fig. 7) montre que les orientations de la zone affectée au post-remplissage (zone ③ : 20 et 80 %) diminuent nettement, traduisant ainsi une baisse de rendement dans la transmission de pression dans la pièce. Les orientations de la zone de peau (zone ① : 1 et 99 %) diminuent rapidement pour atteindre un palier à partir du tiers du parcours, qui correspond à une stabilisation du débit de remplissage. L'orientation de la zone sous-peau (zone ② : 5 et 95 %) reste constante ; seule une diminution significative est enregistrée en fin de remplissage où les effets de bords induits par le compactage semblent influencer une réorientation transversale. La zone de cœur présente une orientation quasi constante où le matériau ne montre pas une organisation particulière et est donc pratiquement isotrope.

Une modification de la cinétique de refroidissement de la pièce par une régulation asymétrique de l'outillage à 10°C pour le poinçon et 60°C pour la matrice ne modifie pas, en valeurs absolues, les niveaux d'orientations moléculaires comme le montre la figure 8. On note un déplacement de l'axe de symétrie par rapport au plan moyen de la pièce vers la face chaude de l'empreinte qui est fonction de l'amplitude thermique appliquée entre les parois (15).

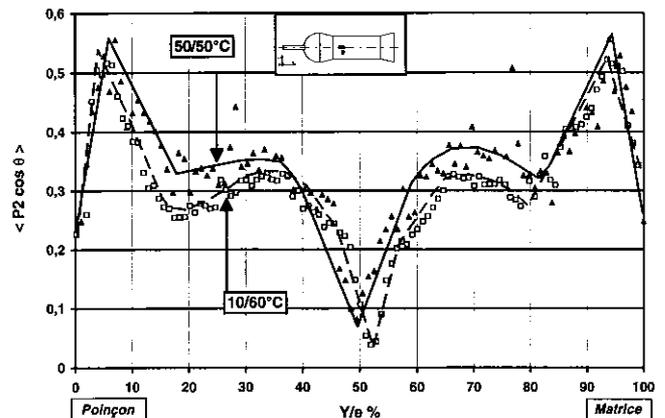


Figure 8. – Influence d'une dissymétrie thermique sur le profil d'orientation. Refroidissement symétrique ( $\blacktriangle$ ), refroidissement asymétrique ( $\square$ ).

Figure 8. – Influence of a thermal dissymetry on orientation profile. Symetric mold cooling ( $\blacktriangle$ ), dissymetric mold cooling ( $\square$ ).

Les observations réalisées en microscopie optique sur une coupe microtome transverse (fig. 9) confirment les résultats obtenus par dichroïsme infrarouge. On observe en effet un déplacement de 2 % de l'axe structural par rapport au plan moyen de la pièce. Cette zone non orientée est matérialisée par une ligne de couleur sombre représentant environ 20 % de l'épaisseur de l'échantillon, ce qui correspond sensiblement à l'amplitude de la décroissance sur la courbe de profil d'orientation de la figure 8. Elle se décompose en deux secteurs : une ligne « noire », déjà décrite par P. Delbarre (26) lors de l'étude de l'orientation de disques injectés, d'environ 8 % de large, où le matériau est quasi isotrope, et un secteur de teinte plus nuancée représentant la chute d'orientation. On note par ailleurs deux bandes claires d'environ 4 à 5 % de large, matérialisant la zone d'orientation maximale que l'on distingue sur les bords de la coupe.

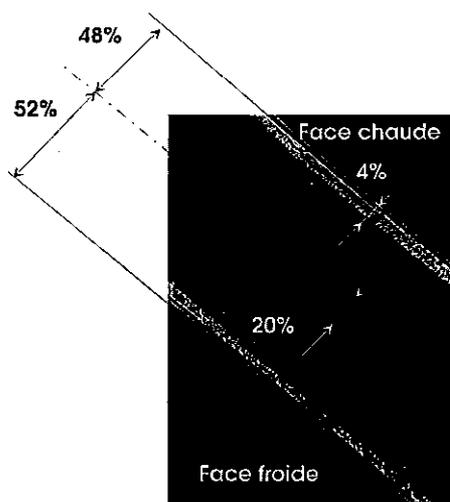


Figure 9. – Orientation moléculaire dans l'épaisseur d'une pièce moulée avec un refroidissement asymétrique. Cliché obtenu par microscopie optique à lumière polarisée sur une coupe microtome de 15 µm.

Figure 9. – Molecular orientation versus thickness of a asymmetric mold cooling part. Polarized light microscopy picture on microtome slice of 15 µm.

### Mesures du champ de contraintes thermiques

Le profil de contraintes thermiques dans l'épaisseur de l'échantillon 2 (cf fig. 2) est présenté sur la figure 10. On observe une compression en peau et une tension à cœur avec des valeurs comprises entre -3 et +2 MPa pour la pièce moulée à 50°C, -8 et +2 MPa pour la pièce obtenue avec un refroidissement asymétrique, ce qui reste en accord avec la littérature (18). On note une dissymétrie entre les deux parois de la pièce avec une contrainte compressive moins intense du côté de la matrice, ce qui indique un refroidissement asymétrique de la pièce quelles que soient les températures de régulation de l'outillage. La mesure des températures d'outillage lors du cycle de fabrication des pièces indique, au point de contrôle du profil, un écart de tempé-

rature entre les parois qui est respectivement de 2 et 26°C selon que la régulation du moule est symétrique ou asymétrique. L'effet de dissymétrie des intensités de contrainte s'accroît avec l'amplitude de l'écart thermique entre les parois.

Le profil parabolique que l'on rencontre généralement dans la littérature ou lors de calculs de simulation n'apparaît pas dans ce cas. En effet, on relève deux pics de contrainte situés à environ 10 et 90 % de l'épaisseur, dont l'origine peut être attribuée à l'organisation structurale du matériau, du fait notamment des orientations moléculaires comme le suggèrent certains auteurs (19). Cette organisation structurale apparaît nettement lors de mesures de dilatation pure obtenues après la relaxation des contraintes (fig. 11). On observe une dilatation thermique minimale localisée sous la peau, représentative d'une organisation structurale prononcée, dans la zone des fortes orientations. La dilatation est d'autant plus faible que le matériau est orienté. On relève une dilatation élevée au centre de l'échantillon, dans la zone où le matériau est isotrope. On note également une dissymétrie de dilatation thermique par rapport au plan moyen de la pièce sur les deux paliers de la courbe.

Par comparaison entre les deux pièces, il apparaît nettement une différence dans l'allure des courbes qui résulte directement de l'état d'orientation locale et de la morphologie du polymère. En effet, si la répartition du taux de cristallinité dans l'épaisseur, obtenue à partir de mesures effectuées en DSC sur des coupes microtomes, ne met pas en évidence de gradient important, du moins dans le cas de la pièce moulée à une température moyenne d'outillage de 50°C, elle indique une différence de 8 à 10 % dans les zones plateaux qui justifie l'écart de dilatation thermique mesuré. Cette écart apparaît également sur les niveaux d'orientation mesurés en dichroïsme IR à 998 cm<sup>-1</sup> qui sont représentés sur la figure 8. Dans les deux cas, l'orientation moléculaire semble être le paramètre prépondérant des propriétés dilatométriques du matériau.

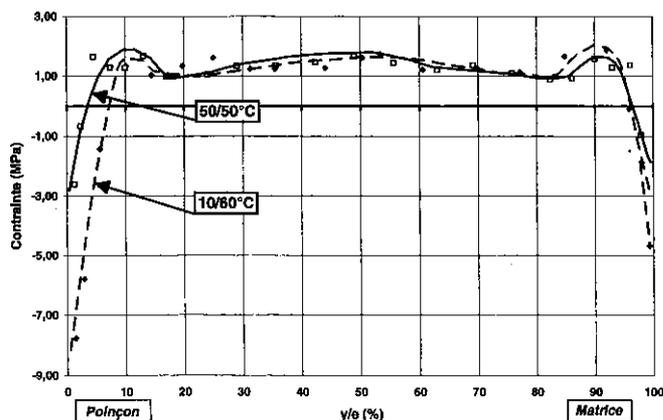


Figure 10. – Profil de contraintes thermiques dans l'épaisseur. Refroidissement symétrique (◆), refroidissement asymétrique (□).

Figure 10. – Thermal stress profile versus thickness. Symetric mold cooling (◆), dissymetric mold cooling (□).

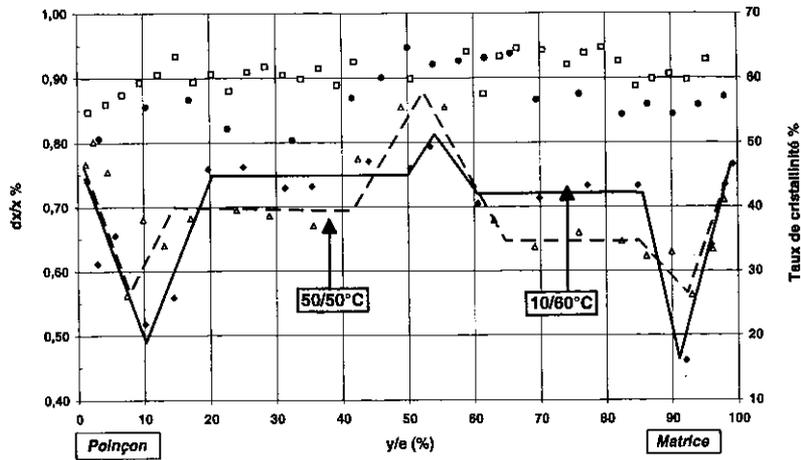


Figure 11. – Profil de dilatation thermique à 80°C dans l'épaisseur : outillage à 50°C ( $\Delta$ ), outillage à 10/60°C ( $\blacklozenge$ ). Profil de cristallinité dans l'épaisseur mesuré en DSC : outillage à 50°C ( $\square$ ), outillage à 10/60°C ( $\bullet$ ).

Figure 11. – Thermal expansion profile at 80°C versus thickness from the second treatment : 50°C mold temperature ( $\Delta$ ), 10/60°C mold temperatures ( $\blacklozenge$ ). Crystallinity profile versus the thickness from DSC measurements : 50°C mold temperature ( $\square$ ), 10/60°C mold temperatures ( $\bullet$ ).

## ■ DISCUSSION

L'étude des profils d'orientations moléculaires et de dilatations thermiques dans l'épaisseur montre que la pièce présente une structure hétérogène assimilable à celle d'un composite multicouche. En sortie de moule, on peut admettre que la déformation de la pièce provient de l'effet couplé des tensions d'ordre thermique et du gradient de structure dans l'épaisseur. D'autre part, si le composite présente une dissymétrie de propriétés locales et/ou dimensionnelle par rapport au plan moyen, il induit une déformation directement liée aux déformations unitaires de chaque couche en rapport avec leurs propriétés intrinsèques. Par conséquent, en appliquant une variation de température à l'ensemble de la structure, celle-ci agira sur les déformations locales des couches, et a fortiori sur la déformation globale de la pièce.

Nous avons montré par nos mesures de dilatation que la dissymétrie de structure par rapport au plan moyen de la pièce existe (fig. 11). On met alors en évidence l'aptitude du multicouche à répondre à une sollicitation en température par une mesure de la flèche. Le dispositif expérimental est présenté sur la figure 12. La pièce réduite à son plan principal de dimensions  $125 \times 51 \times 2 \text{ mm}^3$  est placée sur deux appuis dans une enceinte thermique. La flèche est contrôlée par un capteur de position à transformateur différentiel placé à l'axe de symétrie. La mesure est effectuée en statique à des températures de -20, +40 et +50°C (limite de température au-delà de laquelle la relaxation de contraintes thermiques s'opère).

On s'intéresse d'abord au cas de la pièce moulée à une température moyenne d'outillage de 50°C en valeur nominale. L'expérience montre qu'une modification de la tempé-

rature de référence agit sur la flèche de l'échantillon ; on relève des variations de flèche comprises entre -7 et +10 % par rapport à celle mesurée à 23°C comme l'indique la figure 13. Cette expérience montre que la structure composite intervient pour une part non négligeable dans la déformation.

Les mesures expérimentales peuvent être confirmées par un calcul de déformation en assimilant la pièce à un composite constitué de cinq couches élémentaires aux propriétés définies par leur taux d'orientation moyen (fig. 6), soit :

- 2 couches de peau fortement orientées, de rigidité élevée, représentant chacune environ 10 % de l'épaisseur totale de la pièce ;
- 1 couche de cœur faiblement orientée, de faible rigidité, couvrant 15 à 20 % de l'épaisseur ;
- 2 couches intermédiaires d'orientation moyenne.

Pour mettre en place le calcul, il est nécessaire de connaître les propriétés locales de chaque couche élémentaire, définies par les coefficients de dilatation thermique et les modules d'Young. En d'autres termes, il s'agit de connaître l'évolution de ces grandeurs en fonction de l'orientation moléculaire.

Par superposition de la courbe de dilatation thermique (fig. 6) et de celle de l'orientation moléculaire, on peut établir des corrélations entre le coefficient de dilatation thermique linéaire calculé entre 30 et 80°C et le second moment de la fonction de distribution des orientations  $\langle P2\cos\theta \rangle$  (fig. 14).

Pour quantifier les modules d'Young, on mesure les rigidités locales à partir d'essais de flexion 3 points sur des éprouvettes  $50 \times 15 \times 2 \text{ mm}^3$  prélevées sur le boîtier. On dispose en effet d'échantillons dont le second moment de la fonction de distribution des orientations  $\langle P2\cos\theta \rangle$  couvre une plage de 0,1 à 0,6 selon la position du prélèvement (fig. 7).

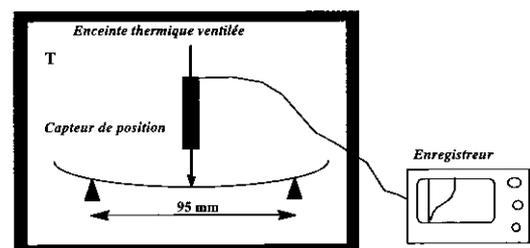


Figure 12. – Dispositif expérimental de mesure de flèche en fonction de la température.

Figure 12. – Experimental apparatus for deflection measurements versus temperature.

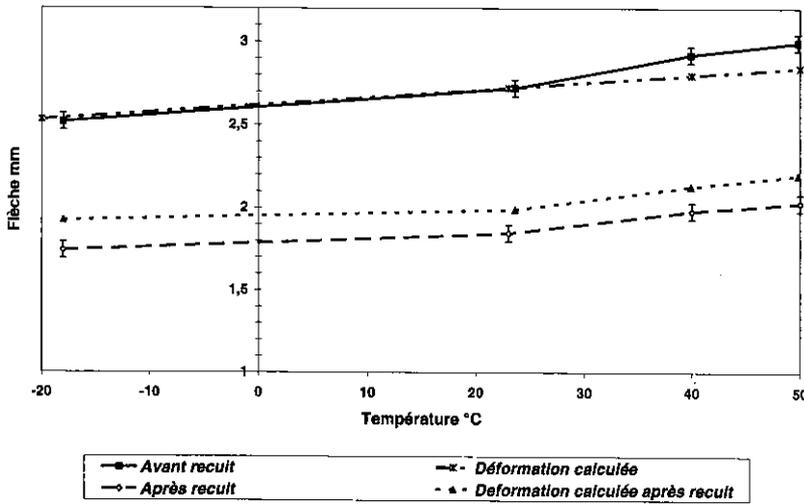


Figure 13. – Evolution de la flèche en fonction de la température. Cas d'une pièce moulée à une température moyenne d'outillage de 50°C.

Figure 13. – Evolution of deflection versus temperature : symmetric mold cooling at 50°C.

La couche de cœur orientée à 0,1 est facilement caractérisée en prélevant un échantillon en fond d'empreinte puis- qu'elle couvre près de 80 % de l'épaisseur totale. Par polissage des couches de peau, on accède directement aux caractéristiques mécaniques de la couche d'orientation 0,1, soit un module d'Young calculé en flexion de 1390 MPa. Pour la couche d'orientation 0,3, on s'intéresse à des configurations tri-couche par polissage des couches de peau. Le module global tiré des mesures de flexion permet d'accéder au module de chaque couche grâce à une méthode de calcul utilisée pour des matériaux « sandwich ». Enfin, pour les couches de peau d'orientation 0,5 et 0,6, on se sert des résultats obtenus précédemment et du module global calculé à partir des essais de flexion sur des échantillons non polis. La figure 14 montre l'évolution du module d'Young calculé en flexion en fonction de  $\langle P2 \cos \theta \rangle$ . Les valeurs cor- rèlent tout à fait des résultats obtenus sur des films mono-orientés en polypropylène (20).

Le calcul s'effectue en posant les hypo- thèses suivantes :

- 1) on considère que le matériau a un com- portement élastique ;
- 2) on admet que les modules et les coeffi- cients de dilatation thermique linéaire locaux sont constants dans la plage de température du calcul ;
- 3) on suppose que chaque couche est constituée d'un matériau homogène ;
- 4) on admet que l'état initial correspond à l'état de déformation mesuré à 23°C, soit une flèche de 2,72 mm.

La rigidité axiale moyenne du multicouche est définie par la somme des rigidités de chacun des éléments le constituant :

$$\bar{A}E = \sum_{i=1}^n A_i E_i \quad [2]$$

avec E : module d'Young et A : la section transversale.

Le changement de dimension du multi- couche lors d'une variation de température est relié au coefficient de dilatation ther- mique linéaire  $\alpha$  par la relation :

$$\varepsilon^T = \alpha \cdot \Delta T \quad [3]$$

La déformation résiduelle  $\varepsilon^R$  est produite par la déformation globale  $\varepsilon$  résultant des excès de déformations thermiques des couches individuelles  $\varepsilon^T$ . On a donc :

$$\varepsilon_i^R = \varepsilon - \varepsilon_i^T \quad [4]$$

La contrainte correspondante est ensuite calculée par la relation :

$$\sigma_i^R = E_i \varepsilon_i^R \quad [5]$$

Le calcul est réalisé pour chaque couche ; on peut alors en déduire le moment total :

$$M_T = \sum_{-y}^{+y} \sigma_i^R \cdot w \cdot \delta y \cdot y_i \quad [6]$$

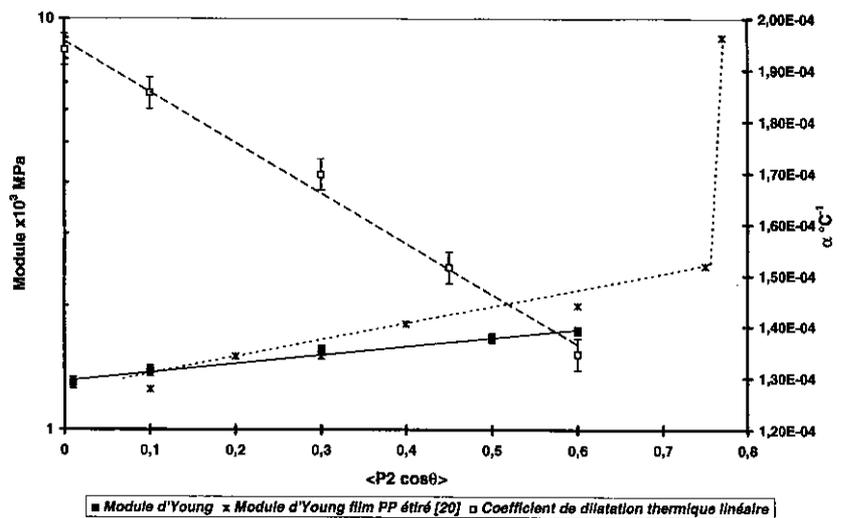


Figure 14. – Module d'Young et coefficient de dilatation thermique linéaire mesurés dans la direction de l'orientation en fonction de l'orientation moléculaire pour le polypropylène 3050MN1 (--x-- : résultats obtenus sur film PP étiré, d'après (20)) .

Figure 14. – Evolution of Young's modulus and linear thermal expansion coefficient measured in orientation direction versus molecular orientation for the 3050MN1 PP (--x-- : results from a stretched PP according to (20)).

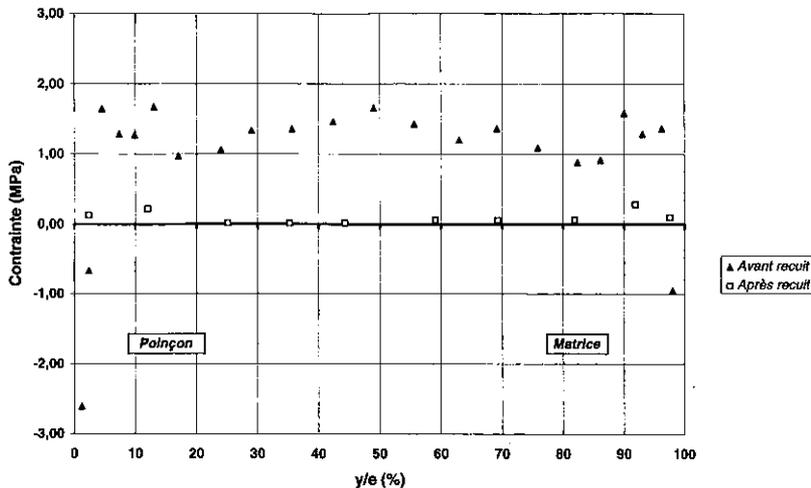


Figure 15. – Profil de contraintes dans l'épaisseur d'une pièce moulée à une température moyenne d'outillage de 50°C. Influence d'un recuit à 100°C.

Figure 15. – Thermal stress profile vs. thickness. Influence of a thermal treatment at 100°C.

Le rayon de courbure  $R$  et la flèche  $f$  sont ensuite calculés à partir des relations suivantes :

$$R = \frac{\bar{E}I_x}{M_T} = \frac{\bar{E}wh^3}{12M_T} \quad [7]$$

et

$$f = R \left[ 1 - \cos\left(\frac{L}{2R}\right) \right] \quad [8]$$

où  $h$  est l'épaisseur de la plaque,  $w$  la largeur de la plaque,  $L$  la longueur de la plaque,  $I_x$  le moment d'inertie et  $\bar{E}$  le module d'Young moyen.

Les données du calcul de la flèche sont présentées dans le tableau I.

Le calcul montre une bonne corrélation avec les résultats expérimentaux (fig. 13) ; on note néanmoins un décalage sur les valeurs de flèche calculées aux températures de 40 et 50°C, imputable à la seconde hypothèse de calcul.

Pour mettre en évidence l'effet couplé des contraintes thermiques et des contraintes induites par la structure multicouche, on réalise un traitement thermique de la pièce à une température de 100°C pendant 5 h pour relaxer l'ensemble des contraintes thermiques. Cette température de recuit correspond à la température limite au-delà de laquelle il s'amorce une relaxation des orientations moléculaires et une modification de la morphologie cristalline (21).

On vérifie que les niveaux d'orientation ne sont pas affectés par le traitement thermique, que le niveau de contraintes thermiques reste faible dans l'échantillon, voire négligeable, par comparaison

au profil initial après le recuit (fig. 15), et enfin que le profil de dilatation thermique du matériau n'a subi aucune modification majeure.

La pièce recuite est placée dans le dispositif expérimental décrit par la figure 12 afin de mesurer la flèche en fonction de la température à -20, +40 et +50°C. On remarque que le traitement thermique a pour effet de diminuer la valeur de la flèche initiale de l'ordre de 34 % (fig. 13), et que la structure multicouche du polymère réagit toujours à une variation de température. On note également une évolution de la flèche semblable à celle enregistrée à partir de l'échantillon non recuit.

On suppose que le moment total responsable de l'état de déformation initial peut être interprété comme la somme algébrique du moment induit par la répartition dissymétrique des contraintes thermiques dans l'épaisseur de la pièce et de celui provoqué par le gradient de structure, occasionné en particulier par les orientations moléculaires, lui-même dissymétrique par rapport au plan moyen de la pièce, soit :

$$M_T = M_S + M_{\sigma_r} \quad [9]$$

avec  $M_T$  moment total,  $M_S$  moment dû à l'effet de structure seule et  $M_{\sigma_r}$  moment dû aux contraintes thermiques seules. On connaît la valeur de la flèche avant et après le recuit ; on accède alors à  $M_T$  et à  $M_S$  en utilisant les relations [8] et [7]. A partir de ces données, on déduit le moment attribué aux contraintes thermiques seules  $M_{\sigma_r}$  (0,017 N.m).

La démarche d'analyse est appliquée à la pièce moulée avec un refroidissement asymétrique de 10/60°C où l'on a mis en évidence une hétérogénéité de structure et une répartition de contraintes internes fondamentalement différentes du cas précédent (fig. 8, 10 et 11). Le composite multicouche est alors défini par les propriétés données au tableau II.

TABLEAU I. – Données du calcul de flèche du multicouche. Cas d'une pièce moulée à une température moyenne d'outillage de 50°C.

TABLE I. – Data for calculation of multilayer composite. Uniform average mold temperature of 50°C case.

Couche	Module (MPa) à 23°C	Coefficient de dilatation thermique (K <sup>-1</sup> )	Position de l'axe moyen (m)	Section (m <sup>2</sup> )
1	1730	1,120E-4	- 0,883E-3	1,585E-5
2	1557	1,400E-4	- 0,447E-3	2,859E-5
3	1350	1,740E-4	+ 0,072E-3	2,439E-5
4	1600	1,300E-4	+ 0,519E-3	2,120E-5
5	1730	1,120E-4	+ 0,883E-3	1,585E-5

## pièces polypropylène

TABELAU II. – Définition du multicouche. Cas d'une pièce moulée avec un refroidissement asymétrique à 10/60°C (valeurs nominales).

TABLE II. – Data for calculation of multilayer composite. Asymmetric average mold temperatures of 10/60°C (nominal temperatures) case.

Couche	Module (MPa) à 23°C	Coefficient de dilatation thermique (K <sup>-1</sup> )	Position (m)	Section (m <sup>2</sup> )
1	1660	1,040E-4	- 8,38E-4	1,330E-5
2	1557	1,500E-4	- 3,25E-4	3,894E-5
3	1350	1,640E-4	+ 1,05E-4	1,284E-5
4	1557	1,460E-4	+ 5,08E-4	2,829E-5
5	1660	9,200E-5	+ 9,16E-4	1,330E-5

Les hypothèses sont identiques à celles posées pour l'analyse précédente, à savoir :

- que l'état initial correspond à l'état de déformation à 23°C avec une flèche de 3,82 mm ;
- que les modules et coefficients de dilatation thermique linéaire sont constants dans la plage de températures considérées (-20 à 50°C) ;
- que la pièce est réduite au plan principal de dimensions 125 × 51 × 2 mm<sup>3</sup>.

La flèche est enregistrée en fonction de la température, conformément au dispositif de mesure présenté sur la figure 12, afin de tester la réponse du multicouche à une modification de la température de référence. Les résultats expérimentaux sont ensuite validés par un calcul à l'aide du système d'équations [2] à [8] pour la représentation de la courbure ou de la flèche. Comme dans le cas du boîtier moulé avec une température moyenne de l'outillage à 50°C, les résultats montrent une variation de l'état de déformation (flèche) avec la température ; il existe également une bonne corrélation entre le calcul multicouche et les mesures expérimentales de flèche quelle que soit la température appliquée (fig. 16).

Pour séparer la part de déformation attribuée à l'hétérogénéité structurale et celle induite par la répartition des contraintes thermiques, la pièce est placée en traitement thermique à 100°C pendant 5 h. La flèche résultant de ce recuit montre une diminution significative par rapport à l'état initial non recuit (fig. 16). L'influence des contraintes thermiques sur la déformation de la pièce est déduite des mesures

de flèche obtenues après le recuit. On quantifie le moment attribué aux contraintes thermiques  $M_{cr}$  par différence avec le moment calculé à l'état initial (pièce non recuite à 23°C), soit un moment de 0,0257 N.m.

## ■ CONCLUSION

L'étude de la répartition des orientations moléculaires dans un écoulement unidirectionnel a révélé l'anisotropie et l'hétérogénéité structurales de la pièce.

A partir des mesures locales d'orientation par dichroïsme infrarouge et de contraintes internes liées au refroidissement de la pièce effectuées par dilatométrie par analyse d'image, on a établi des corrélations entre les taux d'orientation et les rigidités locales d'une part, et les coefficients de dilatation thermique linéaire d'autre part. Les données intégrées dans un calcul de déformation d'une pièce constituée d'un matériau composite multicouche défini par le profil dilatométrique dans l'épaisseur ont mis en évidence le couplage des contraintes de refroidissement et celles induites par le gradient de structure (orientations, cristallinité). Les calculs corroborent les mesures de déformation réalisées en température, où les effets ont été séparés par un traitement thermique de la pièce pour supprimer les contraintes de refroidissement. La déformation globale de la pièce a donc été exprimée comme le résultat de la superposition des effets produits par les contraintes thermiques dont la dissymétrie induit une courbure, et des effets d'un gradient de structure également dissymétrique, provoqué par les orientations moléculaires et la cristallinité du polymère, lui-même responsable d'une déformation. On a ainsi déterminé un couplage des contraintes dues au refroidissement hétéro-

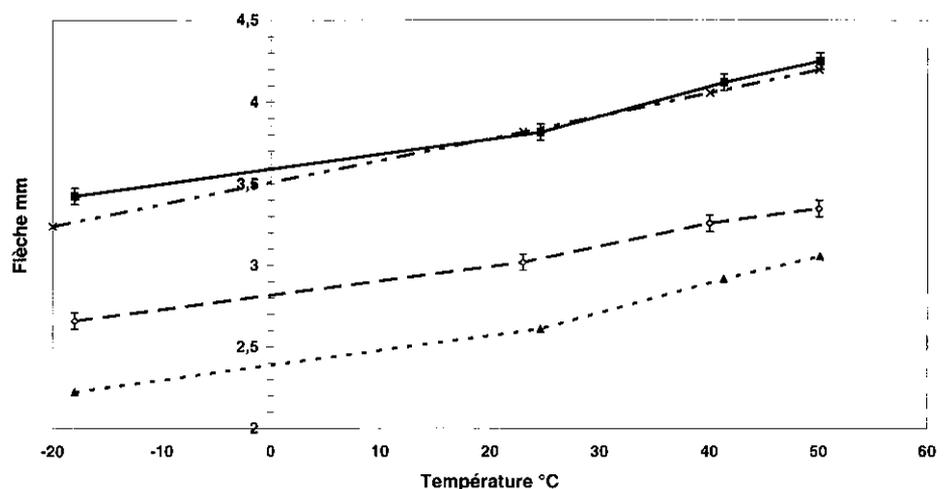


Figure 16. – Evolution de la flèche en fonction de la température. Cas d'une pièce moulée avec un refroidissement asymétrique à 10/60°C (valeurs nominales).

Figure 16. – Evolution of deflection versus temperature. Asymmetric mold cooling at 10/60°C (nominal temperature values).

gène avec l'organisation structurale de la pièce induite par le procédé (remplissage, compactage et maintien) pour les orientations moléculaires et les vitesses de refroidissement pour la cristallinité. On peut enfin ajouter que dans chaque cas étudié, le poids relatif du gradient de structure représente près des 2/3 de la déformation globale des pièces, ce qui confirme l'intérêt d'intégrer la notion d'hétérogénéité pour prédire avec précision les déformations, données non prises en compte actuellement dans les codes de calcul commercialisés.

## Remerciements

Les auteurs remercient la Direction des Recherches de RENAULT pour son support technique et financier.

## bibliographie

- (1) ISAYEV (A.I.), CROUTHAMEL (D.L.). – **Polym. Plastic Techn. Eng.**, 22 (1984), p. 2.
- (2) WILLEY (S.J.), ULMER (A.S.). – ANTEC (1986).
- (3) STRUIK (L.C.E.). – **Polym. Eng. & Sci.**, 18 (1978), p. 10.
- (4) ROSE (W.). – **Nature**, 191 (July 1961), p. 15.
- (5) TADMOR (Z.). – **J. Appl. Polym. Sci.**, 18 (1974).
- (6) GOGOS (G.), HUANG (C.F.), SCHMIDT (L.R.). – **Polym. Eng. & Sci.**, 26 (1986), p. 20.
- (7) PESCE (J.J.). – Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg (1993).
- (8) PÔTSCH (G.), MICHAELI (W.). – ANTEC (1990).
- (9) DENIZART (O.). – Thèse de doctorat, ENS Mines de Paris (1990).
- (10) AGGARWALA (B.D.), SAIBEL (E.). – **Phys. and Chem. of Glasses**, 2 (1961), p. 5.
- (11) TITOMANLIO (G.), DRUCATO (V.), KAMAL (M.R.). – **Int. Polym. Proc.**, 1 (1987), p. 2.
- (12) JANSEN (K.M.B.). – **Int. Polym. Proc.**, IX (1994), p. 1.
- (13) DEVOS (P.), LAURENT (F.), PABIOT (J.), RYCKEBUSCH (M.). – **Polym. Proc. Society** (March 24-27, 1992).
- (14) MAVRIDIS (H.), HRYMAK (A.N.), VLACHOPOULOS (J.). – **Polym. Eng. & Sci.**, 26, (1986), p. 7.
- (15) DELBARRE (P.). – Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois (1991).
- (16) MENGES (G.), WÜBKEN (C.). – IKV com. (1972).
- (17) TROTIGNON (J.P.). – **J. of Applied Polymer Sci.**, 34 (1987).
- (18) THOMPSON (M.), WHITE (J.R.). – **Polym. Eng. & Sci.**, 24 (1984), p. 4.
- (19) IACOPI (A.V.), WHITE (J.R.). – **J. Appl. Polym. Sci.**, 33 (1987).
- (20) BOTTIN (M.F.). – Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard, Lyon I (1979).
- (21) LAFRANCHE (E.). – Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois (1996).

# Effect of Thermal Dissymmetries on the Morphology and Internal Stresses of Injection-Molded Polypropylene Parts: Influence on Deformation

E. LAFRANCHE and J. PABIOT

*Département des Polymères et Composites  
Ecoles des Mines de Douai  
941 rue Charles Bourseul  
B.P 838 - 59508 Douai cedex, France*

Local orientation measurements made by Infrared Dichroism and thermal stress measurements by Dilatometry by Analysis of Image (DAI) have made it possible to quantify the relationship between structure and the thickness of the injected plastic parts. These techniques were used to evaluate the morphology of injected parts produced with different conditions of cooling: symmetric at 50°C and dissymmetric at 10/60°C. Both the local stiffness properties and thermal expansion have then been established. The part deformation determined at different temperatures has allowed the separation of deformation induced by thermal stresses and that attributed to the gradient of molecular orientation and crystallinity through the thickness of the part. A calculation of plastic part deformation composed of elementary layers whose Young's modulus and coefficients of thermal expansion values have been previously evaluated has enabled us to corroborate the model with the experimental results.

## INTRODUCTION

The dimensional accuracy of an injected plastic part is directly linked to the structural homogeneity of the material. It is strongly influenced by shrinkages and residual stresses induced by the injection process. These stresses can be attributed to two main sources as described by Isayev *et al.* (1). The first stresses are due to flow stresses arising from the filling stage of the mold, but also from the packing and post-filling stages (2) that produce the shear and normal stresses associated with elongational stresses. They increase the molecular orientation giving place to an increase of the entropy as indicated by Struik (3). They have a low amplitude and they do not directly participate in the deformation of the plastic part, but they induce local anisotropies of the material properties such as Young's modulus or thermal expansion that favor the load imbalance when shrinking. Their generation mechanism has been described by the Fountain flow (4, 5), which is easily shown by the incorporation of markers in the melt (6). The molecular orientation depends on the normal stress differences, and it can be simulated by a Maxwellian-type model in stationary regime (7). The second stresses are due to thermal stresses that appear during the cooling of the successive polymer layers due to the fact of incomplete

thermal retractions (8). They are influenced by a great number of parameters linked to the injection process and they depend on the polymer's elastic properties. Their variation versus the thickness is generally of parabolic shape with a compressive stress at the surface and a tensile stress at the center (9). They are often greater in magnitude than the flow stresses on which they superimpose with values included between 1 and 10 MPa. The calculation models used are derived from the ones employed in inorganic glass manufacturing (10). Thermoelastic laws have been commonly used by the authors (11, 12).

The results of this study focus on establishing the relationships between the deformation of injection molded plastic parts and internal stresses. The impact of an asymmetric mold cooling condition on the structure through the thickness of the part has been evaluated.

## EXPERIMENTAL STUDY

### General Procedure

The injected molded plastic part evaluated is a 2 mm thick box with a U shape. It is fed by a film type gate as shown in Fig. 1. The material used in the study was an isotactic polypropylene homopolymer having a melt flow rate of 5 g/10min. The injection molding

machine has a 2000 kN clamping force. The cavity was equipped with a 6157BA Kistler melt pressure sensor in the range of 0–2000 bar that was used to control the post-filling stage. The principle of this process control is based on the imposition of polymer pressure control in place of a hydraulic pressure control, as in most machines, by a closed loop control that acts directly from a melt pressure information inside the cavity during the post-filling stage (13). In that case, the pressure in the cavity is kept constant until the crystallization occurs.

The molding parameters are as follows:

Injection speed: 20 mm/sec (the volumetric rate is about 23 cm<sup>3</sup>/sec)

Post-filling time: 10 seconds

Average mold temperature for the symmetric cooling case: 50°C

Mold temperatures for the asymmetric cooling case:

10°C for the core and 60°C for the the cavity

Average melt temperature: 230°C

Cooling time: 5 seconds

Total cycle time: 35 seconds

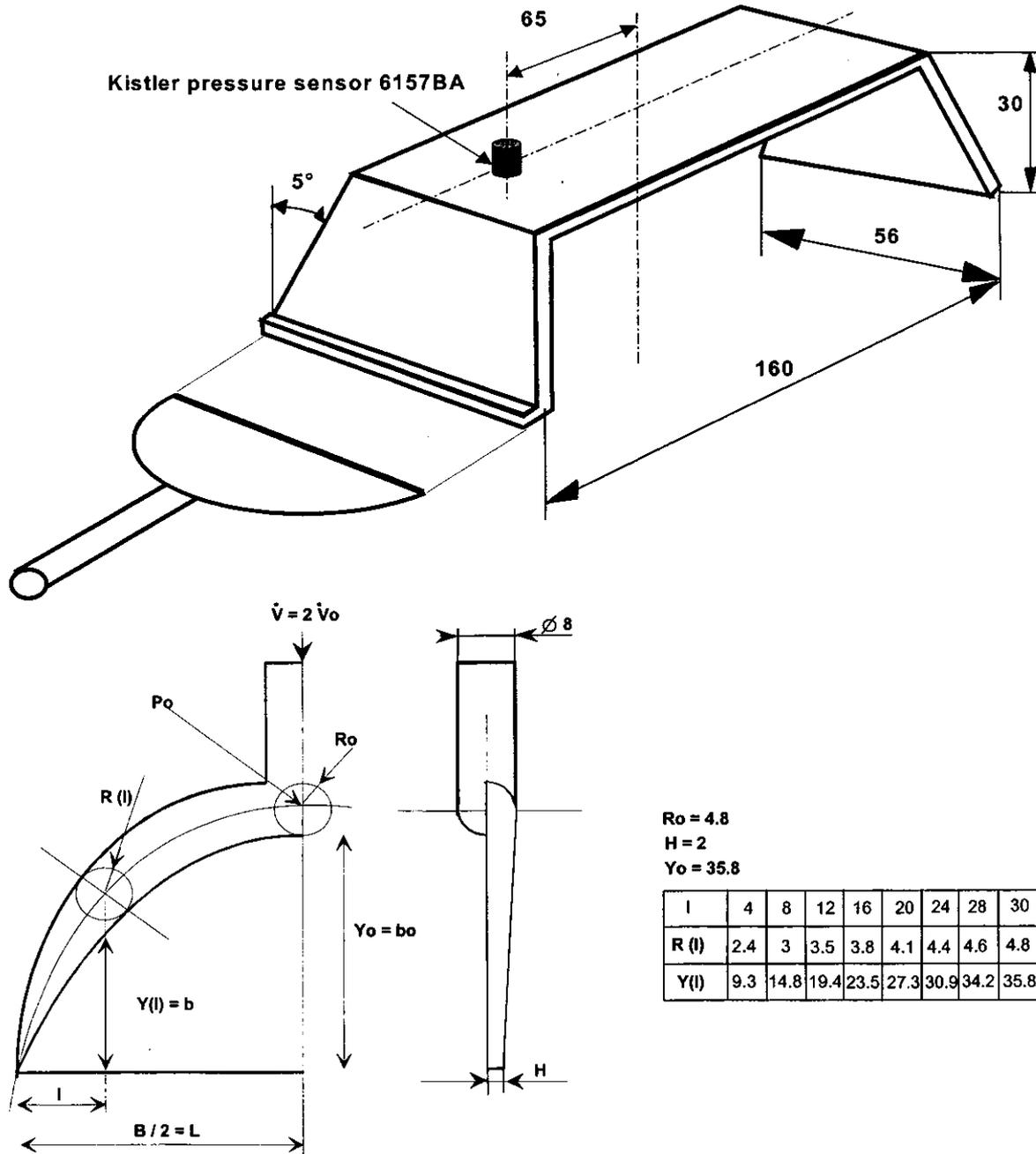


Fig. 1. Schematic representation of plastic part and film type gate geometry.

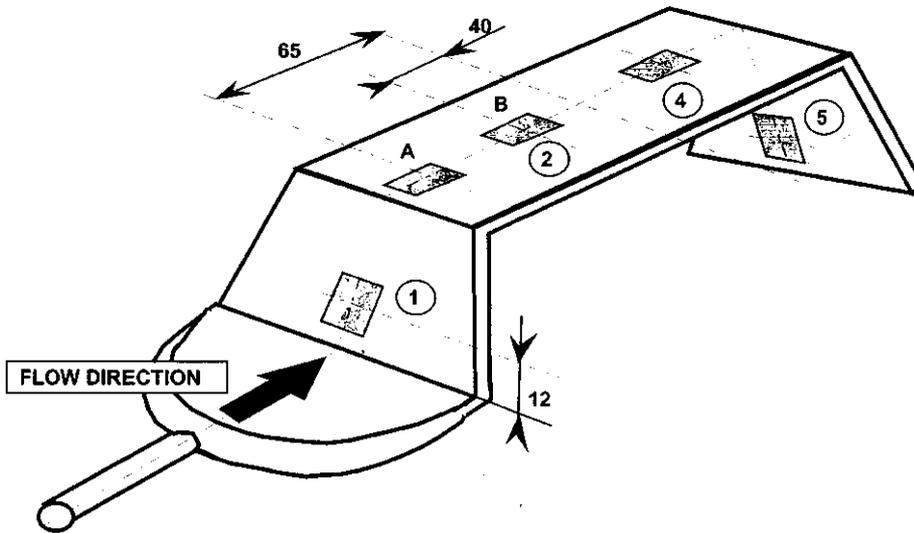


Fig. 2. Sample localizations for IR dichroism measurements (1,2,4,5) and for Dilatometric Analysis of Image analysis (A,B).

**Molecular Orientation Measurement**

Molecular orientation was determined by the Infrared Dichroism method on microtome slices ( $10\text{ mm} \times 6\text{ mm} \times 20\text{ }\mu\text{m}$ ) cut through thickness from samples as shown in Fig. 2. The microtomed slice was placed between the IR beam and the polarizer. The electric vector of the polarizer is then aligned either parallel or perpendicular to the stretch axis that is assumed as the flow direction, and the measure absorption spectrum. Then, the electric vector is rotated  $90^\circ$  and a second spectrum is measured. The ratio of  $A_{//}/A_{\perp}$  is calculated to give the Dichroisme for any absorption band.

This measurement leads to the second moment of the global orientation function (22, 23), which allows separate orientation for both crystalline and amorphous phases of polymer. The absorption bands being those generally used for the polypropylene (14), at  $973\text{ cm}^{-1}$  for the pure amorphous phase and  $998\text{ cm}^{-1}$  for the pure crystalline phase. The absorption of IR radiation for a chemical group in chain depends on the angle  $\alpha$  between the transition moment with chain axis, and on the angle  $\theta$  between the chain axis and orientation direction as shown in Fig. 3.

The second order moment of the orientation function  $\langle P_2 \cos \theta \rangle$  is linked to  $\alpha$  and  $\theta$  by (23):

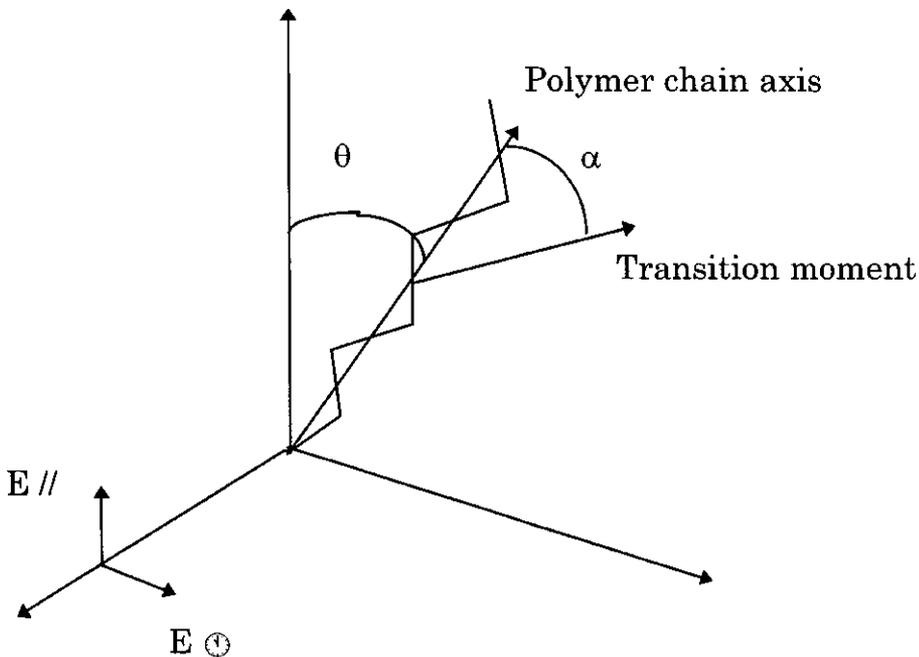


Fig. 3. Definition of  $\alpha$  and  $\theta$  angles (23).

$$\langle P2\cos\theta \rangle = \frac{3(\cos^2\theta) - 1}{2} \quad (1)$$

The orientation function varies from  $-0.5$  (perfect perpendicular orientation) to  $1$  (perfect parallel orientation). FTIR spectra were obtained from a Perking Elmer 1720-X IR Fourier Transform Spectrometer. The microtome slices are fixed on a sample holder with a polarizer. The absorbance measurements are taken for each IR absorption band in a parallel and a perpendicular polarization with the flow direction. In this study, only the crystalline absorption band was inspected.

### Thermal Stress Measurement

A thermal expansion measurement method on microtome slices of  $2 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm} \times 20 \text{ }\mu\text{m}$ , developed by Delbarre (15), was used. The microtome slices were peeled off from samples of  $10 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$  cut along the flow axis as shown in Fig. 2. The slice is placed between two coverglasses on a heating platinum under an optical microscope in transmission as shown in Fig. 4. A TTL camera transmits the image to an image analyst of VISILOG type. The processing is obtained on images of  $512 \times 512$  pixels size. The sensitivity is about 1 pixel, giving a precision of 0.02% on the strain calculation. The heating rate is  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

The slice's thermal expansion is recorded versus temperature for two successive thermal treatments between  $30^\circ\text{C}$  and  $100^\circ\text{C}$ . The shrinkage due to stress relaxation in the sample has been noticed between the first and second treatment as shown in Fig. 5. The strain  $\varepsilon$  achieved from the two treatments, after

relaxation, makes it possible to access to the stress  $\sigma$  by an elastic law:

$$\sigma = \frac{E}{1 - \nu} \cdot \varepsilon \quad (2)$$

where  $E$  is Young's modulus,  $\nu$  Poisson ratio. We consider a homogeneous material, and states of stresses depend only on the temperature gradient through the thickness of the part.

### EXPERIMENTAL RESULTS

The deformation of plastic parts was obtained by a 3D measurement machine with a microprobe of 3 mm spherical head. The evaluation of the deformation was calculated from the position of each measure point in relation to the least error square plane. This numerical treatment of the flatness defect can be compared to the maximal deflexion of the plane. The analysis gives information on the part shape defect from the least error square plane inclination with regard to the 3-axis Cartesian reference as shown in Fig. 6.

The thermal difference imposed between the two sides of the cavity increases the flatness defect of the part as shown in Fig. 7. Besides, we can notice a flatness defect for a symmetric cooling mold regulation of  $50/50^\circ\text{C}$  (setting values). The same behavior has been reported by Denisart (26) on many polymers. In his analysis, he distinguishes two means of deformation, the first related to the action of shrinkages and the second related to the effect of the unbalance of thermal stresses from an asymmetric cooling in the mold (15, 25). The warpage of the parts is small since it is in the order of  $10^{-3} \text{ mm}$  as shown in Fig. 8.

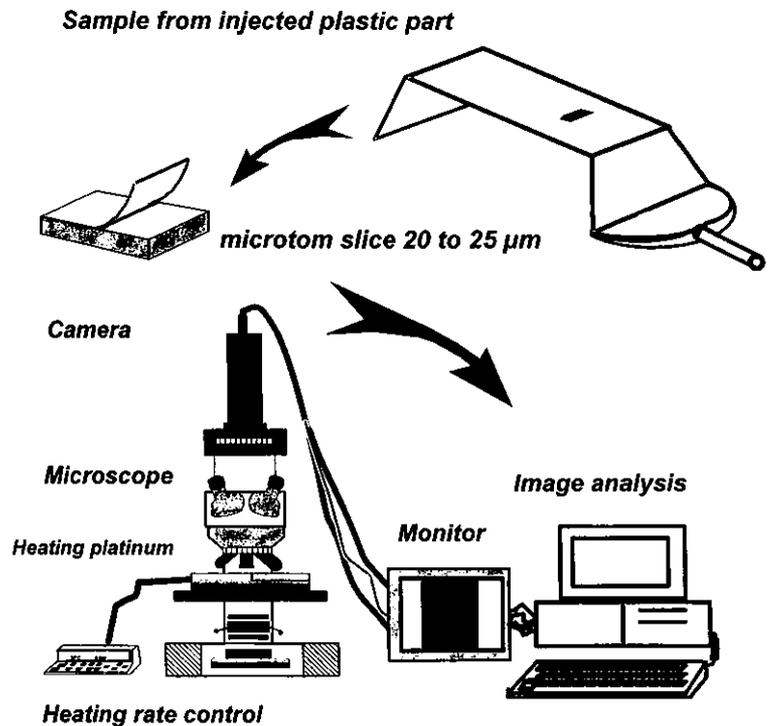


Fig. 4. Measurement apparatus of thermal stresses by Dilatometric Analysis of Image (DAI).

Fig. 5. Principle of strain measurement due to thermal stresses.

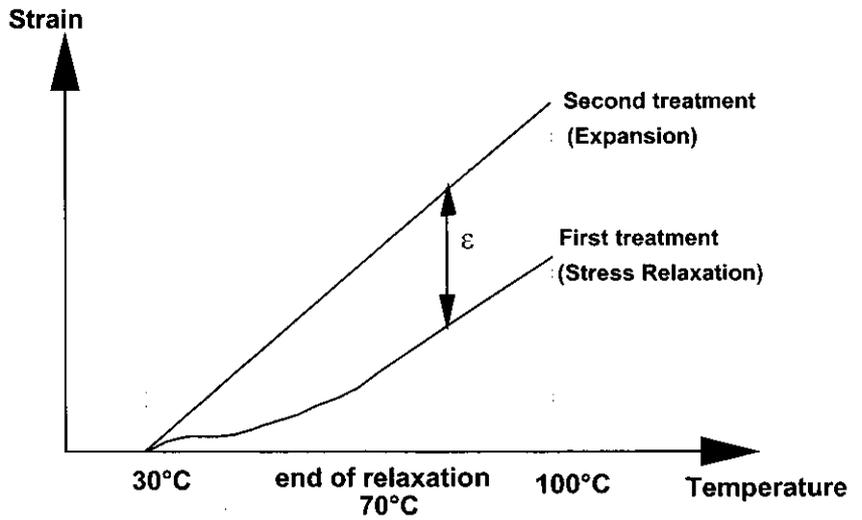
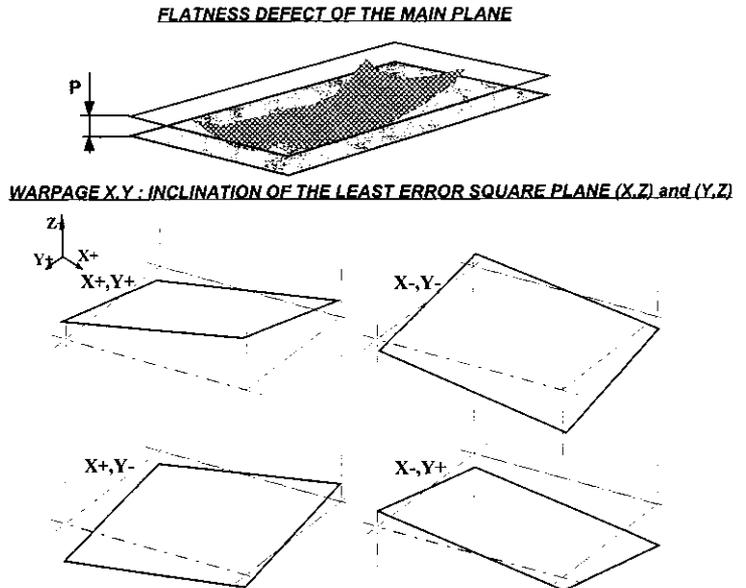


Fig. 6. Shape characterization of plastic parts.



**Measurement of the Orientation Field**

The orientation profile from the measurements through the thickness is similar to that found by many authors. It has four zones as shown in Fig. 9:

- A first zone ❶ where orientation increases due to shear stresses and Fountain flow effects from the filling stage of the cavity (about 5% of the thickness).
- A second ❷ zone where orientation decreases rapidly. This phenomenon is generally attributed to a quenched effect of packing pressure that displaces the crystallization isotherm to the center of the part (increase in crystallization temperature of 47°C for a variation of 100 MPa), by freezing the orientation during relaxation after the flow (17).

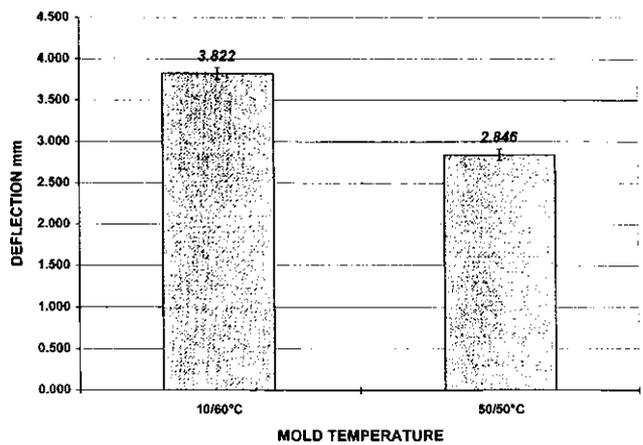


Fig. 7. Effect of mold temperature on flatness defect.

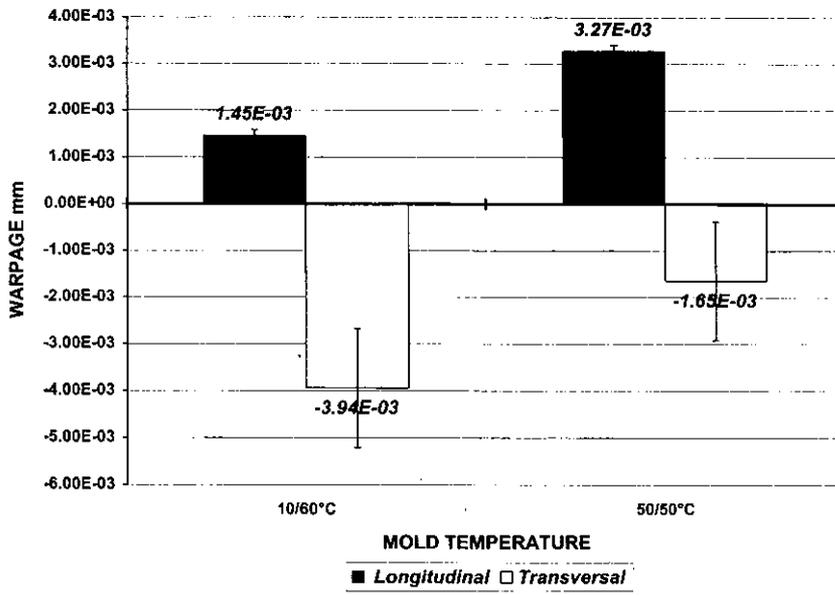


Fig. 8. Effect of mold temperature on warpage.

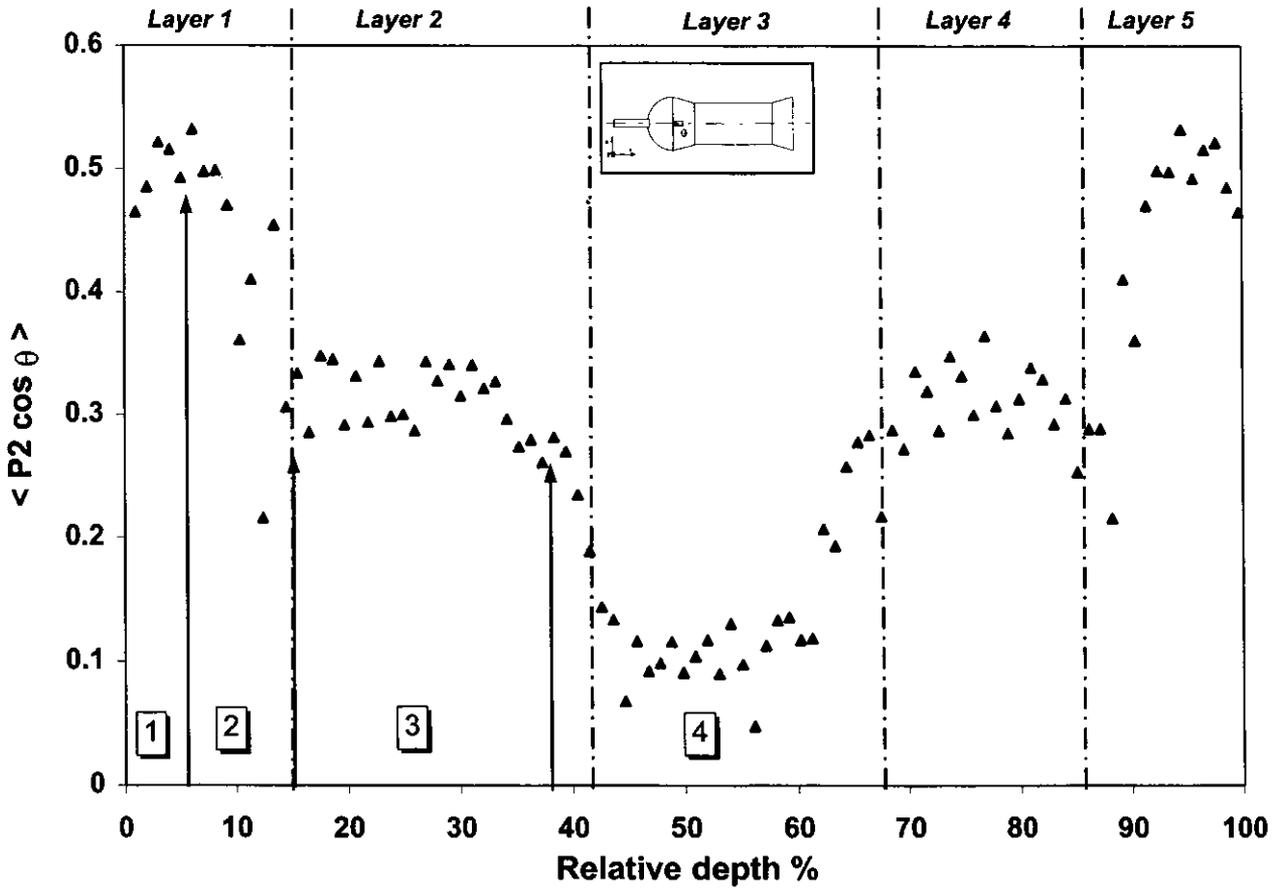


Fig. 9. Molecular orientation of the crystalline phase (near the gate) from infrared measurements.

- A third zone ③ where orientation increases due to the post-filling pressure (16).
- A fourth zone ④ where relaxation is preponderant, the orientation decreases rapidly to give an isotropic polymer (25).

The evolution of molecular orientation following the flow axis (Fig. 10) shows that orientations of post-filling zone (zone 3: 20% and 80%) decrease clearly, meaning an efficiency decrease for the pressure transmission inside the part. The skin orientations (zone 1: 1% and 99%) decrease rapidly to reach a landing from a third of the filling course, which corresponds to a stabilization of flow rate. The under-skin zone (zone 2: 5% and 95%) remains the same; we notice only a decrease at the end of filling where the edge effects induced by packing seem to influence a transversal orientation. The core zone presents a quasi constant orientation where the polymer does not show a particular organization.

A dissymmetric regulation of the two cavity sides does not really change the orientation levels. A shifting of the symmetric axis to the hot side can be noticed in Fig. 11; its amplitude depends on the temperature difference between the two walls (15).

The observations made by optical microscopy in polarized light on transversal microtomed slice confirm the IR measures as shown by Fig. 12. A structural

axis shifting of 2% from the average plane of the part is noticed. This unoriented zone is shown by a dark line which is 20% thick and corresponds to the decrease amplitude of the orientation curve. Two clear lines of 4% to 5% thick near the border describe the most highly oriented zones.

**Measurement of the Thermal Stress Field**

The temperature reference for stress calculation was fixed at 80°C. Young's modulus at this temperature is equal to 350 MPa, and Poisson ratio (15) was fixed at 0.33.

The stress thermal profile of the sample A (ref Fig. 2) shows compressive stresses in the skin and extensive stresses in the core with values evolving between -3 MPa and +2 MPa for the symmetric 50°C molded part and between -8 MPa and +2 MPa for the asymmetric cooling conditions as shown in Fig. 13, which published evidence confirms (18). A stress dissymmetry between the two walls was observed with a lower compressive stress on the cavity side that leads to a dissymmetry in cooling whatever the cooling conditions of the part. A direct measure of the real temperatures by thermocouples being even with the tow cavity walls confirms an effective temperature difference of 2°C and 26°C depending on whether the mold had a symmetric or dissymmetric cooling condition. The difference in stress intensity increases with the

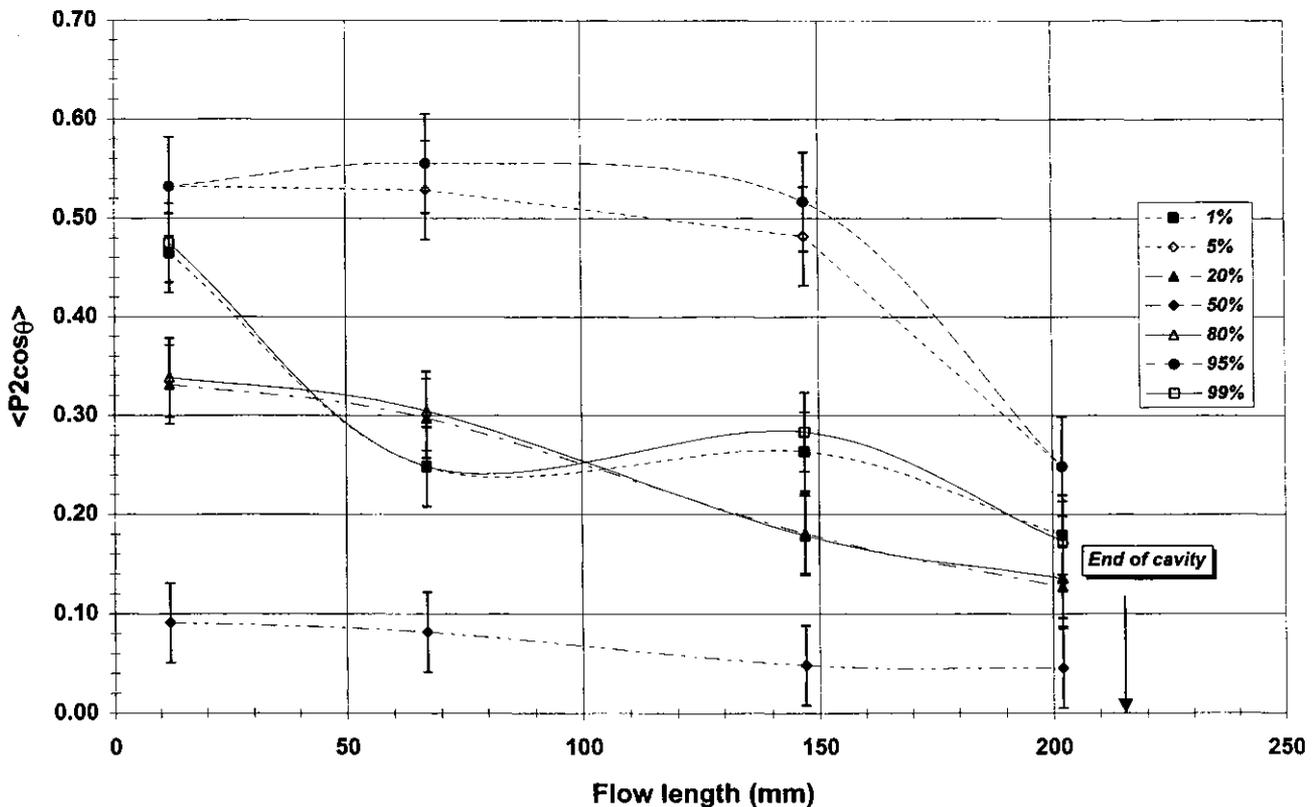


Fig. 10. Molecular orientation study versus the flow length for 1%, 5%, 20%, 50%, 80%, 95% and 99% in the thickness.

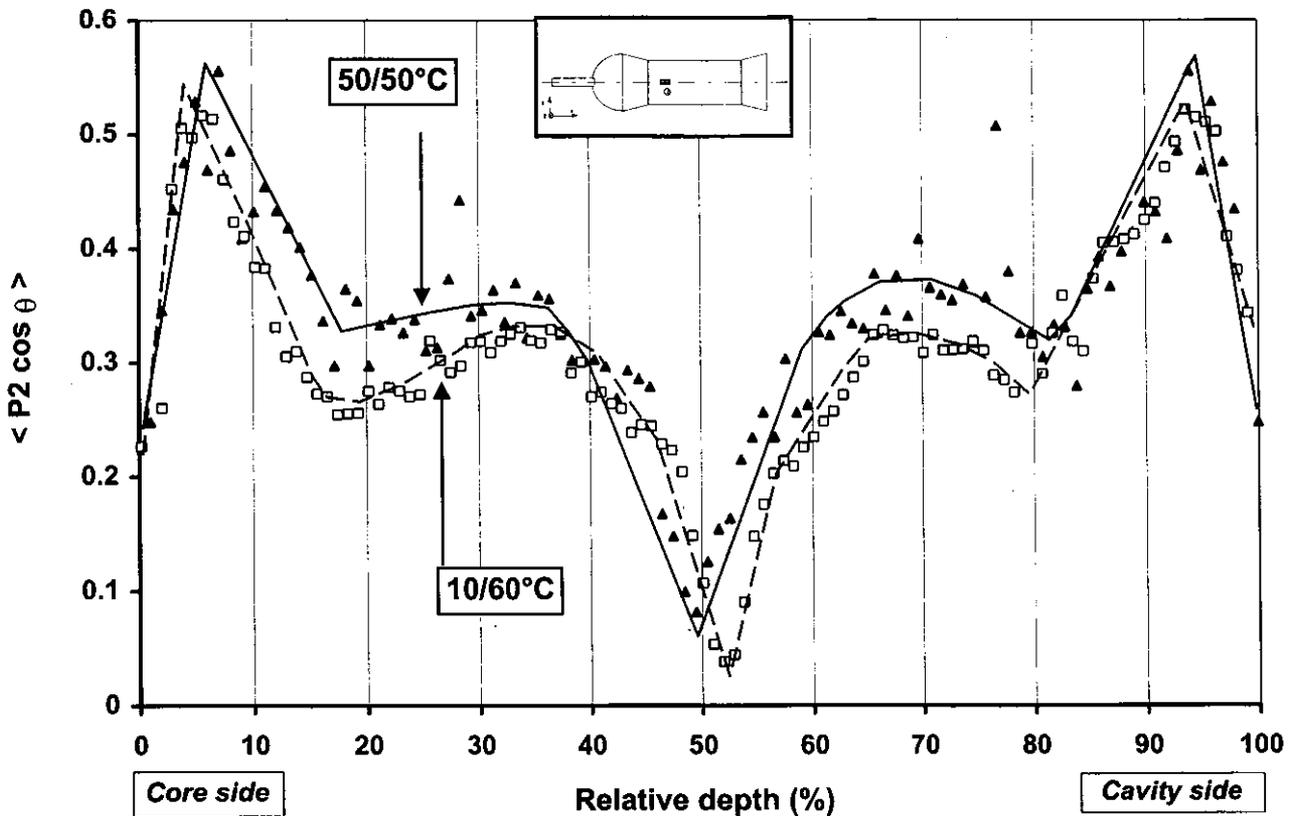


Fig. 11. Effect of cooling conditions on the orientation profile: symmetric cooling ( $\blacktriangle$ ), dissymmetric cooling ( $\square$ ).

tow wall thermal amplitude. The parabolic profile, generally found in literature on simulated calculations, does not appear in this case. Indeed, two stress peaks were noticed approximately at 10% and 90% of thickness, whose origin can be attributed to polymer structural organization, due notably to the fact of the existence of molecular orientations as some authors suggest (16, 17, 19, 25). This structural organization clearly appears on expansion measurements after the entire stress relaxation as shown in Fig. 14. A minimal thermal expansion was observed just under the skin, representing a pronounced organization in the zone of great orientations. A raised expansion appeared in the core where the polymer is isotropic. A thermal expansion dissymmetry with regard to the average axis on the two landings of the curves was also noticed.

For the morphological consideration, the crystallinity rate was obtained from DSC measurements on microtome slices, the enthalpy value of a 100% crystalline polymer was assumed at 150 J/g (24). The distribution through the thickness does not allow us to bring a high gradient to the fore, but we can notice a difference of 8% to 10% in the landing zones at 10/60°C mold thermoregulation and a lower crystallinity at the surface region than in the core as revealed in literature (27).

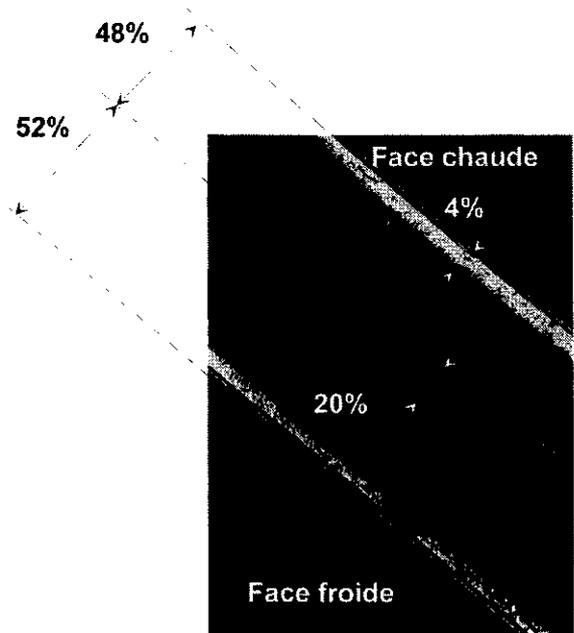


Fig. 12. Molecular orientation through the thickness of an asymmetric cooling. Optical microscopy by polarized light picture on microtomed transverse slice of 15  $\mu\text{m}$  thick. Note: Chaude = hot; Froide = cold.

Effect of Thermal Dissymmetries

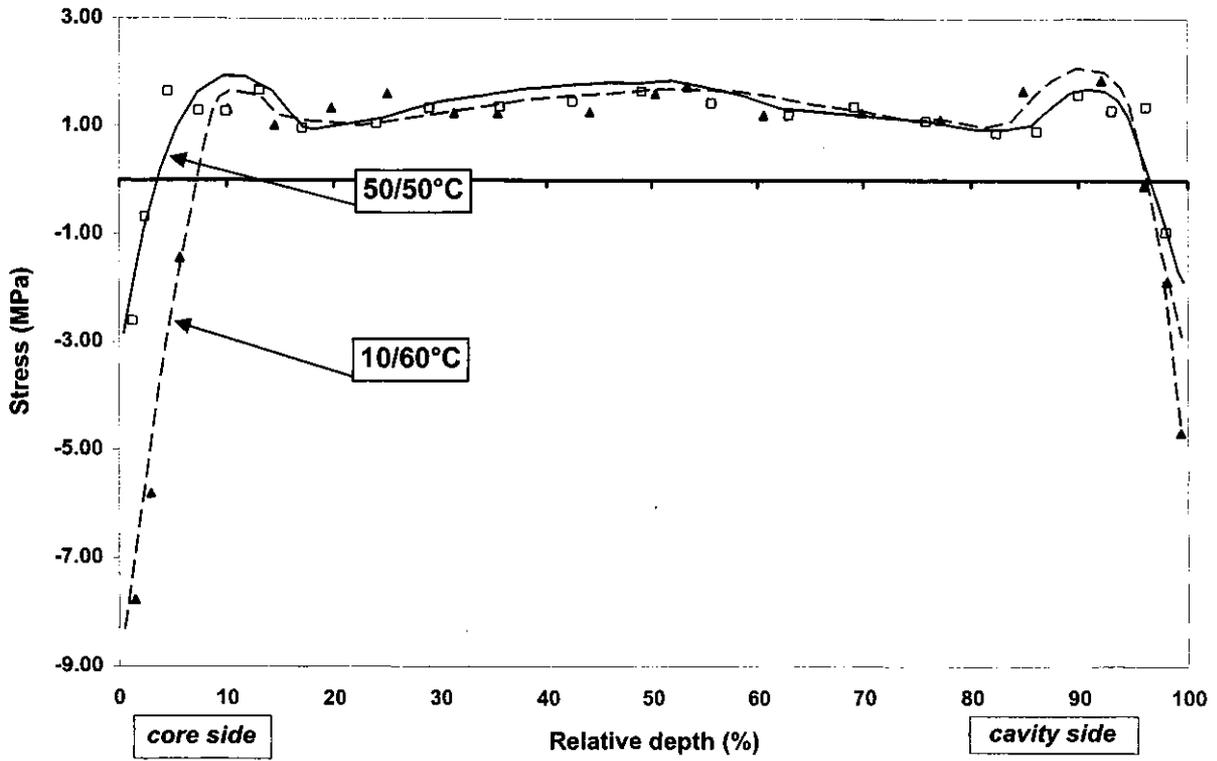


Fig. 13. Effect of cooling conditions on the thermal stress profile: symmetric cooling ( $\blacktriangle$ ), dissymmetric cooling ( $\square$ ).

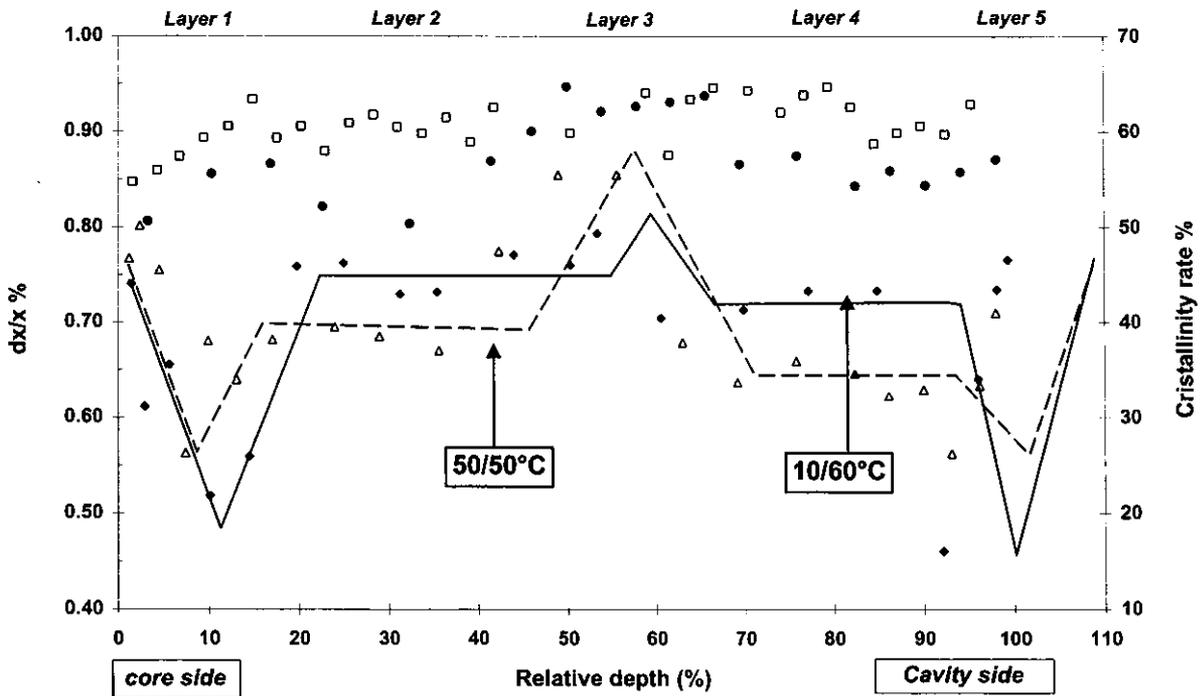


Fig. 14. Effect of cooling conditions on thermal expansion profile at 80°C through the thickness from the second treatment: symmetric cooling ( $\triangle$ ), dissymmetric cooling ( $\blacklozenge$ ); and on the crystallinity profile from DSC: symmetric cooling ( $\square$ ), dissymmetric cooling ( $\bullet$ ).

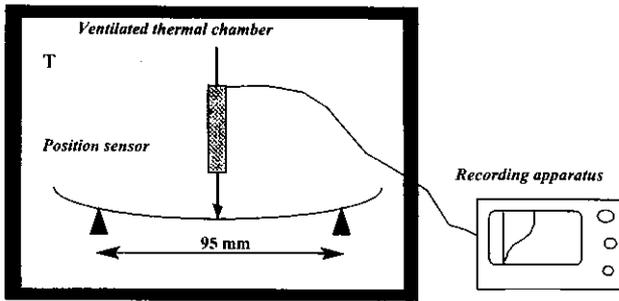


Fig. 15. Experimental apparatus for the deflection measurements versus temperature.

**DISCUSSION**

Molecular orientation profiles and thermal expansion profiles through the thickness show that the injection molded part presents a comparable heterogeneous structure to the one of a multilayer composite (25). After ejection, we can suppose that the part deformation comes from the coupled effect of thermal stresses and structural gradient through the thickness. On the other hand, if the composite has a dissymmetry of local properties with regard to the average plane of the part, a deformation directly linked to unit deformations of each layer with regard to their intrinsic properties was induced. Consequently, if a temperature variation is applied to the whole structure, it will act on the local deformations of each layer, and so on the global deformation of the part.

The structural dissymmetry in relation to the average plane of the part was shown by our thermal expansion measurements printed in Fig. 14. The aptitude of the multilayer composite to reply to a thermal solicitation was pointed out by a deflection measurement. The experimental apparatus is shown in Fig. 15. The injected plastic part reduced to its main plane of 125 × 51 × 2 mm is placed on two supports in a thermal chamber. The deflection is measured by a differential transformer position sensor placed at the symmetry axis. The measurement is in a static form at temperatures of -20, 40 and 50°C (temperature limit at which the stress relaxation starts).

For an injection molded part obtained from a symmetric cooling condition at 50°C, the test result shown in Fig. 16 indicates that the temperature acts on the deflection of the sample. We can notice deflection variations between -7% and 10% as compared to the one measured at 23°C. As result of this experiment, we confirm that the composite structure plays an important part in the deformation.

The experimental measurements make it possible to confirm by calculation when we consider the plastic part as a composite of five elementary layers with the properties defined by their average orientation rate as:

- 2 skin layers, strongly oriented with great stiffness, of about 10% each of the total thickness.
- 1 core layer, feebly oriented with low stiffness, of 15 to 20% of the total thickness.
- 2 intermediate layers of mean orientation.

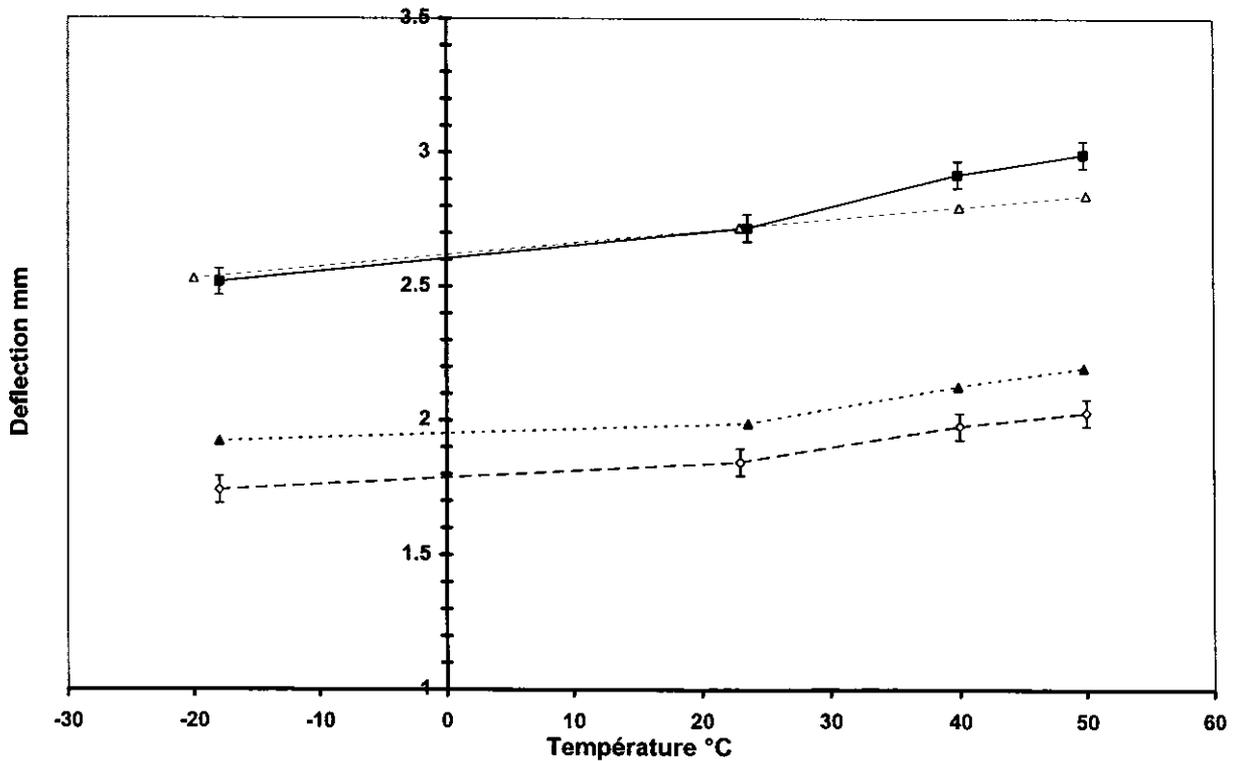


Fig. 16. Evolution of the deflection versus temperature: experimental results (—■—), after thermal treatment (---◇---), calculation (...△...), calculation after thermal treatment (...▲...) for a symmetric cooled part.

In order to do the calculation, we need to know the linear thermal expansion coefficient and Young's modulus of each elementary layer. In fact, we need to estimate the evolution of these parameters according to the molecular orientation.

Correlations between the linear thermal expansion coefficient calculated between 30°C and 80°C and the second-order coefficient of the orientation distribution  $\langle P_2 \cos \theta \rangle$  were established from the superposition of the thermal expansion curve and the molecular orientation; the results are shown in Fig. 17.

In order to estimate Young's modulus, the local stiffnesses were measured from a 3 point deflection test on specimens of  $50 \times 15 \times 2$  mm taken from the plate. In fact, we have samples whose second-order coefficient of the orientation distribution  $\langle P_2 \cos \theta \rangle$  covers an orientation field of 0.1 to 0.6 according to their position on the part as shown in Fig. 10. The 0.1 oriented core layer is easily characterized by cutting a sample at the end of the cavity since it represents 80% of the total thickness. By buffing skin layers, we can directly access the mechanical properties of the 0.1 orientation layer for a Young's modulus calculated in deflection of 1390 MPa. For the 0.3 orientation layer, we were interested in three-layer configurations by buffing the two skin layers. The global modulus obtained from deflection measurements enabled us to access the modulus of each layer from a calculation method used for the "sandwich" materials. Finally, for the 0.5 and 0.6 orientation layers, we used

the previous results and the global modulus calculated from deflection tests on unbuffing samples. The evolution of Young's modulus calculated from the deflection test versus  $\langle P_2 \cos \theta \rangle$  are shown in Fig. 17. The values agree with the results achieved on uniaxial-orientation of polypropylene films (20).

From this data, the calculation hypotheses are as follows:

- 1) the polymer is considered to have an elastic behavior,
- 2) the modulus and linear thermal expansion coefficients were supposed constant for the temperature field calculation,
- 3) we suppose each layer is a homogeneous material,
- 4) it has been admitted the initial state corresponds to the state of deformation at 23°C with a deflection of 2.72 mm.

The average axial stiffness of the multilayer composite is then equal to the stiffness sum of each element constituting it:

$$\bar{A} \bar{E} = \sum_{i=1}^n A_i E_i \quad (3)$$

with E: Young's modulus  
A: Cross-sectional area

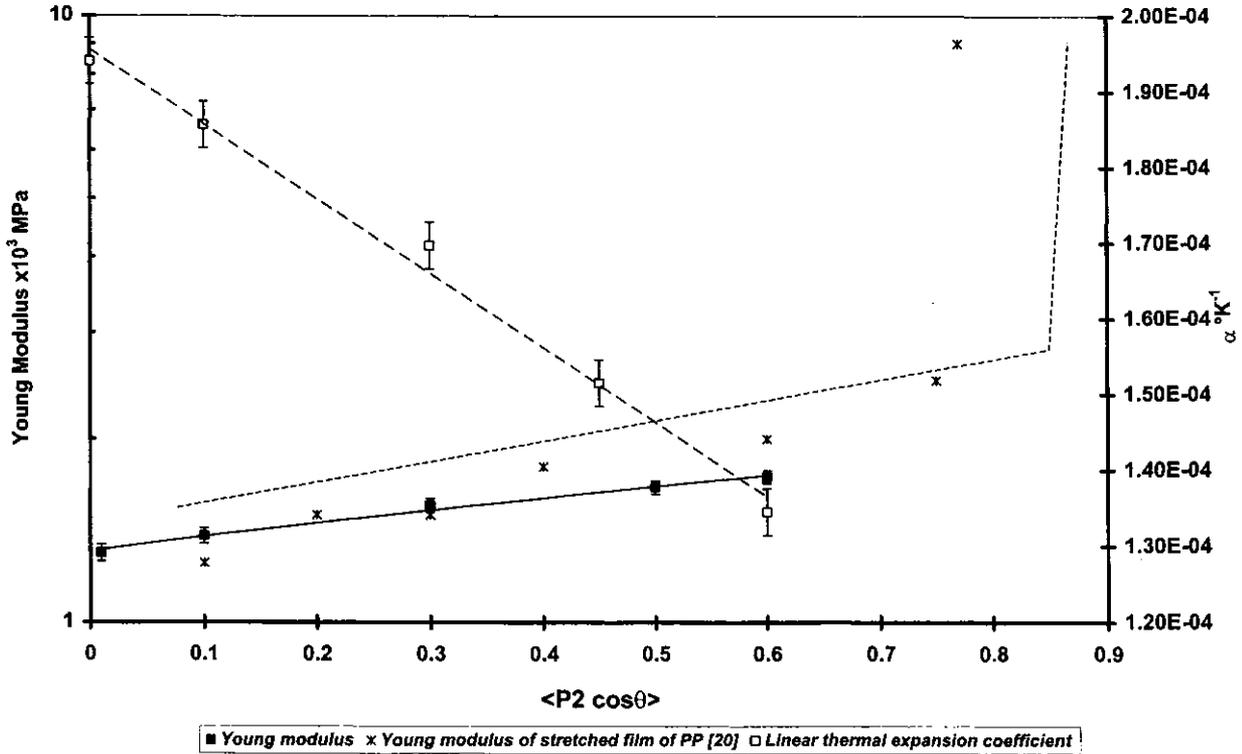


Fig. 17. Evolution of Young's modulus and linear thermal expansion coefficient measured in orientation direction versus molecular orientation for the 3050MN1 PP (-\*- Results from a stretched PP according to (20)).

The dimension change of the multilayer composite during a temperature variation depends on the linear thermal expansion coefficient  $\alpha$  by the relationship:

$$\varepsilon^T = \alpha \cdot \Delta T \quad (4)$$

The residual strain  $\varepsilon^R$  is produced by the global strain  $\varepsilon$  resulting from the thermal strain excess of individual layers  $\varepsilon^T$  is:

$$\varepsilon_i^R = \varepsilon - \varepsilon_i^T \quad (5)$$

The corresponding residual stress is given by the relationship:

$$\sigma_i^R = E_i \varepsilon_i^R \quad (6)$$

The calculation is obtained for each layer, we can deduce the total moment:

$$M_T = \sum_{-y}^{+y} \sigma_i^R \cdot w \cdot \delta y \cdot y_i \quad (7)$$

The curvature  $R$  radius and deflection  $f$  are then calculated from the following relationships:

$$R = \frac{EI_x}{M_T} = \frac{Ewh^3}{12M_T} \quad (8)$$

$$f = R \left[ 1 - \cos \left( \frac{L}{2R} \right) \right] \quad (9)$$

where  $h$  is the plate thickness  
 $w$  the plate width  
 $L$  the plate length  
 $I_x$  the inertia moment  
 $E$  the average Young's modulus

Deflection calculation data are presented in Table 1. The calculation shows a good correlation with experimental results shown in Fig. 16. A gap on deflection values calculated at temperatures of 40°C and 50°C was noticed, which can be attributed to the second calculation hypothesis.

In order to point out the coupled effect of thermal stresses and stresses due to the multilayer structure, a thermal treatment of the part was carried out at a temperature of 100°C during 5 hours to relax all the thermal stresses. This annealed temperature corresponds to the limit temperature beyond which a molecular orientation relaxation begins together with a modification of crystalline morphology (26).

The orientation profile obtained after thermal treatment is verified in order to ensure that the orientation

levels are not allocated. The thermal stress level after being annealed is controlled to confirm that it is negligible in comparison with the initial profile. Finally, the thermal expansion profile is assumed to have no major structural modification (21).

The annealed part is placed in the experimental apparatus as described by Fig. 10 in order to measure deflection vs. temperature at -20°C, 40°C and 50°C. We notice that thermal treatment decreases the deflection value by 34% (Fig. 16); the polymer multilayer structure always reacts with a temperature variation. A similar deflection evolution with regard to the one recorded for the unannealed sample was also noticed.

We supposed that the total moment accountable for the initial deflection of the part can be interpreted as the algebraic sum of the moment induced by the dissymmetric distribution of thermal stresses through the thickness and the one caused by the structural gradient as a result of molecular orientations is itself dissymmetric in regard to the average plane of the part:

$$M_T = M_S + M_{\sigma} \quad (10)$$

With  $M_T$  the total moment,  $M_S$  the moment due to the structure alone and  $M_{\sigma}$  the moment due to thermal stresses alone.

Knowing the deflection value before and after annealing, we can access then  $M_T$  and  $M_S$  by using Eqs 8 and 9. From this data, the moment attributed to thermal stresses alone was deduced  $M_{\sigma}$  (0.017 Nm). A similar analysis is applied to the injection molded part with a dissymmetric cooling condition that showed a great heterogeneous morphology. The multilayer composite is defined in Table 2.

The hypotheses are similar to the previous case with an initial state of 3.82 mm in deflection at 23°C. As the symmetric consideration, the results show a variation in deflection with the temperature and a good correlation with the calculation, as printed in Fig. 18. The moment attributed to thermal stresses alone was deduced  $M_{\sigma}$  (0.026 Nm).

## CONCLUSION

The study of the molecular orientation distribution in a unidirectional flow has revealed the anisotropy and the heterogeneity of the part. These inhomogeneous structures are greatly influenced by the thermal cooling conditions, in particular the temperature differences between the tow side of the cavity.

From a deformation calculation of a multilayer composite material, the global deflection has been

Table 1. Data for Calculation of the Multi-layer Composite: Symmetric Cooling 50° Case.

Layer	Young's Modulus (MPa) at 23°C	Thermal Expansion Coefficient (°K <sup>-1</sup> )	Position From the Average Axis (m)	Cross Section Area (m <sup>2</sup> )
1	1730	1.120E-4	-0.883E-3	1.585E-5
2	1557	1.400E-4	-0.447E-3	2.859E-5
3	1350	1.740E-4	+0.072E-3	2.436E-5
4	1600	1.300E-4	+0.519E-3	2.120E-5
5	1730	1.120E-4	+0.883E-3	1.585E-5

Table 2. Data for Calculation of the Multi-layer Composite: Dissymmetric Cooling 10/60° Case.

Layer	Young's Modulus (MPa) at 23°C	Thermal Expansion Coefficient (°K <sup>-1</sup> )	Position From the Average Axis (m)	Cross Section Area (m <sup>2</sup> )
1	1660	1.040E-4	-0.838E-3	1.330E-5
2	1557	1.500E-4	-0.325E-3	3.894E-5
3	1350	1.640E-4	+0.105E-3	1.284E-5
4	1557	1.460E-4	+0.508E-3	2.829E-5
5	1660	9.200E-5	+0.916E-3	1.330E-5

expressed as the result of the superposition of the effects generated by thermal stresses whose dissymmetry induces a curvature, and the effects of a structural gradient itself dissymmetric, due to molecular orientations and crystallinity of the polymer, equally responsible for a deformation. A coupling between stresses due to the heterogeneous cooling and the structural organization of the part induced by the process (filling, packing and post-filling stages) for molecular orientations and by the cooling rates for crystallinity, has thus been determined. The relative weight of morphological gradient for the studied cases has been estimated responsible for 2/3 of the total deformation. The interest of heterogeneous motions in warpage calculations from computer prediction softwares for a better prediction has thus been shown.

From local orientation measurements by Infrared Dichroism and from internal thermal stresses measurements by Dilatometrical Analysis of Image, correlations between orientation rates and both local

stiffnesses measured from deflection tests and the linear thermal expansion coefficients, have also been established.

**ACKNOWLEDGMENT**

The authors would like to thank RENAULT Directorate of Research for their financial and technical support.

**REFERENCES**

1. A. I. Isayev and D. L. Crouthamel, *Polym. Plastic Technological Engineering*, **22**, (2), p. 137 (1984).
2. S. J. Willey and A. S. Ulmer, *ANTEC* (1986).
3. L. C. E. Struik, *Polym. Eng. & Sci.*, **18**, (10), p. 799 (1978).
4. W. Rose, *Nature*, July 15, **191**, p. 242 (1961).
5. Z. Tadmor, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, p. 1753 (1974).
6. G. Gogos, C. F. Huang, and L. R. Schmidt, *Polym. Eng. & Sci.*, **26**, (20), p. 1457 (1986).
7. J. J. Pesce, *Thèse de Doctorat*, Université Louis Pasteur de Strasbourg (1993).
8. G. Pötsch and W. Michaeli, *ANTEC*, p. 355 (1990).

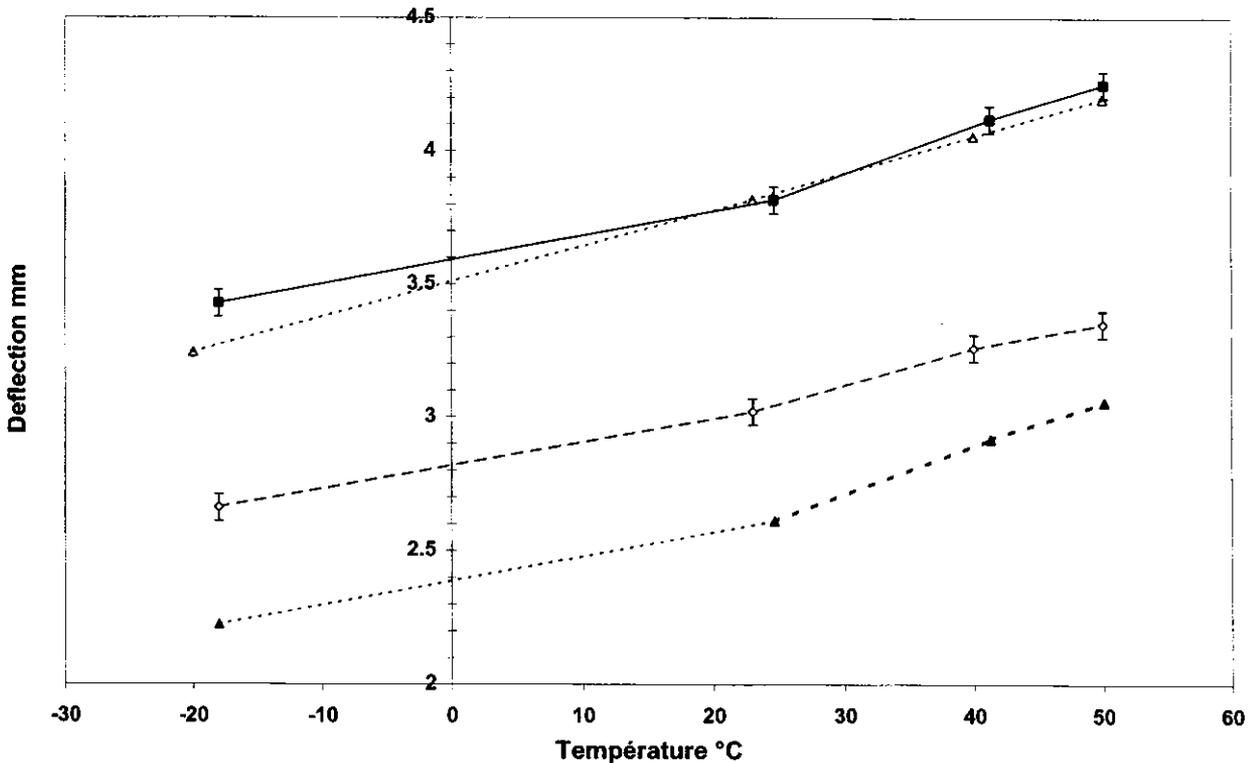


Fig. 18. Evolution of deflection versus temperature: experimental results (—■—), after thermal treatment (---◇---), calculation (...△...), calculation after thermal treatment (...▲...) for a dissymmetric cooled part.

9. J. Kubat and M. Rigdahl, *Polymer*, **16**, p. 925 (1975).
10. B. D. Aggarwala and E. Saibel, *Phys. and Chem. of Glasses*, **2**, (5), p. 137 (1961).
11. G. Titomanlio, V. Drucato, and M. R. Kamal, *Int. Polym. Proc.*, **1**, (2), p. 55 (1987).
12. K. M. B. Jansen, *Int. Polym. Proc.*, **IX**, (1), p. 82 (1994).
13. P. Devos, F. Laurent, J. Pabiot, and M. Ryckebusch, *Polym. Proc. Society*, March 24-27 (1992).
14. H. Mavridis, A. N. Hrymak, and J. Vlachopoulos, *Polym. Eng. and Sci.*, **26**, (7), p. 449 (1986).
15. P. Delbarre, B. Jasse, J. Pabiot, and F. Rietsch, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, p. 609 (1993).
16. G. Menges, H. Ries, and T. Wiegmann, *Kunststoffe*, **77**, 4, p. 433 (1987).
17. J. P. Trotignon and J. Verdu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, p. 1 (1987).
18. M. Thompson and J. R. White, *Polym. Eng. & Sci.*, **24**, (4), p. 227 (1984).
19. A. V. Iacopi and J. R. White, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, p. 577 (1987).
20. M. F. Bottin, *Thèse de Doctorat*, Université "Claude Bernard" de Lyon I (1979).
21. E. Lafranche, *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, p. 1661 (1998).
22. I. M. Ward, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, **58**, 1 (1977).
23. R. J. Samuels, *Structured Polymer Properties*, Wiley, New York (1974).
24. B. Wunderlich, *Macromolecular Physics*, **3**, Academic Press, New York (1980).
25. S. S. Katti and J. M. Schultz, *Polym. Eng. & Sci.*, **22**, (16), p. 1001 (1982).
26. E. Lafranche, *Thèse de Doctorat*, Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois (1996).
27. J. Karger-Kocsis, *Polypropylene: Structure Blends and Composites 1*, Chapman & Hall, London, 1995, p. 180.

# Structure/Process/Part Quality Relationship for BMC Injection Molding

STÉPHANE MÉNIO<sup>1</sup>, ERIC LAFRANCHE<sup>1</sup>, JOSÉ PABIOT<sup>1</sup>,  
and CLAUDE OLLIVE<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Ecole des Mines de Douai  
Department of Polymers and Composites Technology  
941 rue Charles Bourseul  
BP 838, F-59 508 Douai, France*

<sup>2</sup>*Menzolit CV  
Zone industrielle de Vineuil, Blois Sud  
BP 19, F-41353 Vineuil, France*

Thanks to its qualities and performance, BMC injection molding has reached a satisfactory maturity level. Nevertheless, BMC material and molding technology remains complex. Thus, the aim of the present study is to determine the technological parameters capable of improving the surface quality of the molded BMC parts. The experiments are performed with a semi-industrial rectangular plate mold. A first Taguchi Design Of Experiments was used in order to quantify the effect of the feeding, filling, holding and curing parameters on the surface quality of the molded parts. It was followed with a second hybrid DOE, the aim of which was to estimate more precisely the incidence of the main key factors (mold surface temperature, injection flow rate and holding pressure) previously identified. These results have been then confirmed with a different gate location and a modified part geometry.

## INTRODUCTION

Bulk Molding Compound injection molded parts present several advantages such as dimensional precision, thermal and corrosion resistance. These features, added to the advantages of the injection molding process (high production rates of complex shape parts), make this processing technology very attractive, especially for car manufacturers, and justify the economical importance of BMC. In 1998 the world market of BMC represented 250 kT. This was 10% of the total world composite market.

All industrial sectors, and especially the automotive, are nowadays increasingly demanding for final product surface performance. The material— injection molding process—surface quality relationship has not been clearly established yet, even for thermoplastic composites (5–7), the behavior of which is much less complex than that for BMC. In this particular case, the complexity of the problem may be enhanced by the combined effect of the formulation of the material, its rheological and curing behavior, and the fiber orientation phenomenon during the filling stage.

The classic thermoplastic injection molding cycle can be adapted for BMC, even if the thermal environment is rather different and if the curing/cross-linking phenomenon can occur during the process (1). A

typical formulation of BMC contains unsaturated polyester resin, glass fibers, fillers (generally calcium carbonate) and low profile additives. The volumic shrinkage of the matrix can reach up to 10%, resulting in fiber show-through and poor surface quality. Some thermoplastics added to the formulation produce zero shrinkage and smooth surfaces: these are called Low-Profile-Additives (LPA). Several mechanisms have been proposed to explain the low-profile action. Authors usually believe that shrinkage compensation is due to micro-void formation within the LPA (2). The low profile mechanism remains complex and depends on many parameters such as molding temperature and pressure. The current explanation of this mechanism is still subject to many studies.

Analysis of the rheological behavior of BMC material can be made by viscosity measurements. These can be performed either on the whole compound (in a range of temperature where the cross-linking reaction does not occur), or on the pure resin (when this reaction is considered). Kinetic parameters are usually determined by differential scanning calorimetry measurements. The viscosity of reacting material can be estimated then thanks to an empirical relationship between the viscosity of the nonreacting compound and the degree of cure obtained by DSC measurements (3).

Moreover, a fiber orientation phenomenon occurs during the filling stage of the composite within the mold. Each fiber is moved and its spatial orientation changes as a function of the stresses imposed by its environment, that is to say, by the filling flow, the mechanical boundaries and the surrounding fibers (4). This results in a complex orientation distribution particularly following the thickness direction. Basically, extensional flows promote a very strong orientation in the direction of extension, while shear flows induce an orientation parallel to the velocity field. Thus, an accurate choice of technological and processing parameters may lead to an optimized structure, where fibers are mainly oriented in the loading direction, and thus increase the mechanical performance (1, 4).

Finally, even if the BMC injection molding process has been only rarely studied by now from an experimental point of view, it has been shown that the outmost surface of the parts is entirely composed of organic elements. The thickness of this thin pure resin skin layer is typically equal to  $0.1 \mu\text{m}$ .

All these phenomena contribute to the surface quality of the BMC injection molded parts. But the contribution of each has not yet been clearly determined. The aim of the present study is to identify the effect of technological parameters (tools design, BMC formulation and processing conditions) on surface quality of BMC injection molded parts.

## EXPERIMENTAL METHODS

### Material

Three BMC formulations (referenced A, B and C) have been used, containing respectively, 20%, 14% and 10% fibers by weight. The initial characteristic dimensions of the fibers are  $14 \mu\text{m}$  in diameter and, respectively, 0.1, 6 and 3 mm in length.

### Machine and Molds

The experiments have been carried out on a 2000 KN clamping force injection molding machine with a gate in the parting line. A rectangular plate (dimensions  $400 \times 150 \times 3\text{mm}^3$ ) with a fan gate centered across the entire width (generating a unidirectional flow) has been used. This semi-industrial mold has a modular design, offering the possibility to change the gate location (therefore the type of flow) and/or the plate geometry (Fig. 1). The mold cavity has been polished so as to obtain mirror surface quality (roughness = 10 nanometers). The thermal regulation of this mold is made of independent channels, which ensure the surface temperature homogeneity with an accuracy of  $\pm 1^\circ\text{C}$ . The instrumentation consists in two pressure transducers associated with four thermal flow sensors. The thermal flow transducers are located face to face on the same front line as the pressure ones.

### Processing Conditions

A first Design Of Experiments has been built in order to identify the surface quality key parameters. It

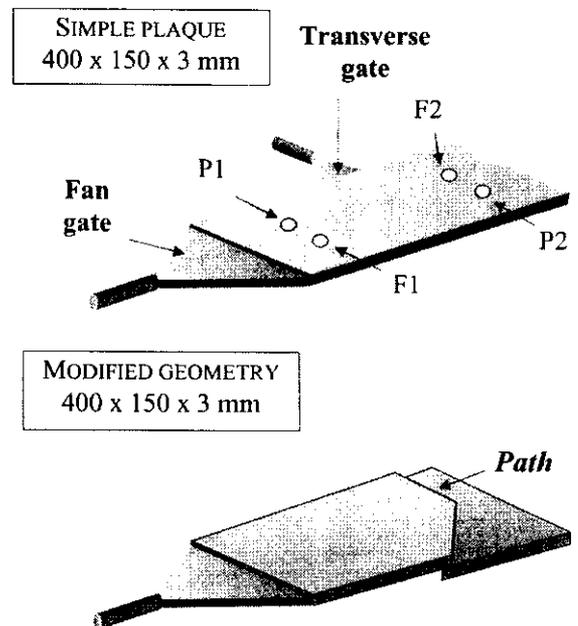


Fig. 1. Instrumented and modular mold.

used an L16( $2^{15}$ ) Taguchi table including ten parameters related to the feeding, filling, holding and curing stage (Table 1). The nature and the levels of these parameters have been selected on the basis of previous experiments. Two levels for each parameter have been fixed, because, in first approximation, it has been assumed that the influence of each parameter on the surface quality is linear. The analysis of the DOE results has led to the identification of the surface mold temperature, the injection flow rate and the holding pressure as the three main key parameters. These parameters have then been used in a second DOE (hybrid DOE) with five levels pro factor, in order to estimate their quadratic influence on the surface quality (Table 2).

Table 1. Processing Conditions for Taguchi DOE and for the Best Experiment (Exp no. 6).

Parameters	Low Limit	High Limit	Exp 6
Formulation	A	B	A
Back pressure (bar)	8	12	12
Feeding pressure (bar)	50	100	100
Screw speed (tr/min)	20	50	50
Barrel temperature ( $^\circ\text{C}$ )	20	40	40
Flow rate ( $\text{cm}^3/\text{s}$ )	100	200	200
Mold temperature ( $^\circ\text{C}$ )	140	175	175
Holding pressure (bar)	33	40	40
Holding time (s)	5	15	5
Cure time (s)	40	60	40
Clamping force (tonnes)	130	160	130

**Table 2. Experiments and Corresponding Processing Conditions for Hybrid DOE.**

Exp	Flow Rate (cm <sup>3</sup> /s)	Holding Pressure (bar)	Mold Temperature (°C)
1	200	40	140
2	300	40	149
3	200	30	149
4	200	50	149
5	100	40	149
6	200	40	149
7	270	47	158
8	270	33	166
9	130	47	166
10	130	33	166
11	200	40	175

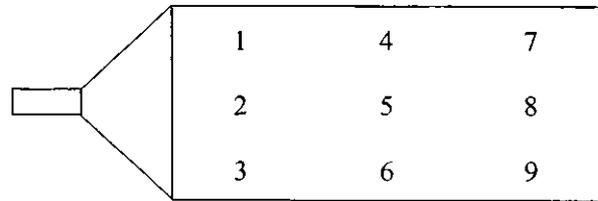


Fig. 2. Surface measurement locations; Beginning: 1,2,3; Middle: 4,5,6; End: 7,8,9.

**Surface Characterization**

The ratio between the scattered reflected intensity ( $I_{scat}$ ) and the intensity of the total reflected light ( $I_{tot}$ ) is correlated with the surface rms roughness  $R$  by Eq 1 for metallic surfaces with a roughness much less than the incident light wavelength  $\lambda$  ( $\theta_i$ :incidence angle) (8).

$$I_{scat}/I_{tot} \approx (4\pi R(\cos \theta_i)/\lambda)^2 \quad (1)$$

A Byk-Gardner haze-gloss device measures Gloss (intensity of specular reflected light) with an aperture range of the 20° geometry +/- 0.9° and Haze (intensity of scattered reflected light) with an aperture range of the 20° geometry +/- 1.8°. The incident light is incandescent light and measurements are relative. The estimation of  $I_{scat}/I_{tot}$  by Haze/(Haze + Gloss) for thermosets surfaces was validated. Surface rms roughness

$R$  was therefore evaluated by a surface ratio: Haze/(Haze + Gloss). The purpose is to minimize the surface ratio  $R$ . Surface measurements have been done on specific location (Fig. 2).

**RESULTS AND DISCUSSION**

The results of the first DOE highlight the effect of the processing conditions on surface quality for a given formulation. On each plate, the surface quality is heterogeneous and the surface ratio level varies from one experiment to another. On the basis of the analysis of variance technique, mold surface temperature, injection flow rate and holding pressure have been identified as the three main processing parameters. Formulation A gives the best results. The analysis of pressure P1 evolution enabled us to determine with accuracy an optimum holding time for each compound. It actually corresponds to the required time to cure the gate, after which holding stage is inefficient. This factor is also a function of the catalytic system and of processing conditions. It is then adapted for each experiment

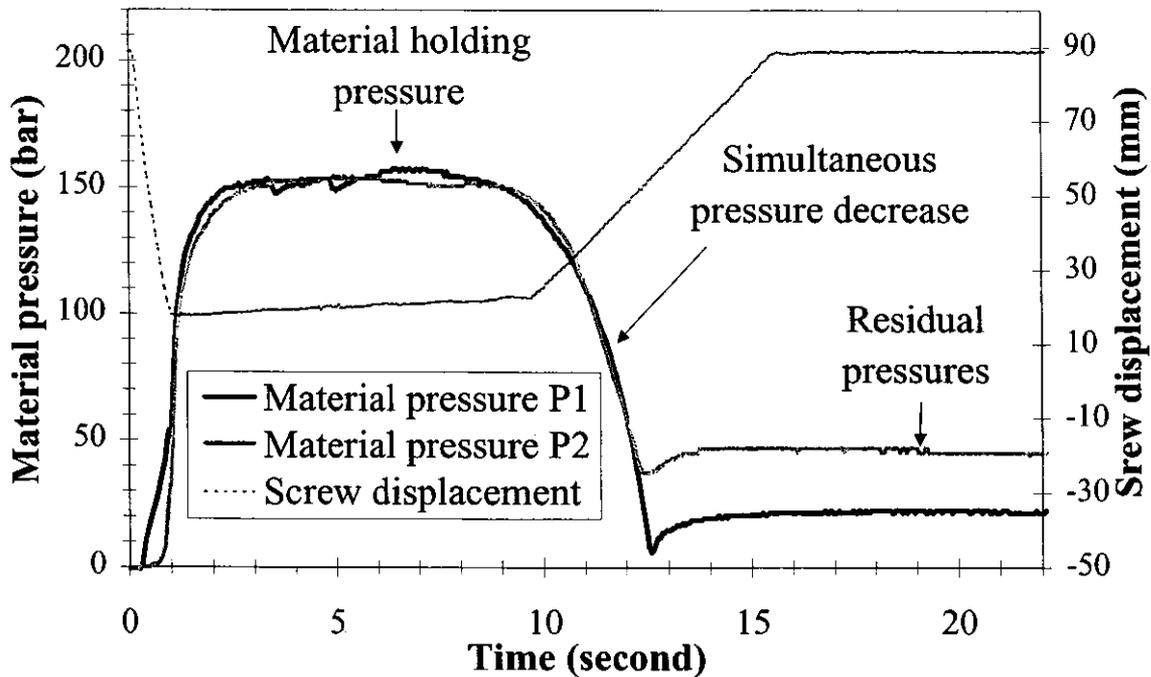


Fig. 3. Pressure P1 & P2 evolution through a cycle.

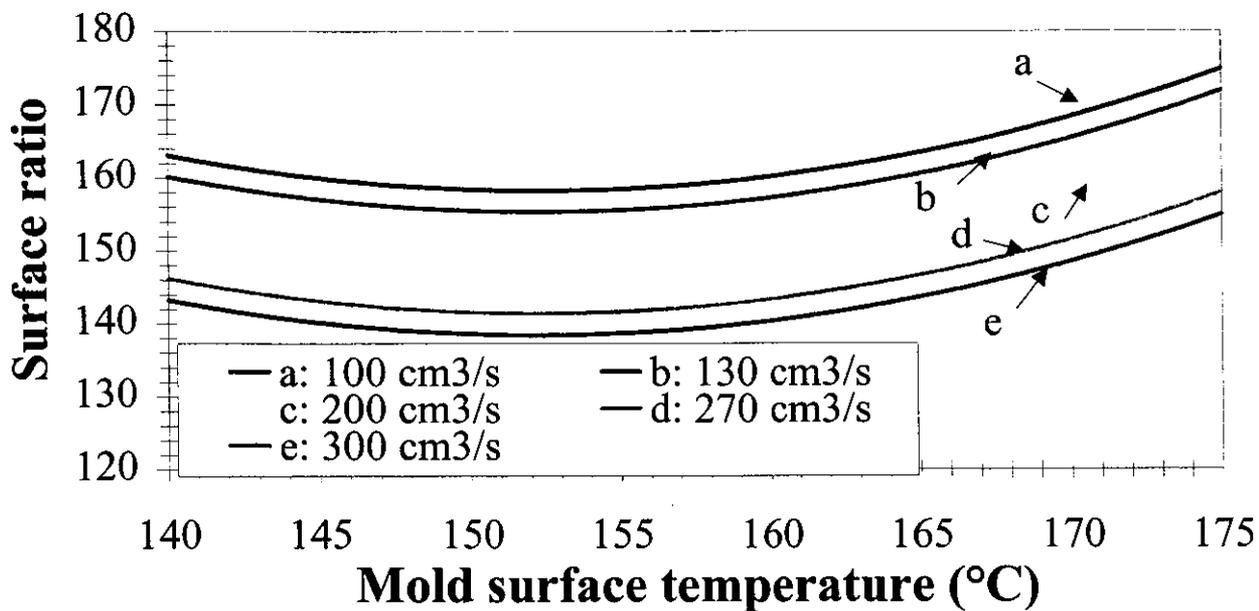


Fig. 4. Mold surface temperature and injection flow rate influences on surface ratio.

in order to keep the same in-mold time (cure time + holding time). For the hybrid DOE, the parameter levels were set up on the basis of the best experiment (no. 6). From a statistical point of view, scattering between two plates of the same experiment (scattering of reproducibility) is lower than scattering on an individ-

ual plate (scattering of repeatability). Surface analysis of hybrid DOE shows that surface quality is still heterogeneous (Fig. 8). Thus, a statistical analysis was done on three areas: beginning, middle and end of flow. According to the variance technique and to the statistical model, the contribution of the parameters changes

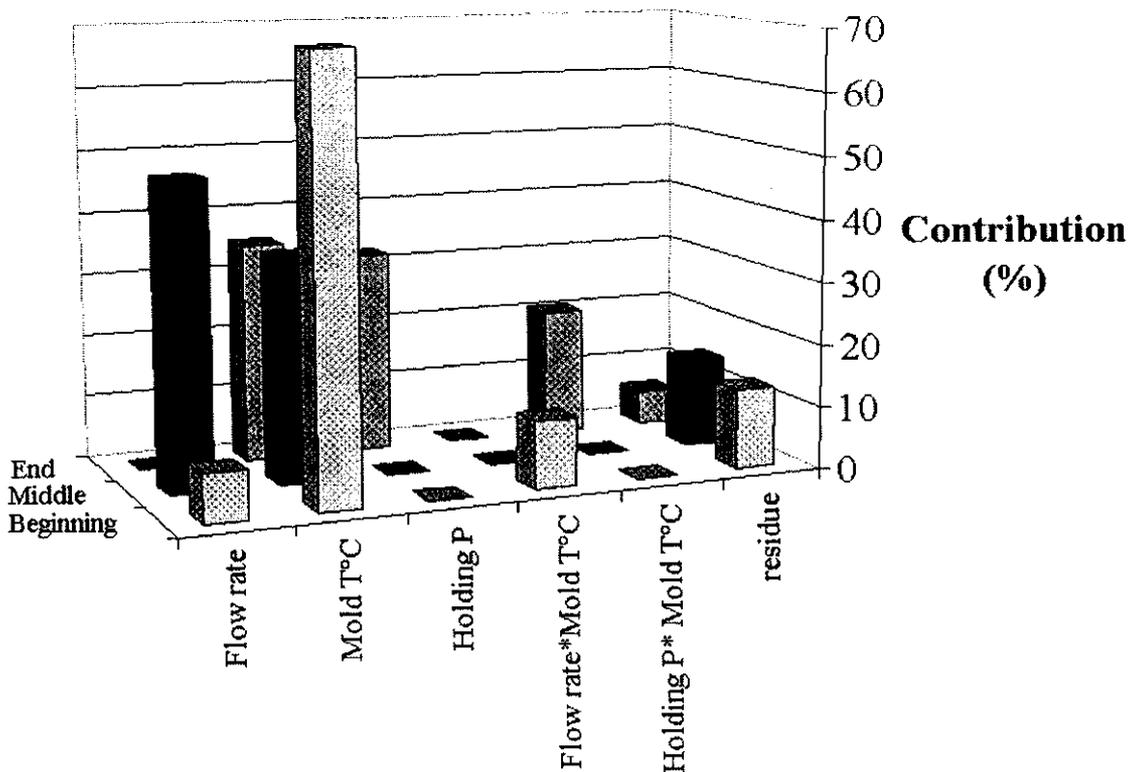


Fig. 5. Rate influence on surface quality of the main parameters in function of flow rate.

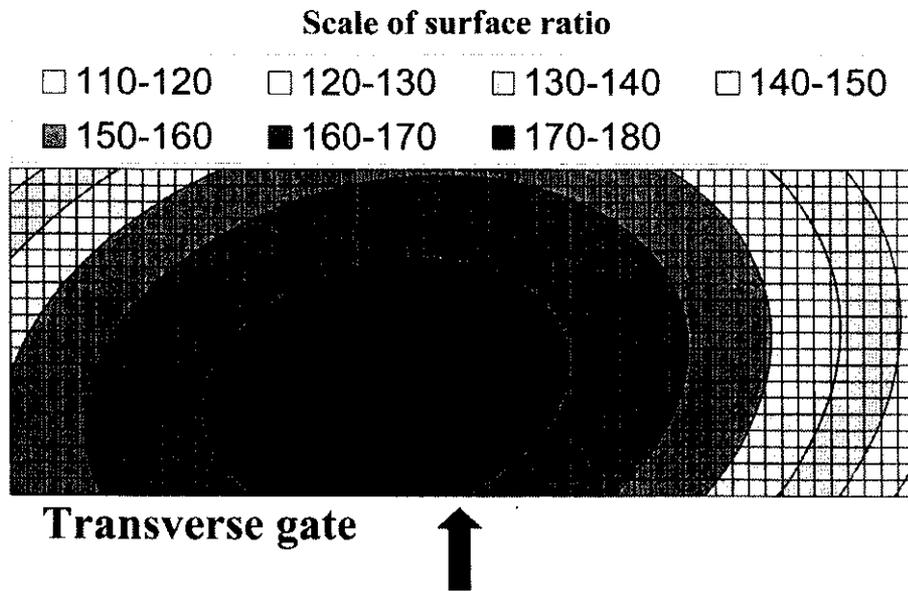


Fig. 6. Surface topography with transverse gate.

with flow length. At the beginning of the flow, mold surface temperature appears as the most important parameters even when injection flow rate and holding pressure seems to have no particular influence (in the range previously determined) on surface quality (Fig. 5).

Indeed, for formulation A, 150°C is the optimal mold surface temperature in terms of surface quality. The statistical analysis reveals the quantitative importance of mold surface temperature and injection flow rate (Fig. 4). Mold surface temperature and injection flow rate are adapted to the catalytic system contained in the formulation. According to the literature (9), the pure resin thin layer plays an important role in terms of surface quality. It has been proven that release agent migration is followed by a chemical reaction

with carboxylic acid. This reaction makes it possible to prevent the creation of a release agent thin film at the outmost surface. During the stripping step, an underlying structure made of polyester network can appear and reveals surface defects.

Above a critical injection flow rate (basically 260 cm<sup>3</sup>/s), the cure step in the cavity is homogenous. Indeed, the analysis of pressure P1 and P2 evolution at 260 cm<sup>3</sup>/s shows that pressures decrease simultaneously (Fig. 3).

Furthermore, competition between cross-linking and thermal expansion prevents the cancellation of pressure in the cavity. The positive value of material pressure during a cycle is the evidence of a continuous contact between mold wall and material: the thermal

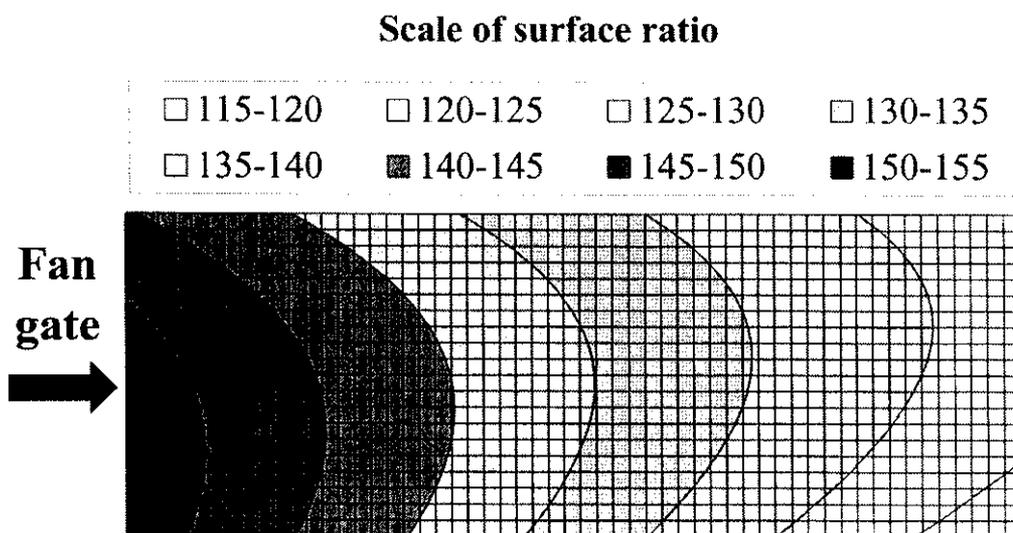


Fig. 7. Surface topography with fan gate.

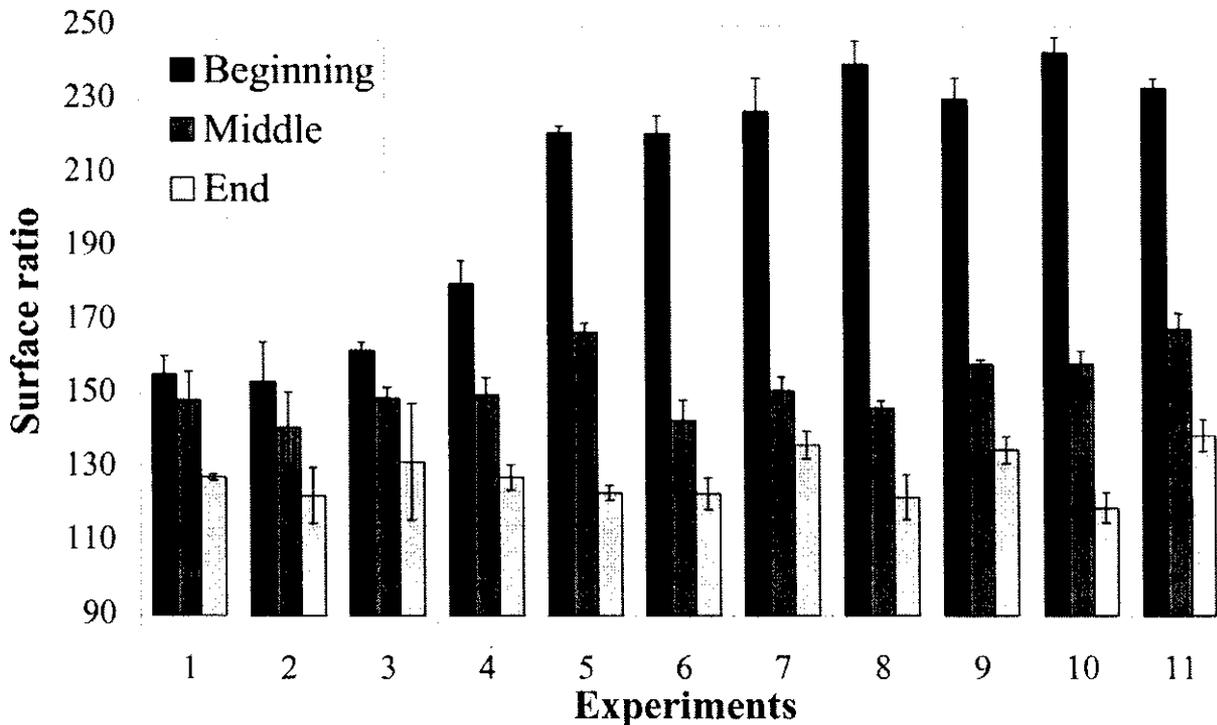


Fig. 8. Surface ratio evolution in function of the hybrid DOE experiments.

expansion creates a residual pressure that improves contact quality further. Nevertheless, even if there is a continuous physical contact between wall and material during a cycle, the surface at the beginning is worse than at the end.

Otherwise, it should be possible that the surface mold entrance wore out rapidly because of glass fiber abrasion. This hypothesis can be verified with a transversal gate experiment.

**Transposition on Transversal Gate and on Modified Geometry**

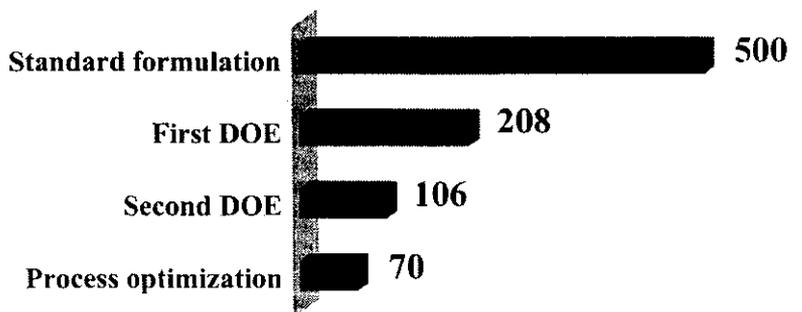
The best processing conditions were transposed with a transversal gate (Fig. 1). The results prove that surface quality is practically symmetrical in comparison with the gate location. However, surface quality at the beginning of flow is still worse than at the end. Figures 6 and 7 compare the surface ratio measurements with the two types of gate. The level curves follow the shape of the short shots and therefore the extensional flow direction.

Given that the plate shape for each case is a simple rectangular plate, it would be interesting to confirm these results on a mold with a geometrical discontinuity (Fig. 1). The presence of a step could be a disruptive element and could contribute to surface quality degradation. The results prove that the gap, in terms of surface quality, existing between beginning and end of flow remains valid for the modified geometry, but the surface quality at the end of the part with geometrical discontinuity is better than at the end of the simple plate.

**Transposition on a Marketed Formulation**

Basically, experiments were performed with formulation A, but mechanical properties of the injected plates were not sufficient. The results must be confirmed with a marketed formulation: formulation C was developed, containing 10 wt% fibers of 14 μm and of 3 mm average length. Processing parameters were set up according to the best experiment (no. 6) performed with formulation A. The satisfactory results

Fig. 9. Main steps of BMC injected parts surface quality optimization.



tends to prove that it is possible to transpose processing conditions from one compound to another.

### CONCLUSION

This experimental study shows that it is possible to improve the BMC molded part surface quality by an accurate choice of technological parameters (tools, formulation, processing conditions) (Fig. 9).

For industrial applications, gate location and processing conditions must therefore be selected in order to favor homogenous parts surface quality.

The origin of the poorer surface quality just after the gate could not be explained. Nevertheless some possible causes can be assumed, which would be verified in further work.

- A slip phenomenon could occur when the compound flows from gate to cavity with a thickness change. Then the contact material/mold would not be perfect at the beginning of the plate, leading to a poor surface quality.
- The thermal boundaries conditions at the beginning of the plate are different from those at the end of the part. This could lead to different surface gloss and roughness level.
- The extensional flow just after the gate could orient the fiber perpendicularly to the flow direction;

this phenomenon vanishing when the distance from the gate increases, it could also generate surface quality improvement.

### ACKNOWLEDGMENTS

The authors wish to thank Menzolit CV for its financial support and C. Serre from C.N.R.S (French National Scientific Research Council) of Orléans for her surface measurements.

### REFERENCES

1. R. Blanc, J. F. Agassant, and M. Vincent, *Polym. Eng. Sci.*, **32:19**, 1440-1450 (1992).
2. M. B. Chan-Park and F. J. McGarry, *Journal of Advanced Materials*, p 47-58 (1995).
3. H. Alglave, Ph.D. dissertation, Louis Pasteur University, Strasbourg, France (1989).
4. P. Gerard, Ph.D. dissertation, technology and science University of Lille, France (1998).
5. M. C. Heuzey, J. M. Dealy, D. M. Gao, and A. Garcia-Rejon, *Intern. Polymer Processing*, **12:4**, 403-411, (1997).
6. M. C. O. Chang, *Intern. Polymer Process.*, **11:1**, 76-81, (1996).
7. S. Y. Hobbs, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 1489-1494 (1996).
8. T. V. Vorburger, E. Marx, T. R. Lettieri, *Applied Optics*, **32:19**, 3401-3408 (1993).
9. C. Mavon, Ph.D. dissertation, University of Franche Comté, Besançon, France (1994).

---

# Etude expérimentale des mécanismes d'écoulement dans le moulage par injection des BMC

Eric Lafranche\* — Stéphane Menio\* — Marie-Laure Guegan\*\*  
Patricia Krawczak\*

\* Ecole des Mines de Douai  
Département Technologie des Polymères et Composites  
941, rue Charles Bourseul  
BP238, F-59508 Douai cedex  
plastics@ensm-douai.fr

\*\* Menzolit  
ZI de Blois Sud  
F-41353 Vineuil

---

*RÉSUMÉ.* Une étude expérimentale du remplissage d'un moule de plaque, équipé d'une fenêtre transparente, a permis de confirmer les mécanismes d'écoulement observés lors de l'injection de BMC. Au passage du seuil, il se forme un front non collant d'épaisseur et de longueur constante où le comportement du matériau s'apparente à celui d'un fluide à seuil. Après le seuil, le fluide subit un écoulement radial divergent puis un écoulement unidirectionnel jusqu'au remplissage complet de l'empreinte. L'incorporation successive de BMC colorés et l'étude conjointe de l'orientation du renfort ont démontré la présence d'un écoulement Fontaine au front de matière et d'un écoulement de cisaillement en arrière du front induisant une stratification en 5 couches. La présence de discontinuités géométriques affecte de manière significative les écoulements et, par conséquent, la structure composite de la pièce.

*ABSTRACT.* An experimental study of the filling of a plate mould equipped with a transparent window have allowed to confirm the flow mechanisms observed during BMC injection moulding with an industrial mould. At the fan gate, an unsticky front of constant thickness and length is created where the flow behaviour of the material is similar to the one of a threshold fluid. After the gate, a divergent radial flow takes place and followed by an unidirectional flow up to the end of the cavity. The successive incorporation of colored BMC into the mould and a simultaneous study of fibre orientations have demonstrated the fountain flow presence at the front and a shear flow behind the front generating of a 5 layers stratification. The geometrical discontinuities influence significantly the BMC flows and thus the composite structure of the part.

*MOTS-CLÉS :* BMC, injection, écoulement, remplissage, orientation de fibres.

*KEYWORDS:* BMC, injection, flow, mould filling, fiber orientation.

---

## 1. Introduction

Parmi les différentes familles de composites, les polymères thermodurcissables renforcés par des fibres de verre coupées (*Bulk Molding Compound*) présentent un fort développement depuis une vingtaine d'années. Leur intérêt réside dans l'utilisation des mêmes techniques de moulage que les thermoplastiques renforcés avec une augmentation remarquable de leurs performances mécaniques, thermomécaniques et dimensionnelles. Dans le domaine de la transformation des BMC, le procédé d'injection haute pression est le plus largement utilisé. Il reste un procédé économique permettant d'obtenir en une seule opération une pièce pouvant intégrer plusieurs fonctions.

De nombreuses études ont montré l'interdépendance entre les critères de conception des pièces (épaisseurs, formes et dimensions), les paramètres de mise en forme de la pièce, la géométrie des seuils d'alimentation et les propriétés résultantes imposées par l'orientation et la longueur finale du renfort [BLA 88, GUL 92, MAV 96, PRI 88, GUI 94].

Si, d'une manière générale, le procédé de transformation par injection des polymères thermoplastiques a, au cours des deux décennies passées, été largement étudié et peut dès lors profiter de progrès technologiques ou scientifiques considérables tant dans la compréhension des mécanismes thermo-rhéologiques, que dans le domaine de la simulation informatique du procédé ou de la commande des presses, en revanche, l'injection des matériaux thermodurcissables, et en particulier des BMC, n'a pas bénéficié de la même évolution. Ainsi, même si des études récentes ont permis de comprendre les mécanismes qui gouvernent la structure morphologique lors du moulage des matériaux BMC [MAV 96, GUI 94, RUF 93], celui-ci reste un procédé délicat à mettre en œuvre par suite d'incompréhensions phénoménologiques, en particulier dans le domaine du comportement rhéologique.

Les *compounds* BMC sont élaborés à base de résines fortement chargées et renforcées de fibres de verre. Ils se présentent comme des fluides hétérogènes, non newtoniens, de forte viscosité dépendante du temps, avec une cinétique chimique complexe étroitement liée au degré d'avancement de la réaction. Néanmoins, l'interprétation de leur comportement rhéologique reste assez conventionnelle. Ainsi, Gibson *et al.* [GIB 85], lors de mesures de viscosité par rhéométrie capillaire sur presse à injecter, ont associé à leur comportement un écoulement de cisaillement en paroi et de type élongationnel à cœur. Les auteurs [GIB 85, GUL 92] ont mis en évidence le caractère pseudoplastique du matériau et ont montré que la viscosité élongationnelle est cent fois plus basse que la viscosité de cisaillement, contre trois fois pour la plupart des fluides. La dépendance chémo-rhéologique a été ensuite étudiée par Algave [ALG 89] et Blanc [BLA 88]. Quant aux mécanismes d'écoulement et d'orientation du renfort, l'état actuel des travaux ne permet pas de déduire une transposition des règles applicables aux matériaux thermoplastiques, même si de rares études de fond ont permis de relever quelques similitudes [BLA 88, MEN 00].

Ainsi, le présent travail s'inscrit dans le contexte général de l'optimisation du couple matériau-procédé, pour répondre aux besoins industriels d'amélioration des performances et de productivité. Il consiste, dans un premier temps, de mettre en évidence les mécanismes qui gouvernent l'écoulement des *compounds* BMC dans la phase de remplissage des moules au moyen d'une étude expérimentale sur un moule prototype. Ces mécanismes seront ensuite confirmés lors du moulage de plaques sur un moule industriel en étudiant notamment l'influence de la géométrie de l'alimentation. Enfin, l'influence de la présence de discontinuités géométriques sur l'écoulement, et par conséquent sur la structure du composite, sera évaluée.

## 2. Moyens expérimentaux

### 2.1. Matériaux BMC et conditions d'injection

Les *compounds* BMC utilisés, de formulation H et R, contiennent respectivement 20 % et 9,5 % en masse de fibres de verre de 14  $\mu\text{m}$  de diamètre et de 0,1 et 3 mm de longueur. Les résines de base sont des polyesters insaturés orthophtalique et maléique en solution dans un styrène. Les *compounds* sont moulés à 40 °C dans un moule chauffé à 150 °C avec un débit initial de 100  $\text{cm}^3/\text{sec}$ .

### 2.2. Machine et outillage d'injection

La presse à injecter de marque Dk Codim type 600/200 VPJ, de force de fermeture de 2 000 KN, équipée d'une vis BMC de 65 mm de diamètre est de conception standard, à fermeture verticale avec l'injection dans le plan de joint. Le modèle de pièce retenu pour l'étude est une plaque de 400 x 150 x 3 mm présentant, soit une géométrie simple, rectangulaire, soit deux accidents de forme, l'un frontal sur la demi-largeur de la pièce et placé au 2/3 de la longueur, l'autre tangentiel placé au tiers de la longueur et se développant sur la demi-largeur de la plaque (figure 1).

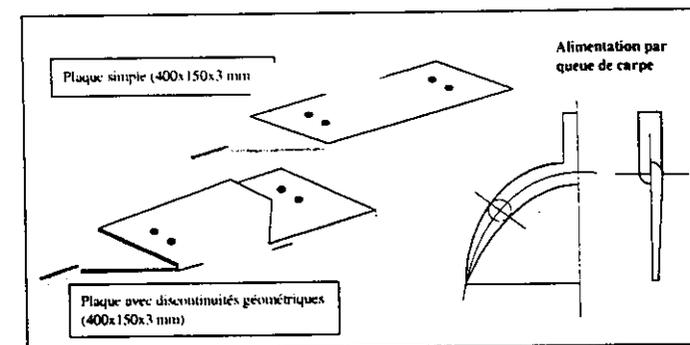


Figure 1. Représentation schématique des pièces et de l'alimentation par nappe

Les plaques sont alimentées par une nappe sur toute la largeur de la pièce dont la géométrie est présentée sur la figure 1. La régulation thermique des outillages est réalisée par des canaux indépendants, qui assurent une température de surface homogène avec une précision de  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Les empreintes sont instrumentées par deux capteurs de pression et quatre capteurs de flux localisés en vis-à-vis sur chaque face.

### 2.3. Mesure des orientations des fibres

La mesure de l'orientation des fibres dans l'épaisseur des pièces est représentative du mode d'écoulement du fluide dans l'empreinte lors de la phase de remplissage. La méthode la plus couramment utilisée pour la mesure de l'orientation des fibres sur des pièces moulées en injection est basée sur la microscopie optique en observant l'orientation des fibres dans un plan de coupe donné. Les échantillons sont enrobés dans une résine acrylique et subissent un polissage métallographique sous eau pour dégager les différents plans de coupe dans l'épaisseur. Ils sont ensuite photographiés dans le plan d'injection, plan (1,2) parallèlement à la direction d'injection à l'aide d'un microscope optique utilisé en réflexion (microscope de type CARL ZEISS JENAPOL). Les fibres appartenant au plan d'observation apparaissent sous la forme de trait, les fibres n'appartenant pas au plan sous la forme d'une ellipse et celles perpendiculaires au plan d'observation sous la forme d'un disque. La mesure permet de déterminer l'orientation tridimensionnelle des fibres à partir de la mesure des axes principaux de l'ellipse. Le calcul de l'orientation s'effectue selon la méthode développée par Bay [BAY 92]. Dans la méthode manuelle, l'opérateur doit digitaliser les quatre points qui représentent les axes principaux de l'ellipse (figure 2).

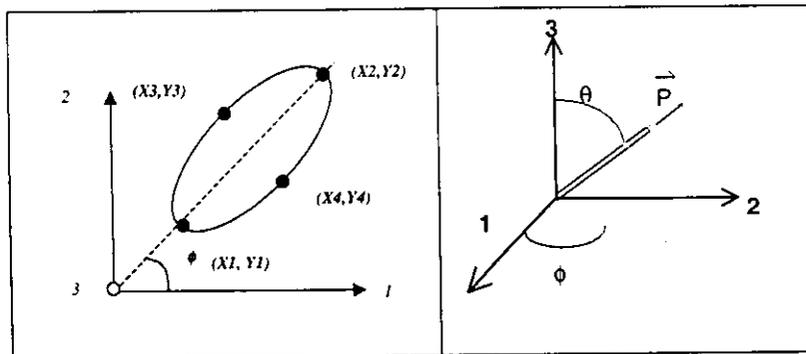


Figure 2. Définition des coordonnées cartésiennes des axes principaux de l'ellipse

En supposant que le diamètre des fibres est constant, on réduit le nombre d'opérations en digitalisant uniquement les deux limites du grand axe de l'ellipse.

Cette dernière hypothèse permet d'utiliser des méthodes de reconnaissance automatique par analyse d'image (Visilog 5.2 de Noesis) avec un accroissement considérable de la population étudiée qui passe de 800 à 1800 fibres. Dans un plan de coupe, le petit axe de l'ellipse,  $m$ , correspond au diamètre de la fibre,  $d$  :

$$m = d = \sqrt{(X3 - X4)^2 + (Y3 - Y4)^2} \quad [1]$$

Soit  $X = X2 - X1$  et  $Y = Y2 - Y1$ . Le grand axe est alors défini par :

$$M = \sqrt{X^2 + Y^2} \quad [2]$$

Connaissant  $X$ ,  $Y$ ,  $m$  et  $M$ , on peut alors calculer l'angle d'inclinaison  $\theta$ , et l'angle d'orientation  $\phi$  :

$$\cos \phi = \frac{X}{M} ; \quad \sin \phi = \frac{Y}{M} ; \quad \cos \theta = \frac{m}{M} ; \quad \sin \theta = \sqrt{1 - \frac{m^2}{M^2}} \quad [3]$$

Faisant alors référence à la définition du vecteur directeur  $p$  [ADV 87] et du tenseur d'orientation  $a_{ij}$ , il est possible de définir l'état d'orientation des fibres au sein d'un échantillon (équations 4 et 5).

$$a_{11} = \sin^2 \theta \cdot \cos^2 \phi = X^2 \left( \frac{1}{M^2} - \frac{m^2}{M^4} \right) \quad [4]$$

$$a_{33} = \cos^2 \theta = \frac{m^2}{M^2} \quad [5]$$

## 3. Résultats expérimentaux et discussion

### 3.1. Visualisation des mécanismes d'écoulement sur plaque simple

Une étude préliminaire [MEN 00, SER 00, MIL 00] approfondie du remplissage d'un moule industriel d'optique de phare et d'un moule de plaque simple a révélé la formation d'un front de matière complexe, qui se caractérise par la formation d'un front non collant au passage du seuil apparentant le BMC à un fluide à seuil [KUN 95], et un écoulement de type Fontaine à l'arrière de ce front [MEI 00]. Afin de comprendre les mécanismes mis en jeu lors de l'injection du BMC dans l'empreinte, un moule de plaque simple, basé sur la géométrie présentée sur la figure 1, a été conçu pour être équipé d'une fenêtre de mesure constituée de 5 plaques de PMMA 120 x 150 x 25 mm, contrôlée par une caméra vidéo numérique. De manière à séparer les différentes séquences du remplissage, l'espace

de dosage est scindé en trois parties élémentaires de  $60 \text{ cm}^3$  de BMC coloré, le canal de buse étant rempli de BMC de formulation H blanc. La température de l'outillage est fixée à  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  pour des raisons de sécurité et le débit initial de remplissage est de  $100 \text{ cm}^3/\text{sec}$ . Le protocole de mesure est présenté sur la figure 3.

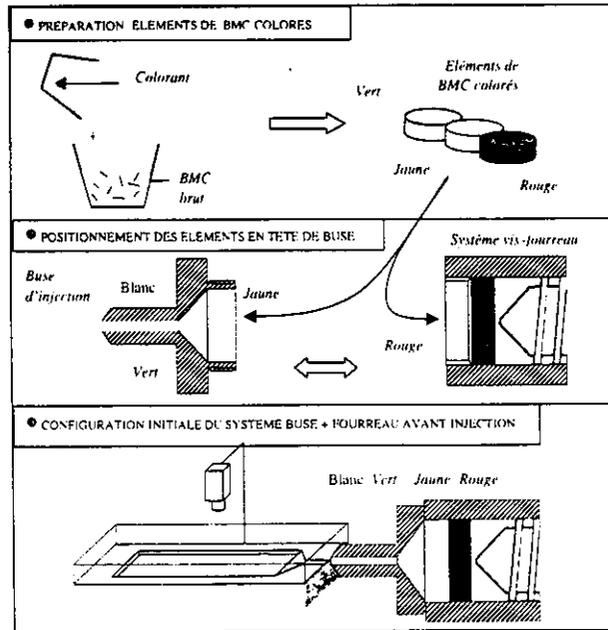


Figure 3. Protocole d'essai pour l'étude de l'écoulement dans une plaque simple

L'analyse de l'enregistrement vidéo corrobore les observations réalisées *a posteriori* lors du remplissage de l'empreinte. On observe en effet la formation d'un front non collant au passage du seuil, caractérisé par le BMC de couleur blanche sur la figure 4a. Cet élément de matière correspond à la quantité de BMC présente dans le canal de buse : il n'adhère pas aux parois, est d'épaisseur et de longueur constantes, et est poussé en fond d'empreinte lors du remplissage. Après le passage du seuil, il s'établit un écoulement radial dont le rayon augmente rapidement pour tendre vers l'infini (figure 4b), et dont sa longueur atteint le tiers de la plaque. Au-delà de cette limite, l'écoulement est unidirectionnel. On note une inversion de la position des couleurs par rapport à l'ordre de départ (figure 4c), ce qui tend à démontrer que les mécanismes de remplissage sont similaires à ceux déjà observés lors de l'injection des polymères thermoplastiques. Par ouverture de la plaque selon son plan moyen, la position des couleurs de BMC révèle que le remplissage s'effectue par la veine centrale (figure 4d).

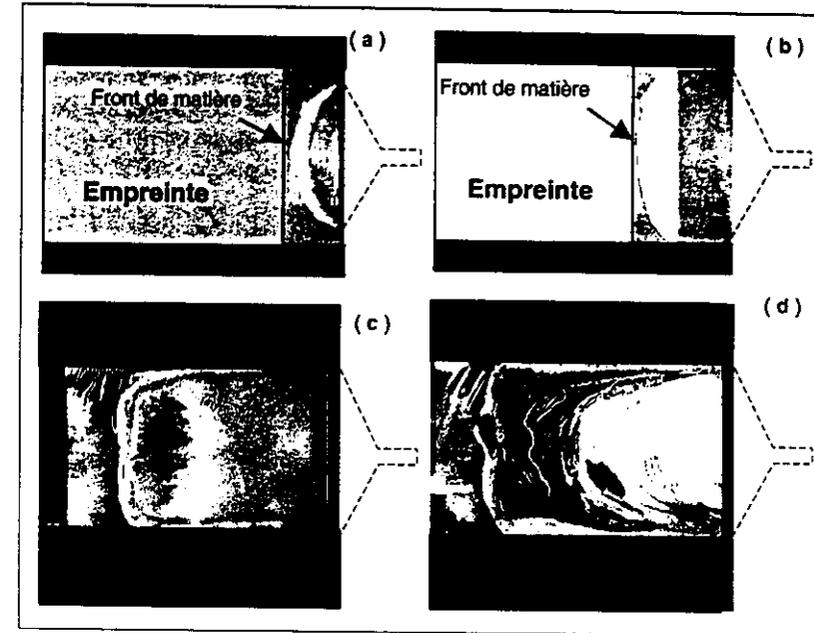


Figure 4. Clichés de la plaque injectée : (a) front non collant ; (b) extension radiale ; (c) vue de dessus en fin de remplissage ; (d) vue à cœur en fin de remplissage

Les résultats sont ensuite reproduits avec un moule de plaque simple, dans les conditions réelles de mise en œuvre. Le matériau injecté est de formulation H. Les températures d'outillage et d'injection sont fixées respectivement à  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . Le débit initial de remplissage est de  $100 \text{ cm}^3/\text{sec}$ . Les plaques injectées avec les éléments de BMC colorés, préparés selon le protocole présenté sur la figure 3, sont découpées suivant l'axe de symétrie (section B-B de la figure 5) et suivant un plan de coupe décalé par rapport à cet axe (section A-A de la figure 5).

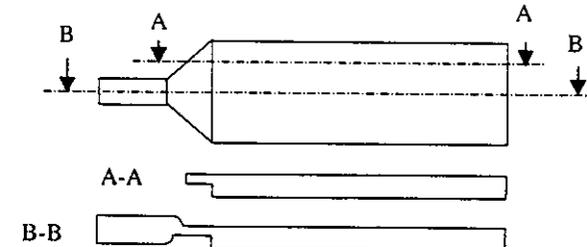


Figure 5. Plans de coupe pour l'analyse des écoulements

L'examen des clichés obtenus dans l'axe de symétrie de la plaque (section BB), confirme les mécanismes mis en jeu lors du remplissage de l'empreinte. Le BMC présent dans la buse est récupéré en fond de plaque ; il provient du front non collant poussé en fond d'empreinte lors du remplissage. La présence de couches de couleur verte (injectée en deuxième) démontre l'adhérence en paroi du matériau et l'accumulation successive des strates de couleur de l'entrée vers le fond (figures 6① à 6④) indique la formation de l'effet Fontaine.

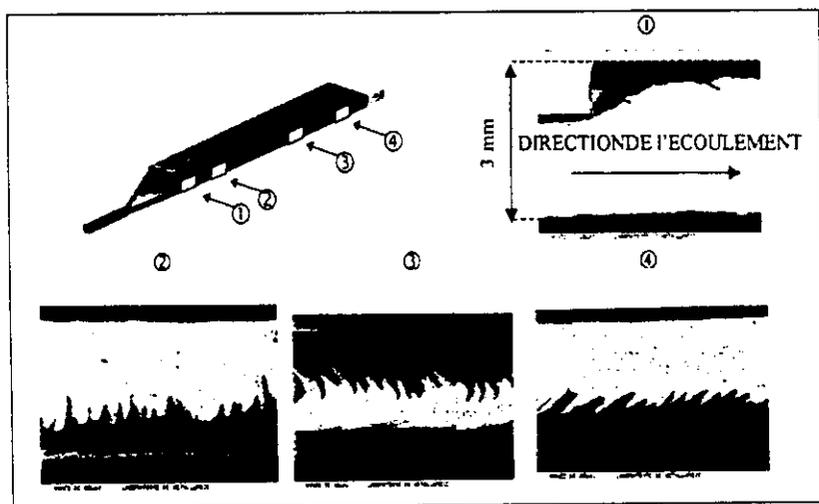


Figure 6. Étude de la coupe longitudinale dans l'axe de symétrie (section B-B)

On relève une dissymétrie de l'écoulement par rapport au plan moyen de la pièce qui est attribuable à deux origines connues, d'une part, une alimentation dissymétrique de la plaque induite par la position de la nappe par rapport au plan moyen et, d'autre part, par un canal d'alimentation lui-même dissymétrique (figure 5 section B-B).

Dans le plan de coupe décalé, l'écoulement non perturbé par les dissymétries de l'alimentation devient parfaitement symétrique par rapport au plan moyen de la pièce, comme l'illustre la figure 7.

Les corrections apportées par l'équilibrage du canal d'alimentation et un recentrage de la nappe ont montré une très nette amélioration de la symétrie d'écoulement par rapport au plan moyen de la pièce, comme l'illustre la figure 8 pour une injection bicolore.

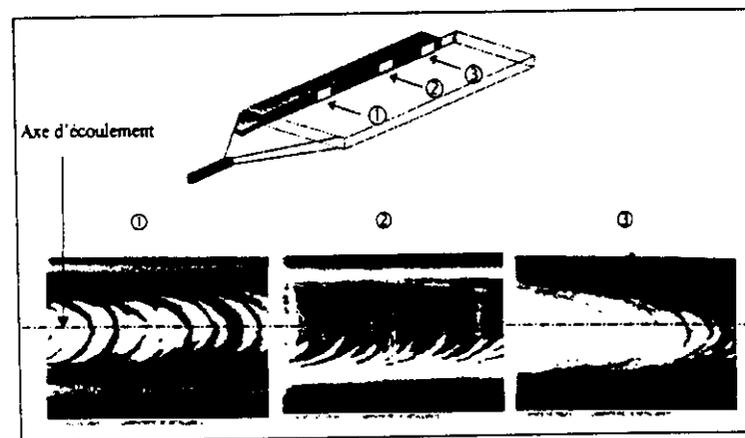


Figure 7. Étude de la coupe longitudinale décalée de l'axe de symétrie (section A-A)



Figure 8. Mise en évidence de la correction de la symétrie d'écoulement de la section A-A par une injection bicolore

### 3.2. Relation entre écoulement et orientation du renfort

Un échantillon est prélevé au centre de la plaque dans l'axe B-B. Les orientations des fibres sont mesurées selon la procédure décrite au paragraphe 2.3. La pièce montre une stratification en 5 couches. En paroi, sur une épaisseur d'environ 20 %, les fibres sont fortement orientées dans le sens de l'écoulement ( $a_{11} > 0.6$ ), à cœur, sur une épaisseur voisine de 68 %, l'orientation est perpendiculaire à la direction principale ( $a_{11} < 0.3$ ). La composante  $a_{33}$  du tenseur est voisine de zéro, signifiant que toutes les fibres se situent dans le plan d'observation, comme le montre la figure 9.

Dans le seuil, le front de matière adopte un écoulement d'extension radiale qui équivaut à un écoulement élongationnel divergent induisant une orientation transverse des fibres. Lorsque le rayon de front de matière dépasse le tiers de la plaque, il se produit une orientation dans le sens de l'écoulement provoqué par la diminution de la surface libre. Au front de matière, derrière le front non collant, il

s'établit un écoulement Fontaine et en arrière de ce front secondaire, l'écoulement de cisaillement oriente le renfort dans la direction du flux. Ces résultats corroborent l'étude réalisée par Blanc [BLA 88].

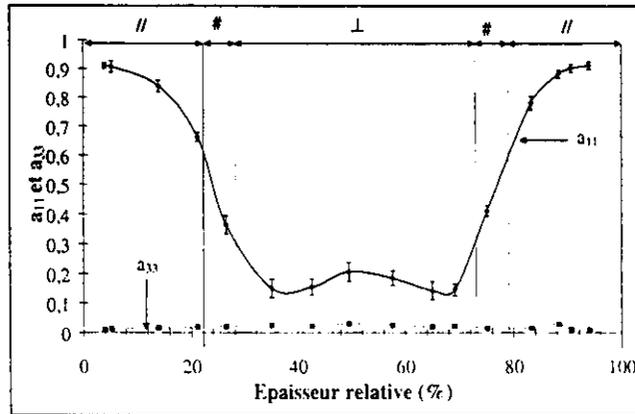


Figure 9. Profil d'orientation des fibres dans l'épaisseur au centre de la plaque, dans l'axe de symétrie pour la formulation H pour un débit de  $100 \text{ cm}^3/\text{sec}$

Le profil d'orientation mesuré pour la formulation R dont la longueur initiale des fibres est de 3 mm, indique que les mécanismes d'écoulement sont, dans la limite des paramètres expérimentaux étudiés, indépendants de la longueur du renfort, comme le montre la figure 10. L'augmentation du débit initial d'injection à  $300 \text{ cm}^3/\text{sec}$  est accompagnée d'une diminution de la zone de cœur et d'une intensification des zones de cisaillement.

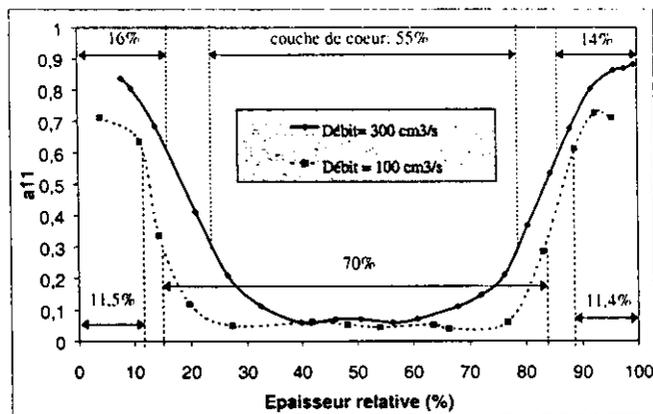


Figure 10. Profil d'orientation des fibres dans l'épaisseur au centre de la plaque dans l'axe de symétrie pour la formulation R, influence du débit de remplissage

### 3.3. Analyse du front de matière

Le mécanisme de formation du front non collant est étroitement lié à la géométrie du seuil, plus exactement à la différence d'épaisseur entre la nappe de la queue de carpe (2 mm) et celle de la plaque (3 mm). En effet, le taux en masse de résine polyester dans le BMC est faible au regard de celui des charges minérales. Au passage du seuil, le gonflement de la résine n'est pas suffisant pour que le matériau adhère immédiatement aux parois du moule. A ce stade, le matériau s'apparente au comportement d'un fluide à seuil et le renfort reste orienté dans sa configuration induite par le divergent de la queue de carpe. Ce comportement a été étudié par quelques auteurs [KUN 95, KOU 91] dans des écoulements divergents et convergents.

Les auteurs montrent par l'expérience et le calcul que l'écoulement est divisé en deux, une partie centrale où le cisaillement est nul avec un comportement solide et l'autre partie avec un comportement fluide (cisaillement en paroi). Ils définissent une limite caractérisée par le nombre de Herschel-Bulkey ( $H_b$ ) qui est le rapport des effets de seuil sur les effets de viscosité. Lorsque  $H_b$  est grand ( $> 5$ ), la valeur du seuil est importante, la couche centrale est épaisse, ce qui a pour effet d'entraîner la couche externe de vitesse plus faible, le profil des vitesses devient plat dans l'entrefer, et il n'y a pas de gonflement [KUN 95, BEL 96]. Les effets de seuil augmentent lorsque la contrainte seuil est élevée ou la vitesse faible dans la géométrie concernée.

Après l'entrée dans la plaque, on peut imaginer que, du fait des résistances à l'écoulement, le cisaillement à la paroi dans l'alimentation devient plus élevé. Les effets de viscosité sont plus importants, le profil de vitesses est parabolique et l'écoulement bouchon qui prédominait tend alors à disparaître. Dès que le matériau adhère à la paroi de l'empreinte, cela entraîne l'apparition d'un front secondaire de type Fontaine (figure 11).

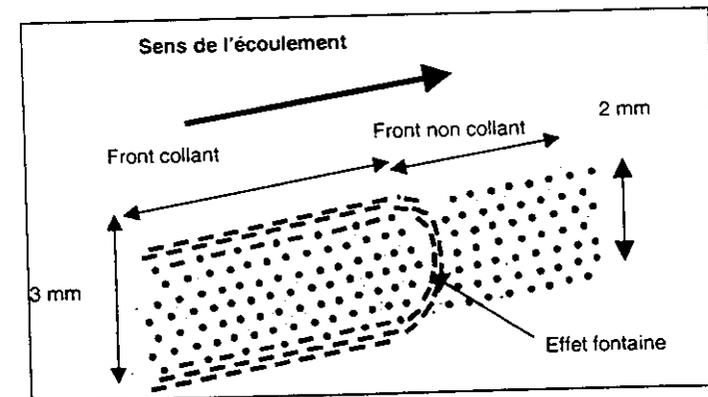


Figure 11. Schématisation de l'orientation du renfort au front de matière

### 3.4. Incidence de discontinuités géométriques

L'analyse des mécanismes d'écoulement a été également effectuée avec une plaque à géométrie complexe (figure 1) en incorporant des accidents de forme matérialisés par un changement de niveau et des obstacles frontal et tangentiel. Les résultats de l'étude montrent que le front non collant poussé par le front de matière s'écrase au passage du changement de niveau et que les discontinuités géométriques génèrent une augmentation des cisaillements dans le matériau, qui modifient sensiblement les orientations du renfort fibreux, comme le montre schématiquement la figure 12.

Avant l'obstacle (❶), la distribution d'orientation des fibres suivant l'épaisseur correspond à celle qui a été clairement définie précédemment (figure 10) avec schématiquement deux couches de surface et une couche de cœur.

Le passage du changement de niveau (❷) entraîne une augmentation significative du taux de cisaillement dans l'épaisseur. Les zones de surface, où les fibres sont orientées parallèlement à la direction de l'écoulement, sont plus épaissies.

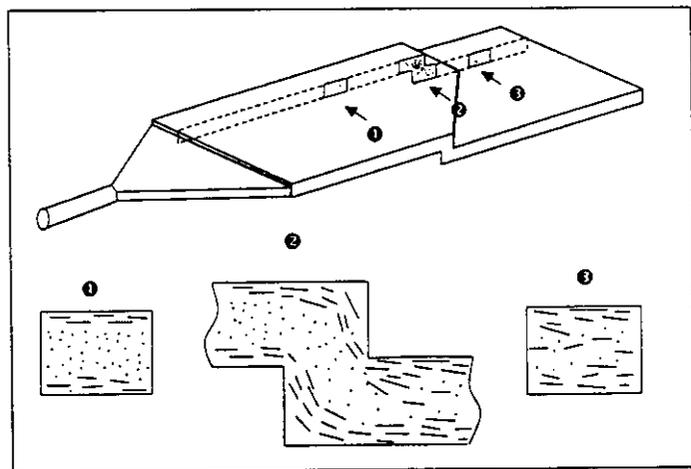


Figure 12. Schématisation de l'orientation des fibres au passage des discontinuités géométriques de la plaque de BMC, formulation R

En fond d'empreinte (❸), le champ de vitesses retrouve son profil initial, avec un taux de cisaillement maximal proche de la surface et nul à cœur. Néanmoins, les fibres préservent leur orientation induite par l'écoulement au travers de la discontinuité géométrique. Les fibres sont toujours dans le plan d'observation mais l'orientation transverse de la zone de cœur disparaît au profit d'une configuration aléatoire, comme l'illustre la figure 13.

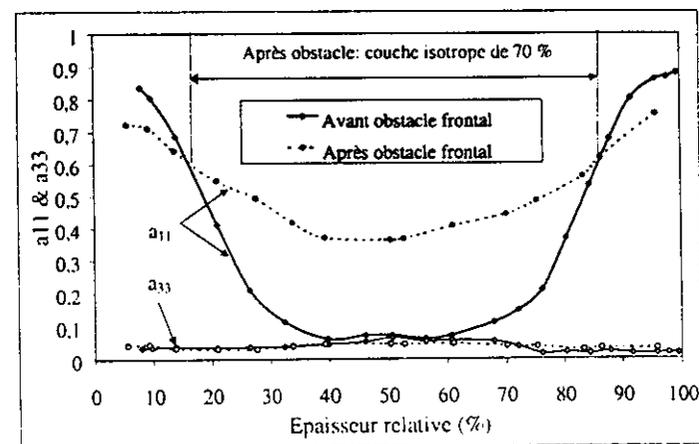


Figure 13. Influence des discontinuités géométriques sur le profil de distribution d'orientation des fibres dans l'épaisseur

Le faible taux massique (20 %) de résine polyester et le champ de contraintes induit par l'écoulement lors du remplissage de la queue de carpe sont à l'origine de la formation du front non collant. Le gonflement volumique de la résine au passage du seuil n'est pas suffisant pour que le *compound* adhère immédiatement aux parois de l'empreinte. Il apparaît également que la présence d'une rupture géométrique a pour effet d'éliminer ce front non collant.

La modification la géométrie d'entrée en pièce par une augmentation de l'épaisseur de la nappe d'alimentation à 4 mm, combinée à une symétrie et une discontinuité géométrique, a ensuite permis de supprimer totalement le front non collant et de faire disparaître les dissymétries [MEI 00].

### 4. Conclusions

L'objectif de cette étude était de mettre en évidence les mécanismes d'écoulement associé au BMC lors de l'injection. Un moule prototype de plaque à fenêtre transparente a permis de révéler 3 zones d'écoulement distinctes de l'alimentation vers le fond d'empreinte :

- au passage du seuil, il y a formation d'un front non collant d'épaisseur et de longueur constante, le comportement du matériau s'apparente à celui d'un fluide à seuil ;
- un écoulement radial divergent après le passage du seuil induit une elongation majoritaire par rapport au cisaillement ;

- un écoulement unidirectionnel après le premier tiers de la plaque où les contraintes de cisaillement participent à l'orientation du renfort dans la direction de l'écoulement.

L'expérimentation a été ensuite validée sur un moule de plaque simple dans les conditions réelles de transformation. On a pu démontrer l'existence d'un écoulement Fontaine en arrière du front non collant avec la formation d'une couche de surface constituée du matériau injecté en premier. Les plaques injectées ont une structure stratifiée cœur/peau, l'épaisseur de la couche de surface étant voisine de 10 % de l'épaisseur totale.

L'étude de l'orientation du renfort a permis de corroborer les observations. Les pièces ont montré une stratification en 5 couches. L'écoulement Fontaine présent au front de matière provoque la formation d'une couche de surface où les fibres sont orientées préférentiellement dans la direction de l'écoulement. Il s'établit en amont du front de matière, un écoulement de cisaillement qui est à l'origine d'une couche de cisaillement maximale dans laquelle les fibres sont fortement alignées dans la direction de l'écoulement. Le canal divergent de la queue de carpe oriente les fibres perpendiculairement à l'écoulement. Le taux de cisaillement étant normalement nul à cœur, il existe une couche de fibres orientées transversalement non perturbée par l'écoulement. La transition entre les couches de surface et la couche de cœur est assurée par une couche où l'orientation est aléatoire. L'épaisseur relative des différentes couches est affectée par une modification du débit d'injection, qui se traduit par une modification de la couche de cœur. Cependant, même si la présence de discontinuités géométriques, comme un changement de niveau à épaisseur constante, ne perturbe pas la formation d'une peau de surface au-delà de l'obstacle, celui-ci affecte de façon significative le profil d'orientation en éliminant la couche de cœur.

#### Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier la Société Menzolit CV pour son support financier et technique, ainsi que les laboratoires du CRMD d'Orléans et de l'Ecole Polytechnique de Nantes pour leur participation scientifique pour la mesure des propriétés de surface et pour la compréhension du comportement thermique.

#### 5. Bibliographie

- [ADV 87] Advani S.G., Ph. D. Thesis, University of Illinois, Urbana, IL 1987.
- [ALG 89] Algave H., Cinétique chimique et rhéologique des systèmes polyester insaturé-styrène, Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 1989.
- [BAY 92] Bay R.S., Tucker III C.L., "Stereological measurement and error estimates for three-dimensional fiber orientation", *Polym. Eng. Sci.*, vol. 32, 1992, p. 240-253.

- [BEL 96] Belhardi M., Ecoulement de fluide à seuil au travers de singularités convergentes et divergentes, Thèse de Doctorat, Institut polytechnique de Grenoble, 1996.
- [BLA 88] Blanc R., Etude de l'injection des composites polyesters thermodurcissables : Relation entre la phase de remplissage des moules et l'orientation du renfort, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale des Mines de Paris, 1988.
- [GIB 85] Gibson A.G., Williamson G.A., "Shear and extensional flow of reinforced plastics in injection molding: effect of temperature and shear rate with bulk molding compound", *Polym. Eng. Sci.*, vol. 25, n° 15, 1985, p. 968-979.
- [GUI 94] Guillon V., Sur l'origine de la compensation du retrait de polymérisation pour différentes formulations à base de polyester insaturé et de polyacétate de vinyle, Thèse de Doctorat, Université de Lille I, 1994.
- [GUL 92] Gulino J., "Determination of shear and the effects of fiber orientation during injection of a BMC compound", *Vetrotex International*, 1992, p. 795-806.
- [KOU 91] Kouamela N.D., Etude expérimentale des écoulements en charge de fluide à seuil, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1991.
- [KUN 95] Kunze B., Les écoulements de fluide à seuil en sortie de filière : modélisation et expériences, Diplôme d'Etudes Approfondies, Institut Polytechnique de Grenoble, 1995.
- [MAV 96] Mavon C., Les composites BMC : Influence des constituants sur la microstructure et les propriétés mécaniques, Thèse de Doctorat, Université de Franche-Comté, 1996.
- [MEI 00] Ménio S., Optimisation du moulage par injection des composites BMC : Relations écoulement/structure/état de surface, Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille/Ecole des Mines de Douai, 2000.
- [MEN 00] Ménio S., Lafranche E., Pabiot J., Ollive C., "Structure/Process/Part quality relationship for BMC injection molding", *Journal of Inj. Mold. Tech.*, vol. 4, n° 3, September 2000.
- [MIL 00] Millischer A., Transferts thermiques dans le procédé d'injection BMC (bulk molding compound), Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique de l'Université de Nantes, 2000.
- [PRI 88] Pritchard M., Gibson A.G., "Property modification of bulk molding compounds for use in injection molding", *Polymer Composites*, vol. 9, n° 2, April 1988.
- [RUF 93] Ruffier M., Mélange polyester insaturé-polyacétate de vinyle : Etude de la morphologie et de la compensation du retrait de polymérisation, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1993.
- [SER 00] Serré C., Etude physico-chimique de la surface de matériaux composites : Cas particulier du BMC, Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, 2000.

# A NOVEL ADAPTIVE PROCESS CONTROL FOR INJECTION MOULDING OF BMC AND CIC POLYESTER COMPOUNDS

Eric Lafranche, Laura Cilleruelo, Marc Ryckebusch, Patricia Krawczak

Ecole des Mines de Douai, Polymers and Composites Technology Department  
941 rue Charles Bourseul, BP10838, 59508 Douai Cedex, France  
E.mail: lafranche@ensm-douai.fr

(Received 8/05 ; accepted 12/05)

## ABSTRACT

The formulation of unsaturated polyester Bulk Moulding Compounds (BMC) or Continuously Impregnated Compounds (CIC) induces a variation of their reactivity or viscosity, which reflects the heterogeneity of the material batches produced. This experimental study has pointed out the benefits brought by an advanced process control of the injection moulding holding stage (feedback control on the polymer pressure in the mould cavity with automatic set up of holding time) compared to a regular process control (feedback control on the hydraulic pressure). The advanced process control actually leads to the reduction of the scattering observed on bulk (weight, specific gravity), surface (porosity, roughness) or mechanical properties (Charpy impact strength). It allows smoothing the thermal perturbations induced by a manufacturing start-up, as well as the rheological perturbation due to the material batches heterogeneity that are frequently encountered in the unsaturated polyester compound injection moulding industry. This scattering decrease, centred on the mean value of the target properties, directly involves significant quality and productivity improvement.

**KEYWORDS:** BMC, injection moulding, thermosetting compound, process control, surface porosity, impact strength.

## 1. INTRODUCTION

The use of short fibre reinforced thermosetting resins such as Bulk Moulding Compound (BMC) is notably developing in automotive or electric applications for example. The interest for this kind of composite materials is that part manufacturing can be achieved by means of moulding technologies similar to those used for fibre reinforced thermoplastics, while significantly increasing the mechanical and thermo-mechanical performances as well as the dimensional stability. Considering BMC processing technologies, high-pressure injection moulding is mostly used. This cost-effective manufacturing process makes it possible to produce in one-shot parts that may integrate many functions. However, a further growing of the use of BMC parts in many industrial sectors still requires a significant improvement of the mechanical, bulk or surface properties of the BMC composites.

The injection moulding of thermoplastics is an already widely investigated processing technology. This manufacturing process can therefore benefit from both huge technological and scientific advancements in fields such different as understanding of thermo-rheological mechanisms,

numerical simulation or process control. On the opposite, injection moulding of thermosetting materials, and in particular of BMC compounds, did not benefit from similar evolutions up to now. Actually, even if some studies [1-4] have contributed to a better scientific understanding of such materials and of their processing induced properties, the results obtained at a laboratory scale are rarely transposed to industrial production lines. As a consequence, BMC injection moulding remains a processing technology that is rather difficult to optimise and waste parts are still too numerous.

Our group has initially developed for thermoplastics and then patented an advanced process control system for injection moulding machines [5, 6]. It relies on a cycle-to-cycle reduction of the manufacturing process associated variability, which is obtained thanks to a better control of the injection moulding holding stage through implementation of a feedback control on the polymer pressure in the mould cavity. Weight of the injection-moulded parts is usually chosen as the quality criterion [7, 8]. However a relationship between parts weight and dimensional stability has been pointed out [9, 10]. Some other authors also confirm that weight is a good image of the

dimensional quality of injection moulded parts, the latter depending directly on the holding stage. This advanced process control is based on the understanding of the physical phenomena occurring during an injection cycle by means of the thermodynamic pressure-volume-temperature (PVT) diagrams of the polymers. Representing the injection moulding cycle on such diagrams allows determining the ideal control mode of the manufacturing process.

When moulding thermosetting compounds such as BMC, it is nevertheless much more difficult to properly control the manufacturing process because of the existence of cross-linking and shrinkage-compensating reactive mechanisms, which are coupled with pressure and temperature effects. Even though flow mechanisms of these materials may be sometimes assimilated to those of thermoplastics [13-15], the variation observed in the viscosity and the reactional kinetics of the material batches induces many manufacturing defects. These flaws have negative consequences on the parts aspect, mechanical or dimensional or properties [1.14.16].

The interrelationship between processing parameters, compound formulation and resulting bulk and surface properties of BMC injection-moulded parts have been extensively investigated by our group at an industrial scale [13.14.16]. In order to fully assess the moulding behaviour of such materials, four variables have to be considered: temperature  $T$ , pressure  $P$ , specific volume  $V$  and curing reaction advancement rate  $\alpha$ . If, as for thermoplastics, the injection moulding cycle fits part-to-part on the same thermodynamic PVT path, then the variations affecting the material or the

process may be partly smoothed and the homogeneity of the production runs thus improves.

The aim of this paper is therefore to contribute to the optimisation of the BMC injection moulding cycle through the implementation of an accurate control of the compound thermo-mechanical history during its cross-linking stage. In practice, some representative parameters of the process (temperatures, resin catalysis, holding time ...) are automatically adapted during the moulding cycle (cycle-to-cycle regulation), so as to limit parts quality scattering in spite of the perturbations induced by the manufacturing process. The relative effect of the variation of these input parameters is assessed by different output parameters such as bulk properties (weight or specific gravity), surface properties (roughness or porosity) or mechanical properties (impact strength).

## 2. EXPERIMENTALS

### 2.1 Materials

The Bulk Moulding Compounds (BMC) and Continuously Impregnated Compounds (CIC), provided by Menzolit (France), have different physical and rheological properties (Table 1). They are based on solutions of unsaturated orthophthalic and maleic resins in styrene.

### 2.2 Injection moulding equipment and conditions

The different compounds were moulded at 40°C in a mould heated at 145°C with an initial volume flow rate 365 cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>. The experiments were carried out on a 2000 kN clamping force injection moulding machine (DK Codim, France). The machine has an

**Table 1:** BMC and CIC polyester compounds main properties (Brookfield viscosimeter measures varied out at 5 and 20 rd/min)

Formulation	BMC - B	BMC - D	BMC - F	BMC - G	CIC - N	CIC - V	CIC - G
Viscosity 5 T* /Poise					971	264	646
Ratio 5/20 T*					2.03	1.5	1.31
Paste Reactivity 140°C /s	39	43	44	47	157	161	146
Peak Time /s	20	25	26	25	30	31	32
Peak Temperature /s	110	115	118	118	121	120	119
Max. Speed /%/°C	4.8	6.6	7.8	7.9	14.2	12.3	8.8
$\alpha$ Peak /%	23.38	23.43	26.99	27.97	33.70	34.20	29.50
Maturation 4 days	-	-	-	-	315	311	386
Specific gravity	1.94	1.94	1.94	1.97	1.79	1.79	1.71
Glass content /% wt	14	14	14	14	28	28	25
Shrinkage /%	-0.06	0.01	0.01	0.02	0.15	0.16	0.1

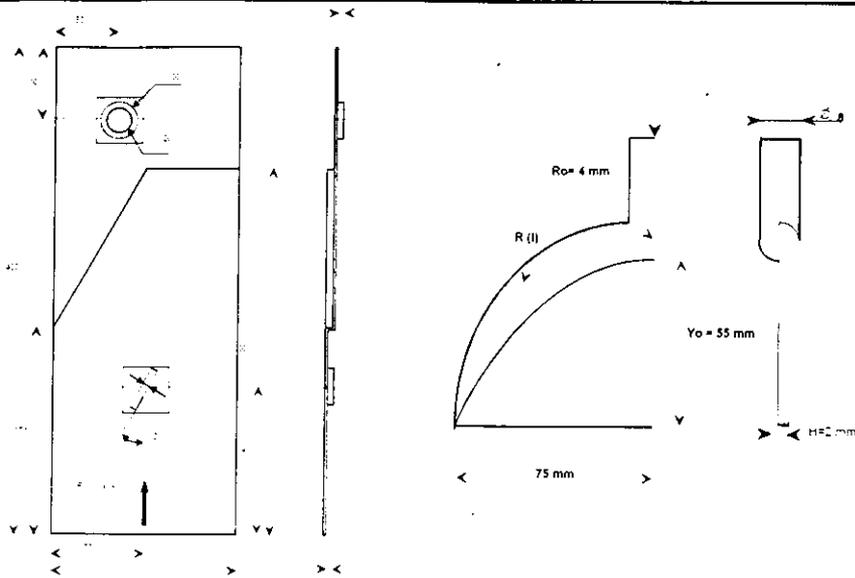


Fig. 1 : Plastic part and fan gate geometry

injection gate located in the parting line and is equipped with a special BMC 65 mm diameter screw.

The prototype injection mould is a rectangular plate of 400 x 150 x 3 mm. The feeding of cavity is made by a fan gate over its whole width (unidirectional flow in the longitudinal direction of the plate). This mould was specially designed so as to reproduce some geometrical discontinuities (such as frontal and tangential steps, ribs, bosses with hole) occurring on real industrial moulds. Location on the plate, dimensions and geometry of these shape accidents are reported on Fig. 1. Such discontinuities locally induce perturbations of the compound flow, weld lines, incomplete feeding and/or porosity. The mould temperature is controlled by means of independent channels, which ensure the surface temperature homogeneity with an accuracy of  $\pm 1^\circ\text{C}$ . The mould cavity is equipped with pressure sensors (Kistler) and four heat flux sensors (ISITEM, France) facing each other.

### 2.3 Characterisation of the injection-moulded parts

The produced parts are all weighted on a scale of 0.01 g accuracy. The specific gravity is determined on two 35x35 mm samples, including respectively the rib and the boss, according to standard NF T 51-063 (hydrostatic scale method) by means of a scale of 0.1 mg accuracy.

For BMC parts, assessment of aspect properties is carried out in terms of size and number of

macroporosities (surface voids) and of surface ratio. The estimation of the amount of macroporosities is carried out at three different locations (at the rib, the boss and the step of the plate) according to the following procedure. The parts are covered with a pink die. After waiting 30 s, a revealer is applied. The surface defects (porosities) are then ranked as follows:

0 – Small porosities ( $\leq 1\text{ mm}$ ), low amount (*almost perfect part*)

1 – Small porosities, high amount

2 – Large porosities ( $> 1\text{ mm}$ ), low amount

3 – Large porosities, high amount (*waste part*)

The qualitative assessment is carried out by a person who does not know the moulding conditions and compound references used to manufacture the parts.

The other quantitative method used to assess the surface properties is the measurement of the surface ratio as defined by SERRE [17]. This ratio is determined from the local measurement of gloss and haze using a Haze-Gloss equipment (Byk-Garner), and is calculated by equation (1):

$$R = \frac{\text{Haze}}{\text{Haze} + \text{Gloss}} \quad (1)$$

For CIC parts, the edgewise Charpy impact strength is measured on 10 test samples at room temperature according to standard ISO 179-1 by mean of an impact pendulum (Zwick). Test coupons are cut at both the

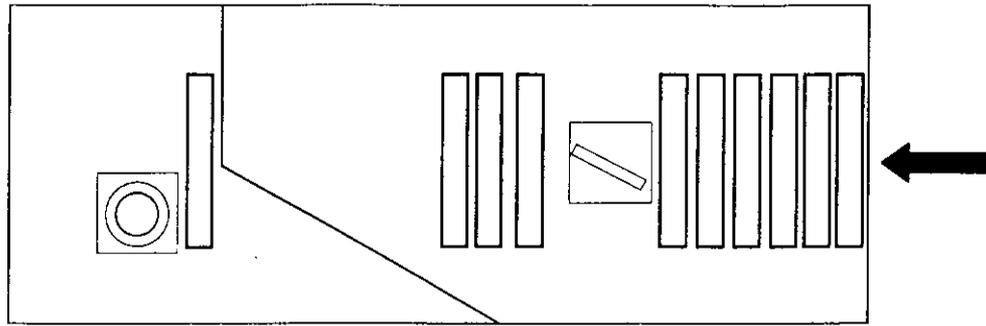


Fig. 2 . Cutting pattern of the Charpy impact test samples

entry and the end of the plate, as shown on Fig. 2, so as to evaluate the effect of the geometrical accidents located on the part.

#### 2.4 Advanced control mode of the injection moulding machine

The advanced process control mode of the injection moulding machine, named "feedback control on the polymer pressure" (PPFC) [7,8-10], aims at keeping constant the polymer pressure in the mould cavity during the holding stage. In order to achieve this result, a pressure sensor is located in the cavity and linked to a control card. This process control mode makes it possible to impose locally a well-controlled thermomechanical history during the post-filling stage of the moulding cycle.

Compared to the regular process control mode of injection moulding machines (feedback control on the hydraulic pressure, named HPFC), the use of a pressure sensor located in the mould creates an extra technological parameter to be taken into account and optimised. The pressure sensor signal is compared to a set up value and the process control occurs through a servo-valve, which controls the hydraulic pressure (Fig. 3).

The measurement of the pressure occurs thanks to the entry sensor located at 65 mm from the gate on the part mid-axis. An electronic amplifier compares the set up value to the one measured by the control sensor. The process control stability depends on the amplification quality. The control is carried out by means of an adaptive gain system, in which the gain grows so as to increase the precision, and by means of a PID (Proportional/Integral/Derivative) regulator required to get a quick and accurate response. The control card delivers a set up value to the electro-hydraulic servo-valve, which controls the injection ram oil flow rate. The hydraulic pressure is modified so as to keep constant for a given time the polymer pressure in the mould cavity during the holding stage.

### 3. RESULTS

#### 3.1 Investigation on BMC compounds

The investigations carried out on unsaturated polyester BMC compounds mainly aims at:

- Assessing the effect of the process control mode on the moulded parts homogeneity, based in particular on the measurement of two main characteristics (parts weight and specific gravity measured at the most significant geometrical

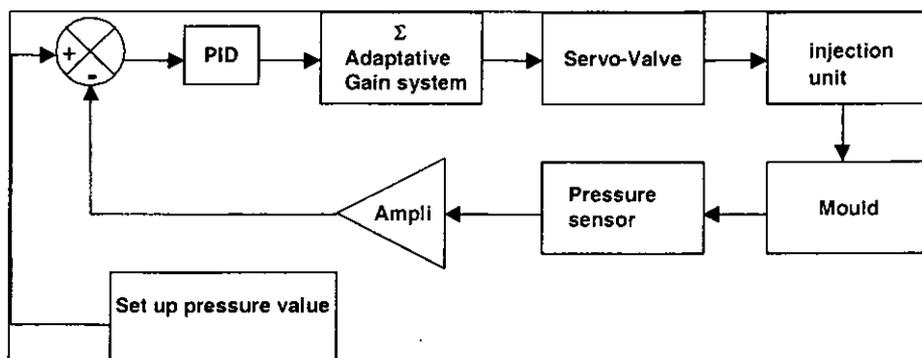
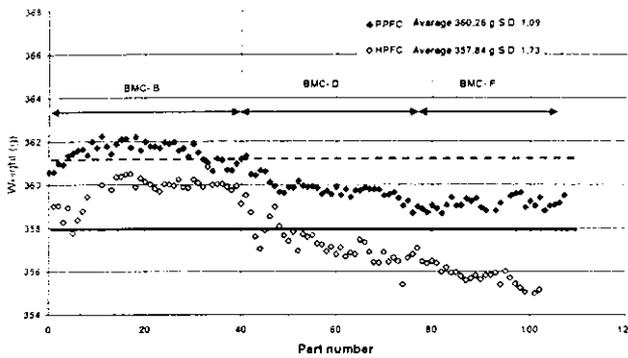


Fig. 3 . Principle scheme of the advanced process control

**Table 2:** Influence of the regular and advanced injection moulding process control modes on the weight and specific gravity of the BMC-B, BMC-D and BMC-F plates.

Regular process control (HPFC)		Advanced process control (PPFC)		Gain PPFC/HPFC
Part weight /g		Part weight /g		
Mean value	357.84	Mean value	360.98	37 %
Standard deviation	1.73	Standard deviation	1.09	
Specific gravity at rib		Specific gravity at rib		40,3%
Mean value	1.8865	Mean value	1.9026	
Standard deviation	0.0139	Standard deviation	0.0083	
Specific gravity at boss		Specific gravity at boss		66,3%
Mean value	1.8907	Mean value	1.9003	
Standard deviation	0.0086	Standard deviation	0.0029	



**Fig. 4:** Evolution of the part weight during a typical production run for both the regular and advanced injection moulding process control modes (BMC-B, BMC-D and BMC-F).

accidents such as the rib and the boss).

- Estimating the surface properties improvement through a quantitative evaluation of the surface porosity, especially at the geometrical accidents.

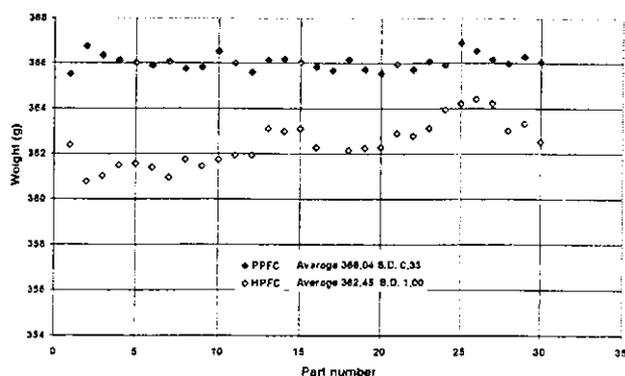
Two manufacturing runs are performed, the first one with the regular process control mode of the injection moulding machines during the holding stage (HPFC), the other one with the advanced process control mode (PPFC). The different compounds are injected successively, so as to simulate the perturbations due to production start up and to the fluctuation of the material batches quality by means of forced variations in compounds rheology and reactivity. In the case of the BMC-G formulation, the analysis of the weight and specific gravity has been carried out separately, as the initial density of the compound is very different from the other materials.

The advanced process control induces an important reduction of the parts weight scattering, which decreases by 37% compared to the regular process

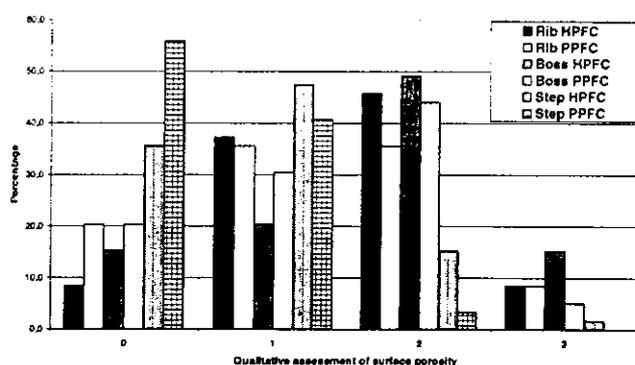
control (Table 2). This reduction reaches 50% in average when a focus is made on the specific gravity measured at both the rib and boss.

Fig. 4 shows the evolution of the part weight for both injection moulding process control modes. In the case of the regular process control (HPFC), the thermal perturbation induced by the manufacturing start up (that is to say the compound and mould temperatures stabilisation stage) involves an increase of the parts weight. The successive injection of the materials BMC-D and BMC-F then results in a weight reduction. In the case of the advanced process control (PPFC), even if the general trend of the curve is similar as previously, the average weight over the overall production is higher and the scattering is much lower. For the BMC-G compound, which has a higher initial specific gravity, the advanced process control enables a 60% reduction of the weight scattering over a 30-parts production run including the manufacturing start up (Fig.5).

Regarding the parts aspect properties, the relative amount of parts for each porosity ranking grade (0 to 3) at each location (rib, boss, step) and for both the regular and advanced injection moulding process control modes is reported on Fig. 6. The visual inspection of the macroporosities shows that the advanced control mode tends to reduce the severity of surface porosity, especially at the step. Surface flaws of type 3 (high amount of large porosity) actually disappear at the step, and significantly diminish at the boss while being unchanged at the rib. Surface flaws of type 2 (low amount of large porosity) are reduced by (to 10% depending on the geometrical accident that is considered. From a



**Fig. 5:** Evolution of the part weight during a production run for both the regular and advanced injection moulding process control modes (BMC-G).



**Fig. 6:** Qualitative assessment of the surface porosity at the geometrical accidents (rib, boss, step) of the BMC plates (all references together).

general point of view, using the advanced injection moulding process control thus allows reducing considerably the number and the size of macroporosities (ranking level 2 and 3), whatever the compound and/or the process perturbation (thermal or rheological) is.

If the surface ratio  $R$ , image of the roughness as defined in §2.3, is considered, the general scattering

on the overall production remains quite constant whatever the process control mode is (regular or advanced) (Table 3). However, a significant improvement of the parts surface quality is noticed with the advanced injection moulding process control that reaches about 4% on the whole part and even 7% at the end of the part (4 points of measurement). This positive effect is still more visible for the BMC-B compound, for which the global surface quality improvement reaches 7,5% on the whole part with moreover a scattering reduced by 50%. For the BMC-D compound, the global average value of the surface ratio  $R$  is conserved, whereas the scattering diminishes by 36%. For the BMC-F compound, the surface ratio  $R$  does not vary a lot but a higher scattering is observed at the end of the part. The surface ratio has not been measured on the BMC-G compound.

### 3.2 Investigation on CIC compounds

Processing problems of CIC compounds are usually related to their high viscosity due to both the maturation stage and the fibre length. In practice these compounds are preferred when better mechanical properties are required. CIC parts are mainly moulded by means of injection-compression technologies. However, the same processing technique as for BMC compounds (injection moulding) will be kept here for the investigations.

The experimental approach adopted is the same as previously for the BMC compounds. The homogeneity of the manufacturing is assessed first through parts weight measurement, and then through determination of edgewise Charpy impact strength. As previously, because of the lower initial specific

**Table 3:** Quantitative assessment of the surface aspect of the BMC-B, BMC-D and BMC-F plates.

Overall production	Regular process control / HPFC				Advanced process control / PPFC		
	Total	Entry	End		Total	Entry	End
Mean value	0.859	0.835	0.884	Mean value	0.828	0.834	0.822
Standard deviation	0.065	0.077	0.040	Standard deviation	0.064	0.080	0.043
<b>Compound BMC-B</b>							
Mean value	0.832	0.749	0.916	Mean value	0.770	0.743	0.798
Standard deviation	0.093	0.015	0.046	Standard deviation	0.048	0.010	0.055
<b>Compound BMC-D</b>							
Mean value	0.860	0.844	0.876	Mean value	0.861	0.886	0.836
Standard deviation	0.053	0.064	0.037	Standard deviation	0.034	0.024	0.021
<b>Compound BMC-F</b>							
Mean value	0.886	0.911	0.859	Mean value	0.883	0.919	0.846
Standard deviation	0.027	0.006	0.005	Standard deviation	0.037	0.003	0.012

**Table 4 :** Influence of the regular and advanced process control modes on the weight of the CIC plates.

Regular process control (HPFC)		Advanced process control (PPFC)		Gain PFC/HPFC
Weight. CIC-N and CIC-V /g				
Mean value	328.93	Mean value	336.49	
Standard deviation	1.55	Standard deviation	0.97	37.4 %
Weight. CIC-G /g				
Mean value	312.58	Mean value	322.42	
Standard deviation	1.44	Standard deviation	0.69	52 %

gravity of this compound, the analysis of the CIC-G material is carried out separately.

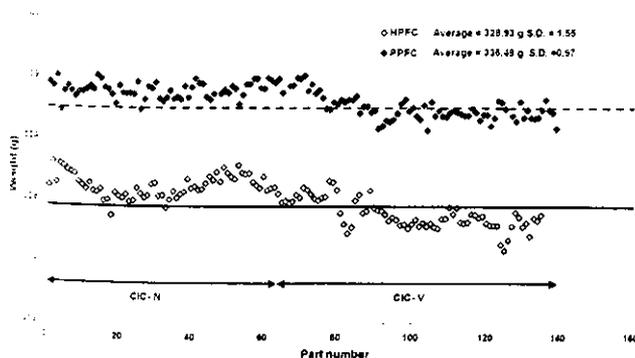
Table 4 shows that, once again, the advanced injection moulding process control leads to a reduction of the moulding heterogeneity in term of weight by 37% for the CIC-N and CIC-V compounds, and by 52% for the CIC-G one. The parts average weight is also higher. The perturbations due to manufacturing start up (thermal perturbation) and to successive injection of different material batches (rheological perturbation) are clearly smoothed by the advanced process control (Figs. 7 et 8).

The advanced process control decreases the scattering on the Charpy impact strength by about 7% on the overall production (Table 5). However, if the different materials are considered separately, light and shade have to be introduced in this general trend. The scattering is effectively reduced by 58% and 32% for materials CIC-N and CIC-G respectively, whereas it increases by 16% for material CIC-V, even if a slight improvement of the impact strength is noticed.

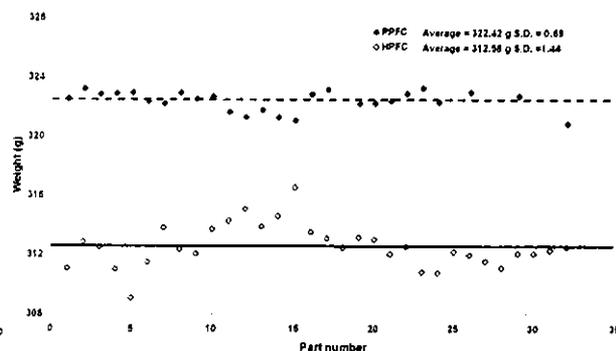
**DISCUSSION**

Previous investigations carried out by our group in the field of BMC injection moulding in order to

improve both bulk and surface properties of manufactured parts have highlighted the relationship existing between parts properties and processing related thermodynamic history [13-16]. The holding stage of the injection moulding cycle, through its duration and the imposed pressure law, actually governs parts quality, and in particular aspect properties. The mechanisms explaining this relationship can be described as follows. During the filling stage, a pure resin skin layer is formed, depending on both the mould temperature and volumetric flow rate levels, and the internal release agent migrates towards the outermost surface of the part to form a continuous thin film [1,17,18,19]. A positive pressure along the entire moulding cycle is the evidence of permanent and continuous contact between the mould wall and the material. In that case, the release agent can be uniformly distributed on the whole part surface so as to prevent local adherences. Such local adherences could induce some fracture of the polyester layer, thus make appear the polyester nodulary network and therefore generate surface defects after part ejection [13,17,20]. Moreover, the holding time and pressure adjustments prevent the local part shrinks (an other origin of surface defects), and favour the compound densification that increases the part mechanical properties. That is the reason why



**Fig. 7:** Evolution of the part weight during a typical production run for both the regular and advanced injection moulding process control modes (CIC-N, CIC-V).



**Fig. 8:** Evolution of the part weight during a production run for both the regular and advanced injection moulding process control modes (CIC-G).

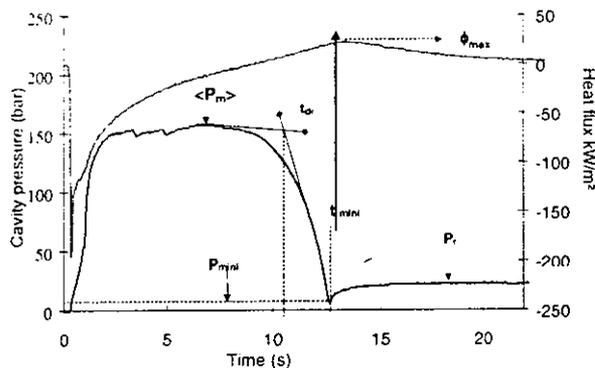
**Table 5:** Influence of the regular and advanced process control modes on impact strength of the CIC plates

Regular process control /HPFC		Advanced process control /PPFC		Gain PPFC/HPFC
Overall production	Impact strength KJ/m <sup>2</sup>		Impact strength KJ/m <sup>2</sup>	
Mean value	15.57	Mean value	15.87	7.3%
Standard deviation	5.31	Standard deviation	4.92	
<i>Compound CIC-N</i>				
Mean value	11.14	Mean value	11.88	58%
Standard deviation	2.55	Standard deviation	1.07	
<i>Compound CIC-V</i>				
Mean value	21.69	Mean value	22.33	-15.9%
Standard deviation	2.07	Standard deviation	2.40	
<i>Compound CIC-G</i>				
Mean value	21.29	Mean value	23.23	32.4%
Standard deviation	2.87	Standard deviation	1.94	

the results obtained on both prototype and industrial moulds have previously shown that injection-moulded parts quality depend on the relationship between the resin catalysis and the processing parameters (mould temperature, holding pressure level and holding time).

Heat flux and cavity pressures records demonstrate that the optimum duration of the holding stage has to be adjusted according to the resin cross-linking kinetics (Fig. 9). This peculiar point corresponds to the superposition of two physical phenomena:

- the curing shrinkage of the compound, induced by the maximum cross-linking rate and appearing as the maximum of the heat flux curve.
- the thermal expansion of the compound, induced by the "low shrink" agents, which expand due to heat generated by the curing exothermicity, and create microvoids.

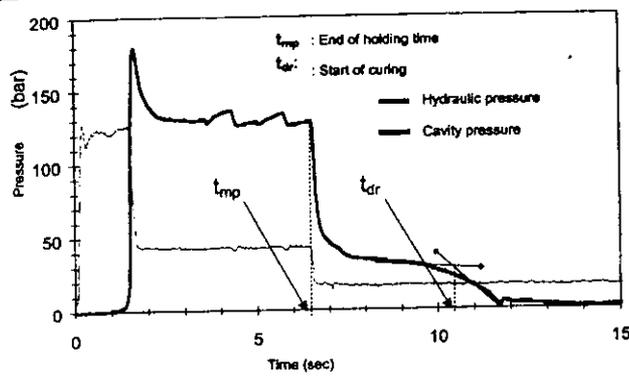


**Fig. 9:** Typical record of the pressures and heat flux in the mould cavity during BMC injection moulding.

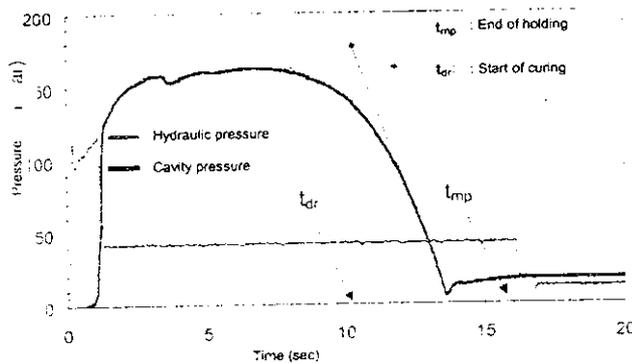
Experience shows that the average holding pressure  $\langle P_m \rangle$  rapidly decreases when the cross-linking

reaction starts at the conventional time  $t_{sr}$ ; this time is conventionally determined by the intersection of the tangents to the polymer pressure vs. time curve. This curve abruptly deviates at the time at which the heat flux curve reaches its maximum ( $\phi_{max}$ ), thus preventing the polymer pressure in the cavity to return to the atmospheric pressure ( $P_{min}$ ). As a consequence a residual pressure ( $P_r$ ) remains in the cavity after the end of the holding stage. The time  $t_{min}$  at which the pressure is the lowest ( $P_{min}$ ) and then increases to reach the maximum residual pressure ( $P_r$ ) depends on the average holding pressure  $\langle P_m \rangle$ , the holding stage duration (or holding time), the mould temperature and the resin catalysis. The influence of the holding time is shown on Fig. 10. When the holding time is lower than the time at which the heat flux reaches its maximum ( $\phi_{max}$  Fig. 10 a), the polymer pressure in the cavity rapidly drops; the post-holding residual pressure ( $P_r$ ) then equals zero and the surface defects are important. On the other hand, when the holding time is over-estimated (Fig. 10 b), the aspect flaws are minimised, but the cycle time is longer, thus increasing the parts manufacturing cost.

The advanced injection moulding process control makes it possible to keep a constant polymer pressure level in the cavity, whatever the compound viscosity may be. It also allows optimising the time during which the holding pressure will be effective on the compound (not yet cross-linked or just cross-linking) thanks to an automatic fitting of the pressure control duration as a function of the compound reactivity (Fig. 11). Consequently, controlling this holding pressure level and the time during which it is applied, this



- (a) holding time  
under-estimated
- ⊗  $P_{min} = P_r = 0$
  - ⊗ Surface defects ↗
  - ⊗ Gate non cross-linked



- (b) holding time  
over-estimated
- ⊗ Cycle time possible reduction
  - ⊗  $P_{min} > 0$
  - ⊗  $P_r > 0$
  - ⊗ Surface defects ↘

Fig. 10: Evolution of the hydraulic and polymer pressures for a holding time of 5 seconds (a) and 15 seconds (b) during BMC injection moulding.

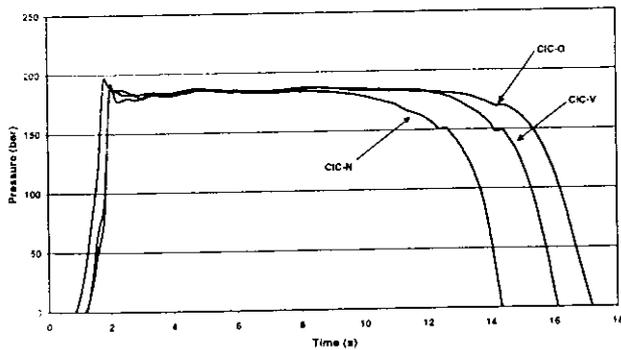


Fig. 11: Evolution of the pressure in the mould cavity for the advanced process control (PPFC): Control of both the pressure level and the holding time under constant pressure (CIC compounds).

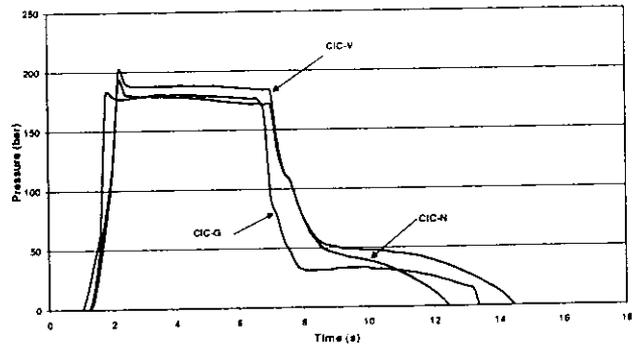


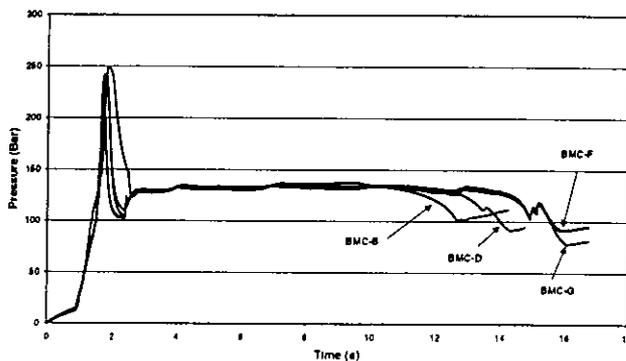
Fig. 12: Evolution of the pressure in the mould cavity for the regular process control (HPFC): No control, neither of the pressure level, nor of the holding time under constant pressure (CIC compounds).

Table 6: Influence of the regular and advanced process control modes on the weight of the BMC-F and BMC-D plates.

Regular process control (IPFC); 5 seconds		Regular process control (HPFC); 20 seconds		Advanced control mode (PPFC)		Gain (BFP/BFH 20s)
Weight /g		Weight /g		Weight /g		
Mean value	356.86	Mean value	359.21	Mean value	359.59	37.2
Standard deviation	1.09	Standard deviation	0.96	Standard deviation	0.60	

process control mode directly acts on the material amount feeding the part during the packing stage and smoothes the process perturbations created by thermal effects (manufacturing start up or start again), rheological effects (compound viscosity variation) or chemical kinetics (compound inhibition and reactivity). Weight and specific gravity of the manufactured parts are then more homogeneous (Fig. 4,5,7,8 and Table 2), scattering being globally reduced. The parts densification also significantly reduces surface porosity, in particular at ribs, bosses or steps (Fig. 6).

Controlling the holding stage duration moreover enables to avoid any detachment of the moulded part from the cavity wall due to the cross-linking shrinkage induced by the curing reaction start up. Such a



**Fig. 13:** Evolution of the pressure in the mould cavity for the advanced process control (PPFC) (BMC compounds).

detachment generates a premature pressure drop in the cavity as appears on Fig. 12 for a regular process control (HPFC). Sticking of the part to the wall is also maintained during the expansion that is induced by the internal temperature increase (reaction exothermicity). This phenomenon is tracked by a slope change on the pressure drop curve at about 20-50 bars in case of CIC compounds when the holding time is not optimised (Fig. 12).

In the case of “Low Shrink” compounds such as BMC, the residual pressure after cross-linking stays at a high level; therefore a better dimensional control is expected, whatever the perturbation may be, because of a more rigorous match to the cavity dimensions (Fig.13). This permanent contact of the part with the cavity wall significantly improves the surface properties (Table 3) as any periodical sticking/

unsticking effect disappears. It moreover avoids continuing applying on the part any extra stresses after complete cross-linking, which may locally induce slipping at the wall and subsequent surface degradation.

It is finally interesting to point out that increasing the holding time up to 20 s with a regular process control leads to a 12% reduction of weight scattering on BMC-F and D compounds, compared to an underestimated 5 s holding time. However, this scattering still remains higher than the one obtained for the advanced process control with automatic fitting of holding (Table 6).

#### 4. CONCLUSIONS

When manufacturing parts by injection moulding of thermosetting unsaturated polyester compounds such as Bulk Moulding Compounds (BMC) and Continuously Impregnated Compounds (CIC), using a feedback control on the polymer pressure in the mould cavity (PPFC) that consists in a cycle-to-cycle set-up of the optimum holding time clearly improves the overall homogeneity of the moulded parts production. This benefit is visible at the same time on their bulk properties (weight or specific gravity), surface properties (porosity or roughness) and mechanical properties (Charpy impact strength).

This new concept of process control developed for injection moulding machines makes the injection moulding process insensitive to any thermal (manufacturing start up or start again), rheological or reactional (viscosity variations between or in material batches induced by the complex fabrication methods of the compounds; viscosity steady evolution during time especially during the maturation stage) perturbations. It allows moreover adapting automatically the manufacturing cycle to the material batches quality through an optimisation of the holding time (automatic set-up of the ideal holding time, neither too long nor too short). This enables significant productivity improvement, as non-needed increase of the holding stage duration can be avoided whereas quality criteria for good injection-moulded parts are achieved.

## ACKNOWLEDGEMENT

Thanks are due to the companies MENZOLIT CV, VALEO Vision and SCHNEIDER ELECTRIC for their technical and financial support to this research programme.

## References:

1. **Mavon C.**, "Les composites BMC : Influence des constituants sur la microstructure et les propriétés mécaniques", PhD Thesis, Université de Franche Comte, France, (1996)
2. **Blanc R.**, "Etude de l'injection des composites polyesters thermodurcissables: Relation entre la vitesse de remplissage des moules et l'orientation du renfort", PhD Thesis, Ecole Nationale des Mines de Paris, France, (1988)
3. **Gulino V.**, "Determination of shear and the effects of fiber orientation during injection of a BMC compound", Vetrotex International Publication, (1992), 795-806.
4. **Blanc R., Agassant J.F., Vincent M.**, "Injection moulding of unsaturated polyester compounds", *Polym. Engin. & Scie.*, **32/19** (1992), 1440-1450.
5. **Ryckebusch M., Pabiot J., Laurent F.**, "Procédé de commande et de régulation d'une presse de moulage par injection". French Patent 96 08526, Publication N° 2 750 918, (1996)
6. **Ryckebusch M., Pabiot J., Laurent F.**, "Method for controlling an injection moulding press", US Patent N° 006 019 917 A, (2000)
7. **Pabiot J., Devos P., Ryckebusch M.**, "Process Control on Plastics Injection Molding", Polymer Processing Society European Regional Meeting, Palerme, Italy, (4-5 September 1991), p 129.
8. **Devos P., Laurent F., Pabiot J., Ryckebusch M.**, "New and autoadaptive Process Control on Plastic Injection Molding", ANTEC'92 SPE Technical Papers, Detroit, USA, **II** (3-7 May 1992), p. 2209-12.
9. **Havard N.**, "Conduite adaptative du procédé d'injection des thermoplastiques: Relations mode de pilotage/propriétés dimensionnelles", PhD Thesis, Ecole des Mines de Douai/Université de Lille I, France, (2004).
10. **Havard N., Fournier J.-E., Lacrampe M.-F., Ryckebusch M., Krawczak P.**, "Influence of process control type on thermoplastic injection moulded part quality", 21st Annual Meeting of the Polymer Processing Society (PPS), Leipzig, Germany, (19-23 June 2005), paper SL 13.1.
11. **Michaeli W., Vaculik R.**, "Closed loop quality control for injection molding based on statistical process models", ANTEC'95 SPE Technical Papers, Boston, USA, **III** (7-11 May 1995), 4046-50.
12. **Speight R.G., Coates P.D., Hull J.B.**, "Use of process measurements for real time injection moulding process control", ANTEC'94 SPE Technical Papers, San Francisco, USA, **I** (1-5 May 1994), 696-700.
13. **Menio S., Lafranche E., Pabiot J., Ollive C.**, "Structure/Process/Part quality relationship for BMC injection molding", *J. of Injec. Mold. Tech.*, **4/3**, (September 2000), 107-113.
14. **Menio S., Lafranche E., Pabiot J., Ollive C.**, "Flow mechanism analysis of injected BMC and consequences on the moulded parts properties", Ninth European Conference on Composite Materials (ECCM'9), Brighton, England, (4 - 7 June 2000).
15. **Lafranche E., Menio S., Guegan M.L., Krawczak P.**, "Etude expérimentale des mécanismes d'écoulement dans le moulage par injection des BMC", *Revue des Composites et Matériaux Avancés*, **12/3** (2002), 461-475.
16. **Menio S.**, "Optimisation du moulage par injection des composites BMC: Relations écoulement/structure/état de surface", PhD Thesis, Ecole des Mines de Douai/Université de Lille I, France, (2000)
17. **Serre C.**, "Etude physico-chimique de la surface de matériaux composites: Cas particulier du BMC", PhD Thesis, Université d'Orléans, France, (2000).
18. **Serre C., Vayer M., Erre R., Ollive C.**, "Morphology of the outermost layer of a compression molded composite based on unsaturated polyester resin", *J. of Mater. Sci.* **34** (1999), 4203-4208.
19. **Serre C., Vayer M., Erre R.**, "Behaviour of internal mold release agent during BMC thermosets composites cure and aging", *J. of Mater. Sci.*, **20** (2001), 1989-1991.
20. **Vayer M., Serré C., Boyard N., Sinturel C., Erre R.**, "Surface morphologies of composites based on unsaturated polyester pre-polymer", *J. of Mater. Sci.*, **37** (2002), 2043 - 2051.

---



# Injection Moulding of Long Glass Fiber Reinforced Polyamide 66: Processing Conditions/Microstructure/Flexural Properties Relationship

---

**ERIC LAFRANCHE, PATRICIA KRAWCZAK**

*Ecole des Mines de Douai, Polymers and Composites Technology Department, 941 rue Charles Bourseul, BP 838, F-59508 Douai, France*

**JEAN-PIERRE CIOLCZYK, JEROME MAUGEY**

*Hutchinson SA, Research Department, Rue Gustave Nourry BP31, F-45120 Châtelette-sur-Loing, France*

Received: June 11, 2003

**ABSTRACT:** This paper aims to identify the main parameters that improve the flexural properties of long glass fiber/polyamide 66 injection moulded parts. The mould geometry has been chosen so as to reproduce some geometrical accidents (e.g. sharp frontal and tangential steps) occurring on industrial moulds. A Taguchi design of experiments (DOE) has been used in order to quantify the effects of processing conditions on the flexural strength and modulus. Polymer melt temperature is the main parameter acting on the flexural properties, in both flow and transverse directions. The structure/process/flexural properties relationship has then been deduced from microstructure analysis (crystallinity, local residual fiber length and average orientation, interfacial quality). For optimized injection moulding conditions, leading to the highest flexural strength

*Correspondence to:* E. Lafranche; e-mail: lafranche@ensm-douai.fr.

in the flow direction, a fiber content gradient has been noticed over the part length and width, which is strongly amplified by the presence of any sharp geometrical discontinuity. The results have also pointed out the limits of the plasticating unit of the injection, moulding machine. A similarity with the reinforcement mechanisms of short fiber reinforced thermoplastics has been highlighted. However, in the case of long fibers the fiber orientation mechanism is more complicated due to tangling effects. © 2005 Wiley Periodicals, Inc. *Adv Polym Techn* 24: 114–131, 2005; Published online in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com). DOI 10.1002/adv.20035

**KEY WORDS:** Design of experiments (DOE), Fiber orientation, Injection moulding, Polyamide, Processing

## Introduction

Short fiber reinforced thermoplastics permit the manufacturing of composite parts with interesting processing conditions compared to thermosetting compounds. It is actually possible to use the same processing technologies as for neat thermoplastics, leading to shorter moulding cycles, a cleaner production process with limited emission of volatile organic components, and easier recycling. However, the use of short fiber reinforced thermoplastics in industrial applications is frequently hindered by their rather low mechanical performances, because of the low residual fiber length after processing. In order to overcome this limitation, long fiber reinforced thermoplastics (LFT) have been developed to bring better mechanical properties and to meet the market demand thanks to an improvement of the reinforcement efficiency. At the present time, LFT is one of the fastest growing sectors of the plastics industry, especially in business areas where high mechanical performance and time stability are required. Automotive applications currently account for over 95% of the worldwide demand. In Europe, an annual growth rate of 10–12% was observed during the 1999–2002 period and carmakers forecast further annual growth perspectives of 10% until 2010 for glass-reinforced thermoplastics.<sup>1,2</sup> Glass/PP LFTs are already wide spread in many applications (door carrier modules, door and roof panels), but glass/PA pellets are also used, for example, for under-the-hood parts, competing with thermosetting compounds.<sup>2</sup>

Considering the constraints that such engineering parts have to satisfy, it has become crucial to gain an accurate knowledge of the processing conditions/microstructure/part properties relationship of injection

moulded LFT, so as to be able to further optimize their use potential.

In the case of short glass fiber reinforced thermoplastics, the fiber reinforcement orientation and degradation mechanisms during injection moulding and the interface quality effects are well known and their relations with the mechanical properties have been widely studied.<sup>3–17</sup> During the melt flow, fibers are submitted to internal shear and elongation stresses that distribute and orient them in preferential directions, inducing material anisotropy.<sup>6,10,14–16</sup> Fibers are generally aligned in the plane of flow and a complex multilayered distribution is noticed through the thickness. Their orientation is parallel to the flow direction in the skin layers, and perpendicular to the flow direction in the core.<sup>10,12</sup> This multilayered structure depends on the processing conditions, and the cavity and gate geometries.

In the case of long fiber reinforced thermoplastic injection moulding, even if long fibers sometimes behave as short fibers, the fiber interactions are more complicated due to the higher fiber length and the reinforcement tangling. This may hinder their orientation. Even if a multilayered structure is kept, an increase of the core layer thickness with increasing fiber length is observed, thus suggesting a different mechanism.<sup>6,18,19</sup> Bijserbosch and Gaymans<sup>18</sup> have noticed for example a long fiber orientation mechanism similar to that observed for short fibers, which depend on the flow behavior of the polymer melt during the filling and packing stages on the injection process with a great influence on the gate geometry. During the filling stage, some fiber accumulations that limit the reinforcement efficiency have also been revealed for both long and short fibers.<sup>8,11,20</sup>

Gerard<sup>6</sup> and Hegler et al.<sup>21</sup> have also observed a fiber concentration gradient along the part length in the case of short fiber thermoplastic injection

moulding. Such a gradient is attributed to a longitudinal matrix segregation during the filling stage. According to these authors, the shear flow favors the matrix migration to the cavity end section in the case of a fan gate part feeding. O'Reagan and Akay<sup>22</sup> have also shown a nonhomogeneous fiber content distribution on injection moulded 10 mm long fiber reinforced PA66. The volume fraction increases of about 4% along the plate axis, and the fiber content becomes lower in the skin layers and higher in the core layers. The authors attribute this segregation to the shear stresses at interfaces between the molten core and the frozen outer layers, which produce breakage of the partially embedded fibers. The broken fibers are then swept along by the flowing molten core layer and thus feed the next section of the part during the filling and holding stages. The fiber content is therefore growing from entry to end of the part.

Some authors<sup>18,23,24</sup> have investigated the effects of injection moulding processing conditions on the long fiber degradation. All processing parameters that decrease the shear stresses in the melt generally decrease the fiber degradation (high melt temperature, high flow rate, low back pressure etc.). However, Hafellner et al.<sup>23</sup> have noticed an improvement of the residual fiber length with a short plastication time for a long fiber reinforced polypropylene.

If the input processing parameters, the polymer rheological behavior, and the fiber aspect ratio (length/diameter) have an influence on fiber orientation,<sup>25</sup> the type and the size of the gate and/or the part shape, in particular the thickness variations, are major influence parameters for fiber orientation and degradation as well.<sup>6,23,24,26</sup> For example, geometrical peculiarities (thickness variations, cores in the mould etc.) produce flow perturbations and weld lines and act on the material anisotropy and heterogeneity.<sup>6,13,27</sup>

Mechanical properties increase requires both the control of the fiber reinforcement orientation and the improvement of its efficiency (increase of fiber/matrix interface quality and fiber aspect ratio).<sup>25,28-31</sup> The strength of composite materials based on discontinuous fibers depends on both the interfacial shear strength and the matrix strength. The former is generally lower than the latter<sup>32</sup> and increases with the fretting of the fiber by the matrix, the interfacial chemical bonding,<sup>33,34</sup> and the interfacial transcrystallinity (nucleating effect of fibers).<sup>31</sup> The interfacial adhesion is not an important factor as long as the sliding friction stresses between phases are higher than the applied stresses.<sup>35,36</sup> Even

if unexpected, the interfacial adhesion may also be influenced by processing conditions, as noticed by Tancrez.<sup>13</sup>

Most of the studies carried out up to now were dedicated to PP-based materials or did not necessarily take into account the structure/process/part properties relationship in order to allow an optimization of the LFT composite industrial parts. Thus, the purpose of this study is to contribute to understand and optimize long glass fiber (LGF)/polyamide 66 (PA66) anisotropy and heterogeneity, on the basis of an investigation of the injection moulding process at the different elementary phases of plastication and flow, so as to establish a relationship between processing conditions and structure of injection-moulded parts.

## Experimental

### MATERIAL

The material studied is a polyamide 66 (PA66) reinforced by 40 wt% of 10 mm long glass fibers (Ticona).

### MACHINE AND MOULD

The experiments were carried out on a 2000 kN clamping force injection moulding machine (DK Codim). The machine has an injection gate located in the parting line and is equipped with a standard 55 mm diameter screw.

The prototype injection mould is a rectangular plate of 300 × 120 × 3 mm. The feeding of cavity is made by a 4 mm thick fan gate over its whole width (unidirectional flow in the longitudinal direction of the plate). This mould was specially designed so as to reproduce some geometrical discontinuities (like frontal and tangential steps) occurring on real industrial moulds and to be able to study the effects of such more or less sharp accidents on the flow mechanisms and related part properties (Fig. 1).

The mould temperature is controlled by means of independent channels, which ensure the surface temperature homogeneity with an accuracy of ±1°C. Three pressure transducers are located at 40 mm, 110 mm, and 220 mm from the gate and are associated with two temperature sensors at 40 mm and 220 mm.

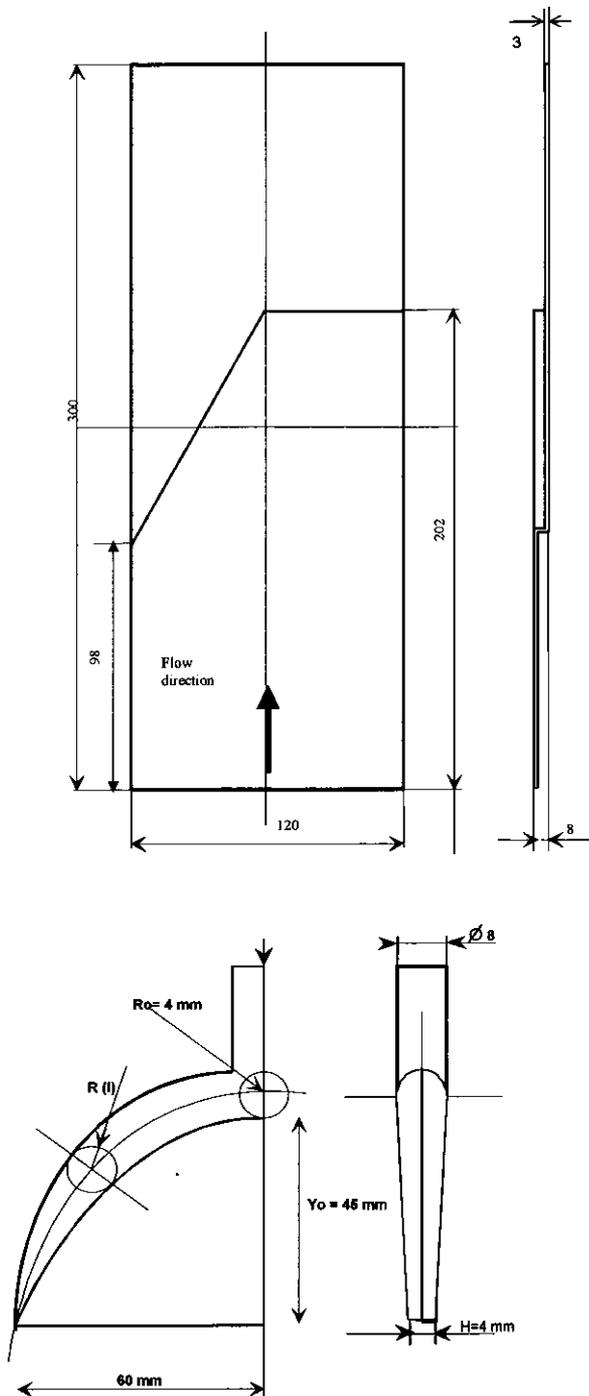


FIGURE 1. Plastic part and fan gate geometry.

**PROCESSING CONDITIONS**

A design of experiments<sup>37</sup> (DOE) was used to identify the main parameters inducing anisotropy and heterogeneity of the moulded part, and then to optimize the injection moulding process. A Taguchi

**TABLE I**  
**Processing Conditions for Taguchi DOE**

Parameters (or Factors)	Low Limit	High Limit
Mould temperature (MoT) (°C)	90	120
Melt temperature (MeT) (°C)	280	300
Volume flow rate (IS) (cm <sup>3</sup> /s)	83	142
Holding pressure (HP) (bar)	277	440
Back pressure (BP) (bar)	8	12
Screw rotation speed (SRS) (cm/min)	691	1036

L16 (2<sup>15</sup>) table was chosen with six factors related to the filling, holding, and plastication stages (Table I) and six interactions between factors as shown on the linear graph (Fig. 2). The level of each factor was determined from the material supplier data sheets. The others processing parameters (holding time, packing pressure, cooling time etc.) were kept constant.

**MECHANICAL TESTING**

The output parameters of the Taguchi DOE are the flexural mechanical properties (strength, defined as the maximum stress, and modulus). Bending tests were performed according to ISO 178 on a standard tensile machine (Instron) on five samples (dimensions 60 × 25 × 3 mm) in both flow (longitudinal) and transverse directions at the beginning and at the end of the part according to the cutting pattern shown in Fig. 3.

**FIBER LENGTH MEASUREMENT**

Three 25 × 25 mm size samples were cut from three injection moulded plates (Fig. 4) and then burnt at 530°C during 5 h. The burning residue was

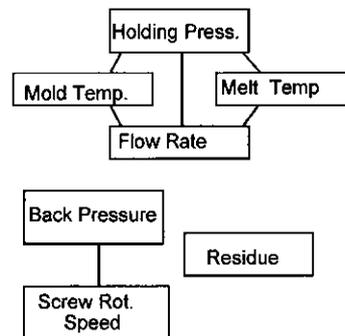


FIGURE 2. Linear graph for Taguchi DOE.

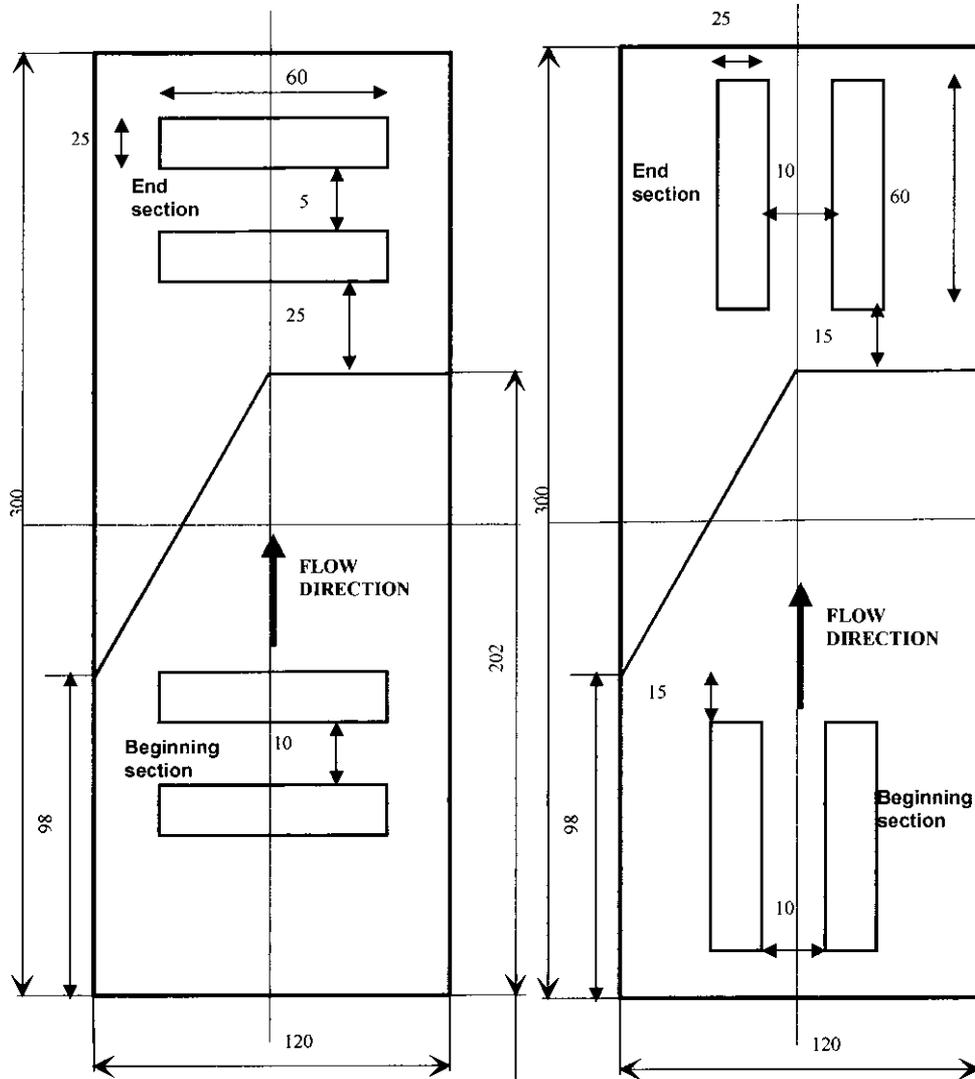


FIGURE 3. Location of test samples in the plate.

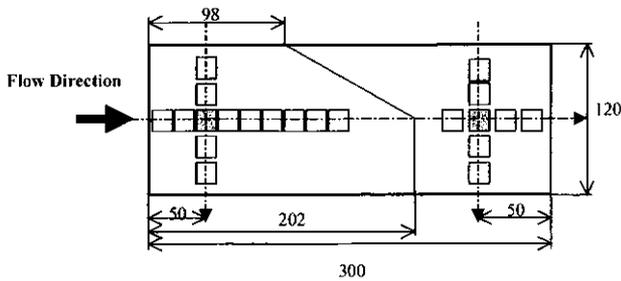


FIGURE 4. Cutting pattern of test samples for fiber content (white coupons) and fiber length and orientation (black coupons) determination.

scattered in water by ultrasounds and then dried. The remaining fibers are dropped on a glass slide. A polarizing microscope (Jenapol, CarlZeiss Jena) was used in transmission mode and was associated with a CCD camera coupled to a computer to get and record suitable images. These images were then analyzed by means of an image processing software package (Visilog<sup>®</sup> 5.2, Noesis). The analysis of 1000 fibers per sample at least has led to the determination of the average fiber length and the distribution of fiber length. The number-average fiber length  $L_n$  (Eq. (1)), the weight-average fiber length  $L_w$  (Eq. (2)),

and the corresponding standard deviation on the sample (Eq. (3)) were calculated according to ISO 22314<sup>38</sup>:

$$L_n = \frac{\sum_i L_i n_i}{\sum_i n_i} \quad (1)$$

$$L_w = \frac{\sum_i n_i L_i}{\sum_i n_i L_i} \quad (2)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_1^n (L_i - L_n)^2} \quad (3)$$

where  $n_i$  is the number of fibers and  $L_i$  is the fiber length.

### FIBER ORIENTATION MEASUREMENT

Long fibers do not remain perfectly straight in the injection moulded parts. It was therefore required to find out a method to appreciate the average orientation of a tortuous curved fiber. However, no dedicated assessment protocol has been identified in the literature. As the observation of cross-sections through the part thickness has confirmed the planar orientation of the fibers, the curved long fibers have been divided in multiple adjacent straight segments oriented in the injection plane (Fig. 5).

In that case, each segment can be considered as a single straight fiber and its orientation can be easily described by two angles  $\theta$  and  $\phi$  (Fig. 6), as for short fibers. The directions 1, 2, and 3 refer respectively to the flow, width, and thickness directions. The orientation state of a sample can be described by a probability distribution function  $\psi(\theta, \phi)$ , which expresses the probability of finding a fiber within a given angular interval  $[\phi, \phi + d\phi]$  and  $[\theta, \theta + d\theta]$ , at time  $t$ .

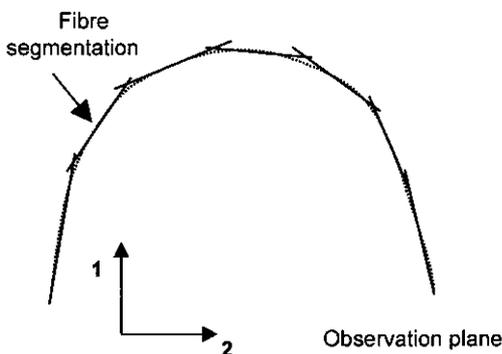


FIGURE 5. Curved fiber segmentation for orientation measurement.

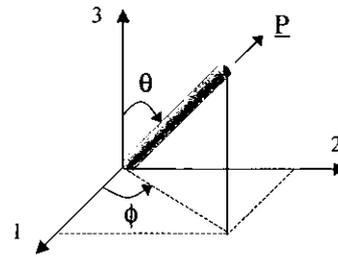


FIGURE 6. Description of fiber orientation angles.

An alternative to describe this orientation state is to associate the unit vector  $\underline{p}$  to the fiber direction, as shown in Fig. 6. The orientation distribution function can then be written as a function  $\psi(\underline{p}, t)$ , which expresses the probability of finding a fiber with a given orientation  $\underline{p}$  at time  $t$ . This distribution function has to satisfy some physical requirements. Since the fiber can rotate of  $180^\circ$  around the axe 1 without changing the global orientation,  $\psi(\underline{p}, t) = \psi(-\underline{p}, t)$ .

Nevertheless, this orientation function is difficult to handle. Advani and Tucker<sup>39</sup> thus used the notion of orientation tensors, in order to obtain a complete description of the orientation state from a small number of discrete values. Such tensors are defined as the dyadic products of the unit vector  $\underline{p}$  averaged over all possible directions, with  $\psi$  as weighting function. Using an orientation tensor is equivalent to approximating the orientation distribution function by a finite term number in a Fourier series. This method has been chosen to describe the orientation state of the moulded parts. The second-order tensor  $\underline{a}_2$ , defined by Eq. (4), has been used.

$$\underline{a}_2 = a_{ij} = \oint p_i p_j \psi(\underline{p}, t) \delta \underline{p} \quad (4)$$

These tensor values characterize the orientation state with respect to a reference direction (observation direction 1), usually the flow direction:

$a_{11} < 0.35$	perpendicular orientation
$a_{11} > 0.7$	parallel orientation
$0.5 < a_{11} < 0.6$	random orientation

For the fiber orientation measurements,  $25 \times 25$  mm samples were cut (Fig. 4) and subjected to successive stages of polishing through the thickness (with sandpaper of progressively smaller roughness) to obtain smooth surfaces. The images were obtained thanks to the same microscope, CCD camera, and software

as previously described for fiber length measurement. The experimental procedure described by Bay and Tucker<sup>40</sup> was used to get the components of the orientation tensor.

### FIBER CONTENT MEASUREMENT

The fiber weight content has been determined according to ASTM D 2584. The measurements were carried out on twenty one 20 × 20 mm samples cut from three injection moulded parts according to the cutting pattern shown on Fig. 4.

### CRYSTALLINITY MEASUREMENT

The crystallinity was determined on a differential scanning calorimeter (DSC, Perkin Elmer) with a heating rate of 20°C/min. A thermo-gravimetric analysis (TGA, Perkin Elmer) was carried out in order to obtain the matrix and fiber weight contents. From the melting enthalpy  $\Delta H_F$  (Eq. (5)), the crystallinity  $X_{cr}$  was calculated using the melting enthalpy of a 100% crystalline polyamide  $\Delta H_{F\infty}$  and the matrix weight content in the sample:

$$\Delta H_F = K \frac{A}{m} \quad (5)$$

$$X_{cr} = 100 \cdot \frac{\Delta H_F}{\Delta H_{F\infty}} \cdot \frac{m}{m_{PA}} \quad (6)$$

where  $A$  is peak area,  $\Delta H_F$  is melting enthalpy of PA66/glass composite,  $\Delta H_{F\infty}$  is melting enthalpy of a 100% crystalline PA66 (300 J/g),  $m$  is composite weight,  $m_{PA}$  is matrix weight, and  $K$  is apparatus constant.

The measurements were carried out three times per sample at 50 mm and 250 mm from the injection gate on the plate symmetry axis.

## Influence of Processing Conditions on Mechanical Properties

The effects of each processing parameter on flexural properties is summarized in Fig. 7 for both flow and transverse directions and both locations (beginning and end sections of the plate). The standard deviations plotted on the curves represent the data scattering when the considered factor is set up at its

low or high level (1 or 2) in the Taguchi experimental table<sup>37</sup> L16. A variance analysis has been carried out so as to determine the contributions of the processing parameters on flexural behavior (Table II). The shadowed boxes correspond to major contributions, bold figures to significant contributions, and crosses (X) to minor or negligible contributions.

### ANALYSIS IN THE FLOW DIRECTION

At the beginning of the parts, the melt temperature is the main parameter influencing the strength. The mould temperature, the volume flow rate, the back pressure, and the screw rotation speed are significant parameters but act on this property in a lesser extent. The holding pressure and the interactions between factors have a limited effect in that case (Fig. 7 and Table II).

At the end of the parts, the melt temperature is the only parameter having a very high effect on the strength. Its interaction with the holding pressure is also significant.

Regarding the modulus, both the melt temperature and the volume flow rate appear to be very influential parameters at any location in the part (beginning or end), the mould temperature being significant as well. The interactions involving this latter parameter cannot be neglected at the beginning of the part. It is also the case for the flow rate—holding pressure interaction at the end of the plate.

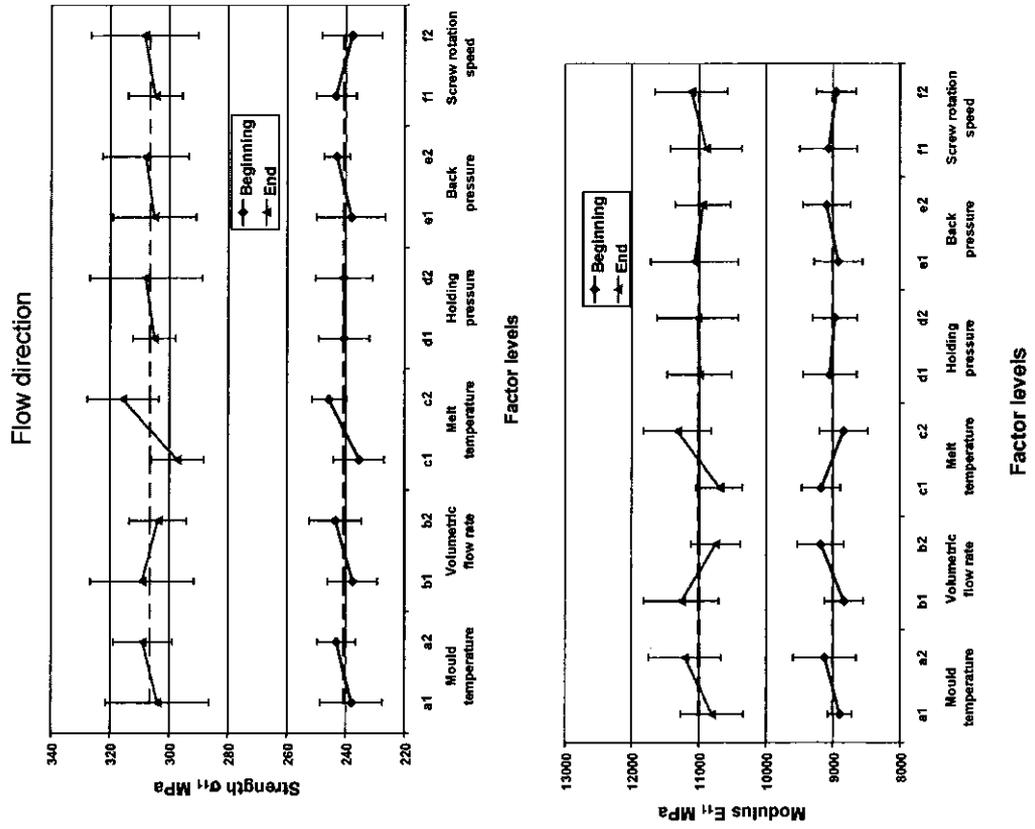
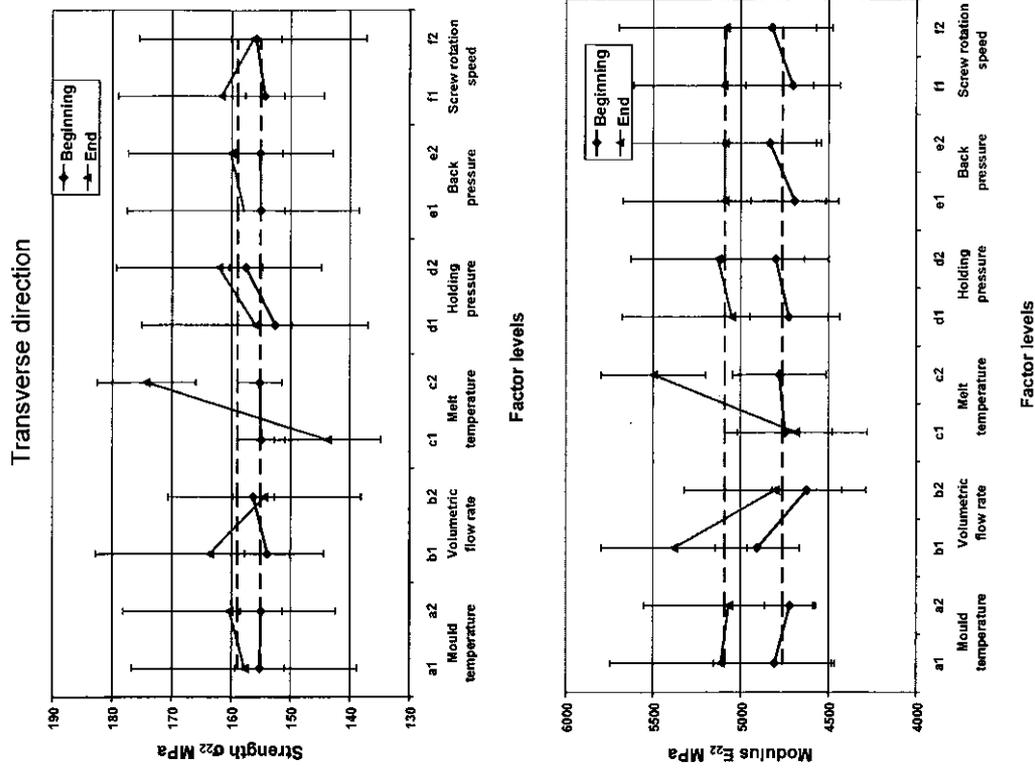
Both the flexural strength and modulus also increase by about 25% at the part end section, compared to the beginning. Analysis of the microstructure of the part—carried out in the last section of this paper—can explain such a difference.

### ANALYSIS IN THE TRANSVERSE DIRECTION

In the transverse direction, both the flexural strength and modulus decrease by about 35% to 50%, compared to the flow direction (Fig. 7).

At the beginning of the parts near the gate, the holding pressure is the only parameter having a very high effect on the strength, whereas the volume flow rate is the main factor acting on the modulus.

At the end of the parts, the melt temperature has a major contribution (59% to 78%) on both the strength and modulus. Even if significant, the volume flow rate contribution is far less.



**FIGURE 7.** Influence of processing conditions (Taguchi effect graphs) for flexural strength (top) and modulus (bottom) in flow direction (left) and transverse direction (right).

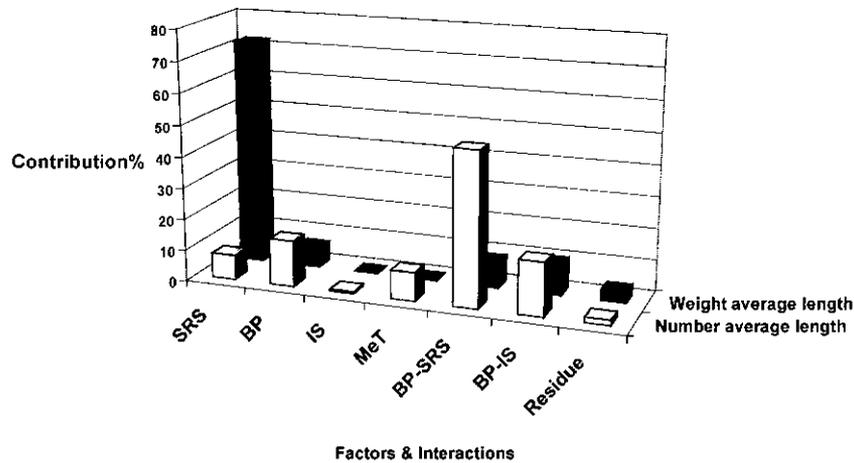


FIGURE 8. Influence of the plastication parameters on the fiber length, from the DOE analysis.

## DISCUSSION

The DOE analysis shows that the melt temperature is the main factor acting on the flexural strength in the flow direction, whatever the location may be. In the transverse direction, this parameter is rather nonsignificant compared to the volume flow rate or the holding pressure at the beginning of the parts even though it becomes very important at the end. A strong anisotropy effect is noticed. The flexural strength is about 1.5 to 2 times higher in the flow direction than in the transverse. It is possible to assume that the shear stresses in the melt during the filling stage favor an alignment of the fibers in the flow direction. Such a preferential fiber orientation occurs easily since the fiber mobility is facilitated by the viscosity of the melt, which is all the lower as the temperature and the flow speed are higher. The geometrical discontinuities (frontal and tangential obstacles with a step) increase the shear stresses and thus the fiber orientations. On the other hand, the DOE analysis also highlights an adverse influence of the injection speed (volume flow rate) at the plates end section contrary to the beginning section. In practice, if the orientation of fibers in the flow direction improves the strength, their movements in a viscous melt induce their breakage. Fiber degradation increases as the melt viscosity (low temperature) and the injection speed rise.

The holding pressure has a noticeable influence on its own, but is also a significant factor when it is associated with some others like melt temperature or volume flow rate. The effect of the holding pressure is the highest when the loading is supported by the matrix rather than by the fibers (transverse direction)

and at the plate beginning where the pressure acts during melt cooling on the densification of the part as long as the gate is not frozen.

Finally, back pressure and screw rotation speed and their interactions have quite limited effects on the strength, except at the parts beginning in the flow direction. The reason may be either that the two setup levels chosen for these parameters are not far enough, or that another factor acts with a greater influence. The optimal adjustment of processing conditions deduced from the mathematical models of the DOE analysis (Table III) actually disagrees with the machine settings recommended by the raw material supplier and with some authors,<sup>6,24</sup> where a low screw rotation speed and a low back pressure are usually advised. However some authors<sup>23</sup> have also shown that a short plastication time (high screw rotation speed) can decrease the fiber degradation, suggesting that this issue still remains controversial and needs to be debated.

In order to understand the effective influence of the plastication stage on the process, a specific DOE has been carried out. The factors chosen are the parameters acting on the fiber degradation. A Taguchi L8 ( $2^7$ ) table has been used (Table IV). The output parameters are the number-average and weight-average fiber lengths.

The fiber degradation analysis shows that the number-average fiber length ( $<2$  mm) is not dependent on the factor levels (Fig. 8). The only significant effect is observed for the interaction between the back pressure and the screw rotation speed. In the case of the weight-average fiber length ( $<4$  mm) that favors the longest fibers' contribution, the screw rotation speed is the only significant factor. However, a

**TABLE II**  
Contribution of Processing Parameters on Flexural Behavior Variations, from the DOE Analysis<sup>40</sup>

Location in the Plate (Flow Path Length)	Flow Direction (1)				Transverse Direction (2)			
	Beginning (50 mm)		End (250 mm)		Beginning (50 mm)		End (250 mm)	
	$\sigma_{11}$	$E_1$	$\sigma_{11}$	$E_1$	$\sigma_{22}$	$E_2$	$\sigma_{22}$	$E_2$
Effect of factors								
Mould temperature	7%	10%	x	15%	x	x	x	x
Volume flow rate	11%	25%	x	25%	10%	32%	7%	30%
Melt temperature	35%	23%	46%	38%	x	x	78%	59%
Holding pressure	x	x	x	x	47%	x	x	x
Back pressure	8%	6%	x	x	x	8%	x	x
Screw rotation speed	10%	x	x	x	x	x	x	x
Effect of interactions								
Mould temperature–flow rate	x	9%	x	x	x	16%	x	x
Mould temperature–holding pressure	x	15%	x	x	x	x	x	x
Flow rate–holding pressure	x	x	x	8%	x	x	x	x
Flow rate–melt temperature	x	x	x	x	6%	x	x	x
Melt temperature–holding pressure	x	x	10%	x	x	x	x	x
Back pressure–screw rotation speed	x	x	x	x	x	8%	x	x
Residue	18%	4%	28%	4%	32%	22%	5%	5%

lower back pressure and volume flow rate associated with a higher melt temperature and screw rotation speed seem to increase the reinforcement length.

## Optimization of Injection Moulding Conditions

In order to establish the processing–mechanical properties–structure relationship, two opposite processing conditions have been extracted from the general L16 DOE. The first set of processing conditions is deduced from the experimental and analytical models that lead to the maximum flexural strength in the flow direction. The main aim was to obtain the maxi-

imum reinforcement induced by flow and thus by the gate geometry (the transverse properties have been neglected in this case). This setup of the injection machine is named *maximum combination*. The second set of processing conditions has been chosen at the opposite experimental levels. It is named *minimum combination*. The corresponding machine setup for these combinations is summarized in Table V.

## Microstructure Analysis

### FIBER CONTENT

The aim is to evaluate the homogeneity of composite parts moulded with the maximum and minimum combinations of processing parameters.

**TABLE III**  
Optimal Processing Conditions from DOE Analysis

Parameters	Level Limit
Mould temperature (°C)	High
Melt temperature (°C)	High
Volume flow rate (cm <sup>3</sup> /s)	Low
Holding pressure (bar)	High
Back pressure (bar)	High
Screw rotation speed (min <sup>-1</sup> )	High

**TABLE IV**  
Processing Conditions for the Second Taguchi DOE

Parameters	Low Limit	High Limit
Melt temperature (°C)	280	300
Volume flow rate (cm <sup>3</sup> /s)	83	142
Back pressure (bar)	8	12
Screw rotation speed (cm/min)	691	1036

The average fiber weight content is 41.5 wt% and 42 wt% respectively for the minimum and maximum combinations. However, the glass weight content measurement highlights a fiber accumulation at the parts end section for both combinations, with a maximum of 51 wt% of fibers noticed for the maximum combination (Fig. 9). In the transverse direction, the parts beginning section is homogeneous for both combinations, contrary to the end section where the maximum fiber content is observed on the symmetry axis (Fig. 10). Such a concentration gradient has also been observed by some authors both for short<sup>6,21</sup> and long fibers,<sup>22</sup> as mentioned in the introduction of this paper, and may be attributed to the sweeping toward the part's end of the fibers, which are partially embedded at the interface between the frozen and molten layers and broken by flow-induced shear stresses.

For the minimum combination, the mould and melt temperatures are set at their lower level and the volume flow rate at its higher level. It is possible to suppose that the shear flow in the skin layers is favored compared to the extensional flow, leading to a higher longitudinal migration at least in the first half part of the plate (Fig. 9). The fiber orientation profile, measured hereafter, confirms this hypothesis.

For the maximum combination, the filling time is 1 s higher and the freeze time 3 s higher due to a lower volume flow rate and a higher mould or melt temperature. Even if the shear stresses during the fill-

ing stage are lower and the frozen outer layers thinner than for the minimum combination, the flow effect during the holding pressure stage is greater, and this induces a higher fiber concentration gradient. An analysis of the glass content of each layer would be required in order to confirm this hypothesis.

**CRYSTALLINITY**

The crystallinity shows no significant variations according to processing conditions (minimum or maximum combinations of machine settings). The average value is  $19 \pm 1.3\%$ .

**FIBER LENGTH**

A typical fiber length distribution is shown in Fig. 11. The maximization of the processing conditions allows increasing the whole reinforcement average length (both number and weight average) of about 20% (Table VI).

For the maximum combination, the number-average fiber length in the parts end section is 20% higher compared to the beginning section. This would reveal fiber degradation from the secondary flows during the holding stage of the process. Lower viscosity of the melt favors pressure transmission. The cavity pressure is 15% higher for a longer time as shown in Fig. 12.

An important degradation of the reinforcement can be observed for both combinations. Almost half

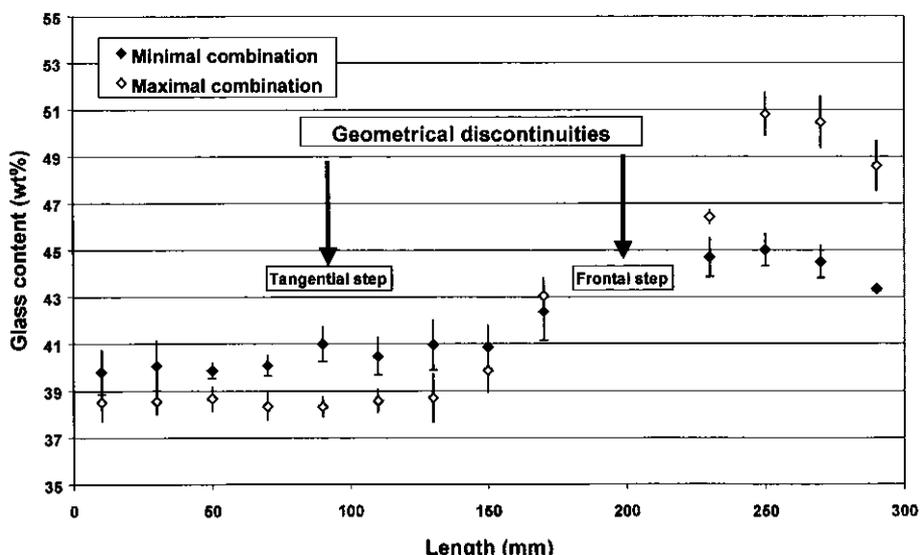


FIGURE 9. Glass weight content along the mid-axis of the composite plates.

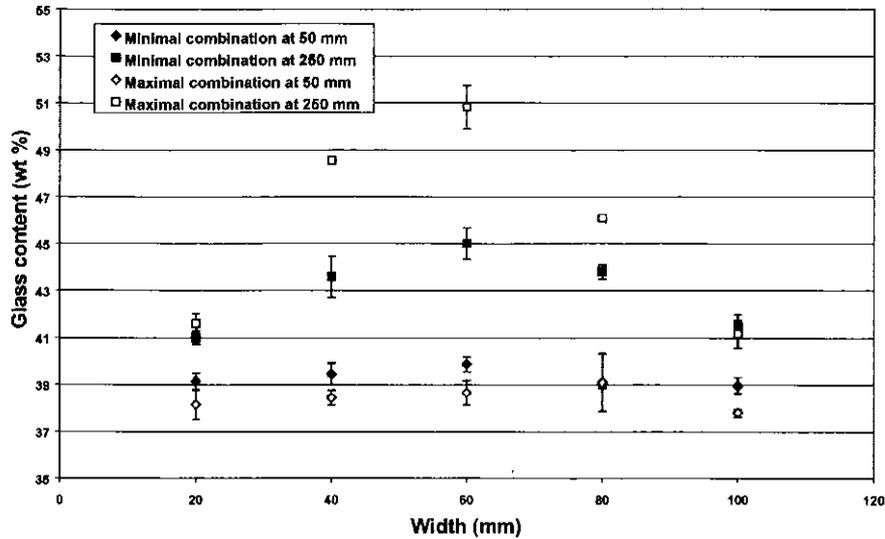


FIGURE 10. Glass weight content along the width of the composite plates.

of the fibers have a length less than 1 mm and only 10% of the fibers are longer than 5 mm (Fig. 11). The average degradation amount has been evaluated to be 80% of the initial 10 mm average fiber length.

According to the results presented in Table VI, most of the degradation occurs in the cavity upstream, in the plasticating unit or in the feeding system (nozzle or gate). An evaluation of the degradation occurring within the plasticating unit has therefore been carried out for the maximum combination in order to understand the fiber degradation mechanism during processing. It appears that the

fiber degradation occurs mainly in the compression section where the degradation amount reaches 70% (Fig. 13).

### FIBER ORIENTATION

Fiber orientations have been evaluated as well. The Advani-Tucker<sup>39</sup> tensor values ( $a_{11}$ ) are plotted through the thickness for the two combinations at the parts beginning and end sections (Fig. 14).

The orientation profile is symmetric with respect to the plate midplane. Seven elementary layers are visible for the maximum combination. There are

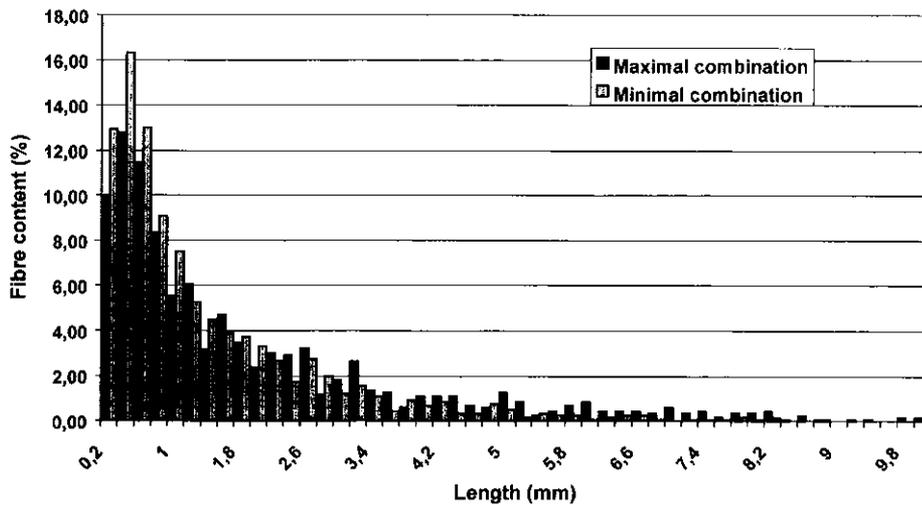


FIGURE 11. Fiber length distribution at the parts end section for the minimum and maximum combinations.

**TABLE V**  
Processing Conditions for the Structure/Process/  
Property Analysis

Parameters	Max. Comb.	Min. Comb.
Mould temperature (°C)	120	90
Melt temperature (°C)	300	280
Volume flow rate (cm <sup>3</sup> /s)	83	142
Holding pressure (bar)	440	440
Back pressure (bar)	8	12
Screw rotation speed (cm/min)	1036	691

two skin layers, where the fibers are randomly distributed due to the fountain flow, and two-oriented layers due to the shear flow influenced by the injection speed and the nonisotherm effects. Two random intermediate layers resulting from the secondary flows during the holding stage are therefore noticed. Finally, a transversely oriented layer is present in the center of the parts. The minimum combination shows a five-layer composite with two thick shear layers. The effect of the holding pressure is similar to that for the maximum combination.

At the end of the parts, the  $a_{11}$  tensor value does not change through the thickness due to the sample location on a weld line, which is created there (Fig. 15).

The fiber orientation mechanisms seem to be those observed for short fibers at least for fiber length below 1 mm. At the beginning of the cavity, the fibers take a perpendicular orientation in the (1,2) plane

**TABLE VI**  
Fiber Length Measurements

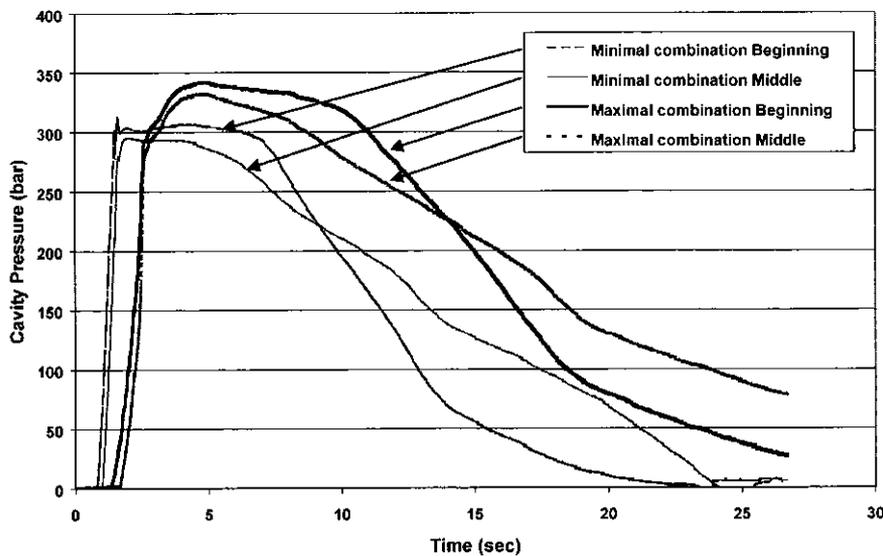
	Max. Comb.		Min. Comb.	
	Begin.	End	Begin.	End
Number-average length $L_n$ (mm)	1.372	1.262	1.503	1.802
Weight-average length $L_w$ (mm)	3.114	2.661	3.183	3.839
Standard deviation (mm)	1.573	1.350	1.590	1.917
Polydispersity ratio $L_w/L_n$	2.27	2.11	2.12	2.13
Fiber aspect ratio	91	84	100	120

due to the divergent flow induced by the fan gate radial stretching. In the first half of the plate, the flow is unidirectional. Fountain and shear flows influence fiber orientations as described by Gerard.<sup>6</sup> Geometrical discontinuities disturb the flow and induce a weld line where the reinforcement is oriented in the flow direction (1).

The thickness of the mould side layer increases from the entry (gate) to the plate end due to cooling. This creates a convergent geometry in the (1,3) plane. This effect is all the more important when the temperature is lower, even for the minimum combination.

**INTERFACIAL ADHESION EVALUATION**

The quality of the interfacial adhesion has been evaluated by observation of the fracture



**FIGURE 12.** Cavity pressures for the minimum and maximum combinations.

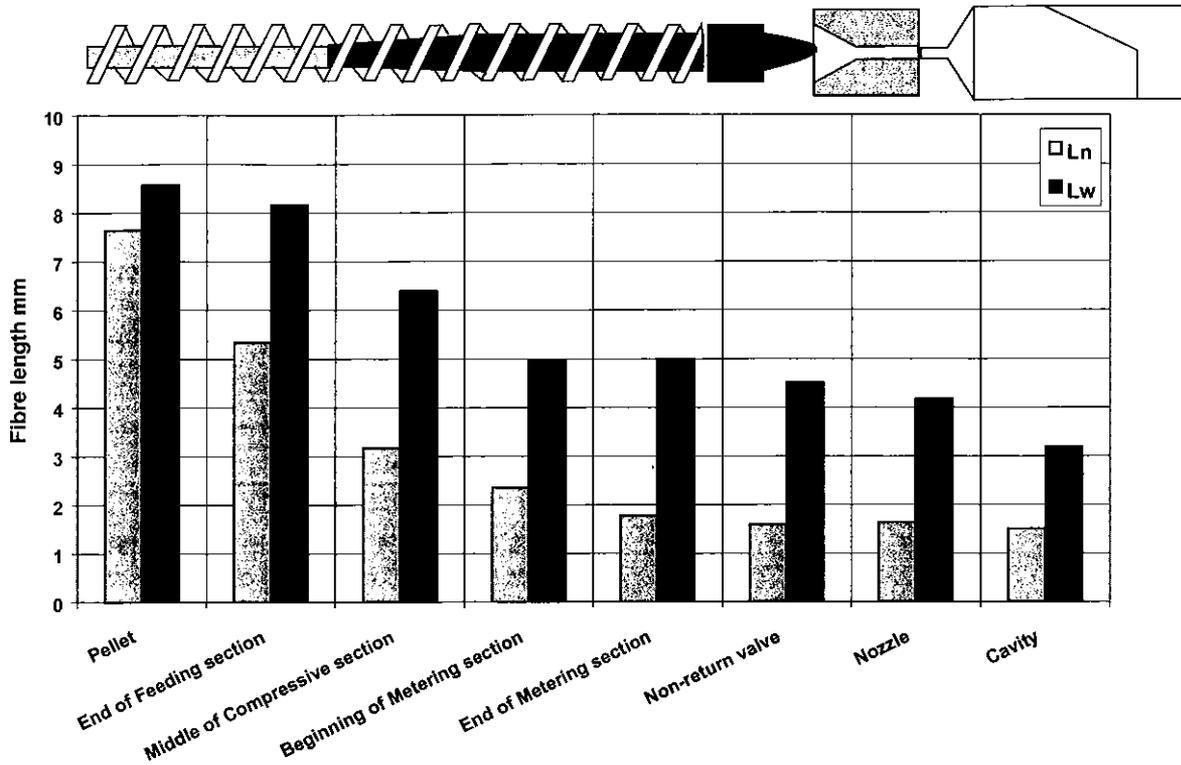


FIGURE 13. Number- and weight-average fiber lengths along the processing system.

surfaces under scanning electronic microscope (SEM, Phillips). Generally, the samples moulded with the maximum combination are characterized by a better interfacial adhesion. The matrix perfectly

covers the fibers and cohesive fracture is noticed (Figs. 16a and 16b). On the contrary, when the minimum combination is used, the interfacial adhesion quality is poor, the fibers are smooth, the fracture is

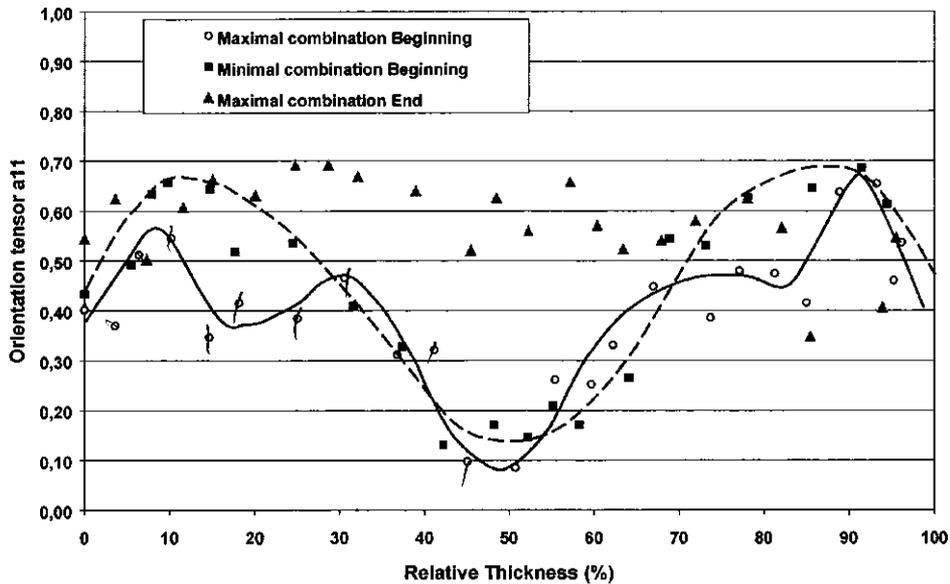


FIGURE 14. Fiber orientation profiles through the thickness of the injection moulded part.



**FIGURE 15.** Weld line creation at the parts end section. (Color version is available on WileyInterScience)

noncohesive with a matrix/fiber slipping (Figs. 16c and 16d).

In the case of the two opposite injection conditions, the flexural strength does not appear to depend on the crystallinity (which is constant), the fiber orientation (which is a random distribution for about 80% of the thickness in both cases), or even fiber length, since the critical length (1.24 mm) calculated from the Thomason method<sup>41</sup> remains lower than the average fiber lengths for both conditions. Even if it is unexpected that the interfacial adhesion changes with the processing conditions, this

mechanical property–interfacial adhesion relationship has already been noticed by Tancrez<sup>13</sup> on short glass fiber reinforced polypropylene. It has been attributed to microstructural modifications of the matrix just at the interface or to an increase of the fiber fretting.

Considering the machine setup parameters for each combination, the best adhesion is obtained with a higher level of melt and mould temperatures that favors the shrinkage of the matrix around the fibers, thus increasing the compression stresses.

## Conclusion

A Taguchi DOE-based experimental investigation of the injection moulding conditions/flexural properties relationship of polyamide 66 reinforced with 40 wt% of 10 mm long glass fibers has allowed us to identify the main influences of processing parameters. The most significant factors that act on the flexural strength and modulus are those that decrease the shear stresses in the melt during the plastication, filling, and postfilling stages (melt temperature, volume flow rate, back pressure, and screw rotation speed).

Moreover, a separate in-depth study of the plastication stage has shown the design limits of the screw and nonreturn valve, which have a great influence on the reinforcement degradation.

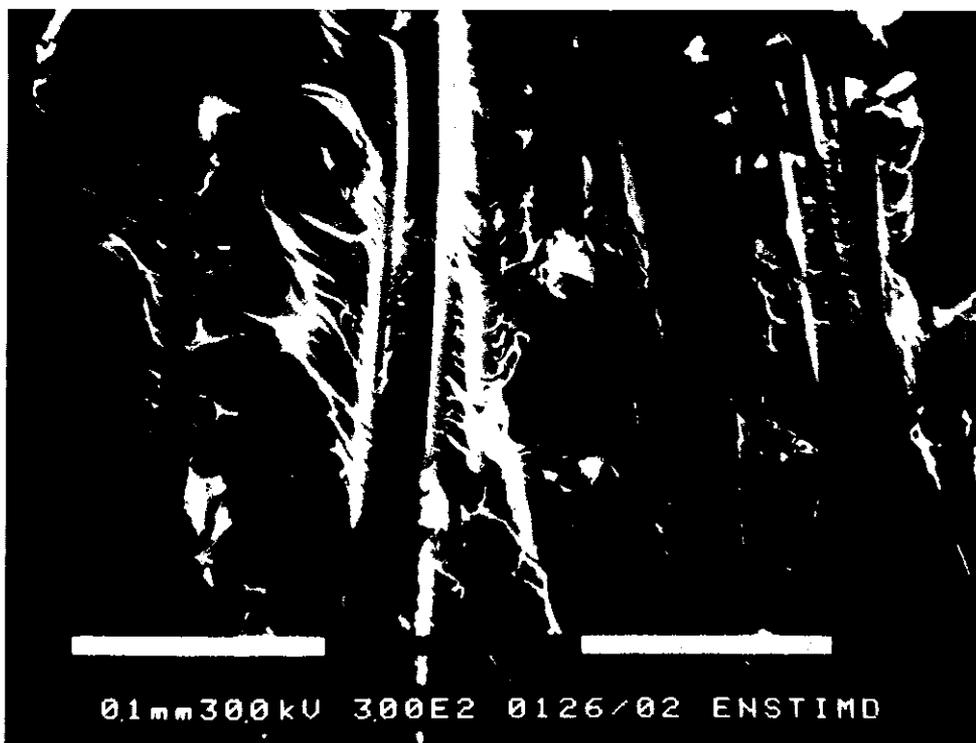
Finally, a detailed microstructure analysis of the moulded parts has pointed out some features related to optimized processing conditions:

- a strong fiber content gradient with higher contents at the end of the parts, which can be attributed to a longitudinal segregation induced by shear stresses in the melt. This is amplified by the presence of sharp geometrical features;
- a higher average fiber length (at least +20% to +40% depending on the location in the part);
- a seven-layer composite structure with a great effect of the holding pressure.

Analysis of the structure of the parts has also shown that the high flexural properties of the parts moulded with the maximum combination of machine setup parameters mainly come from the reinforcement content and average length combined with a better interfacial adhesion of the matrix around the fibers.



*a) maximum combination / plate beginning*



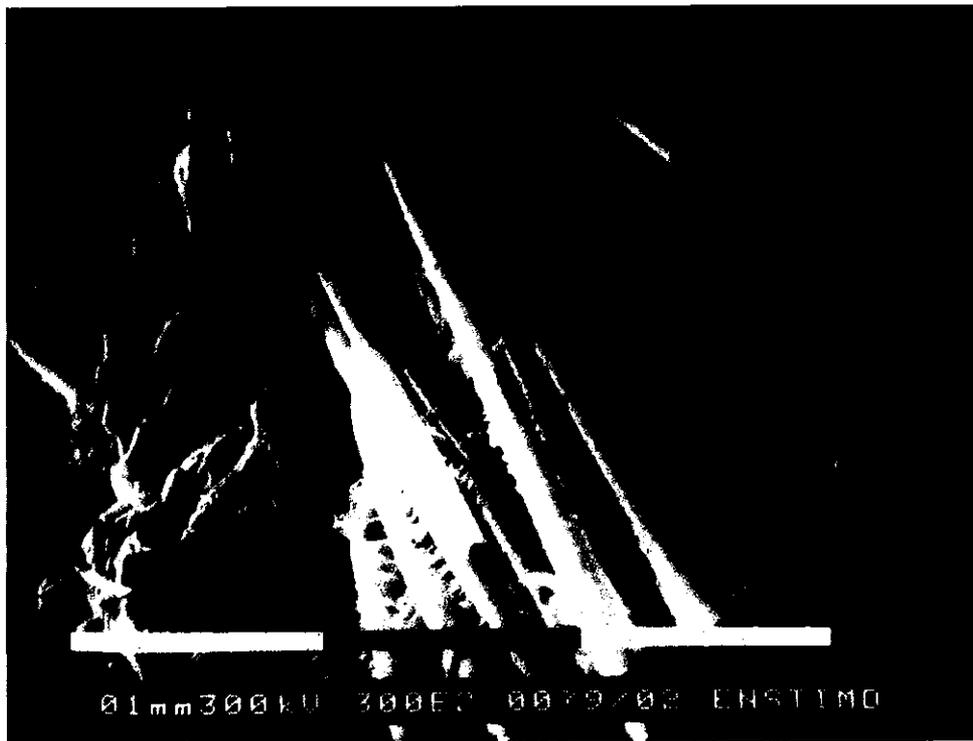
*b) maximum combination / plate end*

**FIGURE 16.** Fracture surfaces at plate beginning (left) and end (right) for both maximum (top) and minimum (bottom) combinations of processing parameters.

Continued



*c) minimum combination / plate beginning*



*d) minimum combination / plate end*

**FIGURE 16.** Continued

However, further improvement of the residual fiber lengths and reduction of fiber degradation during the plastication stage could still be achieved by providing some screw and nonreturn valve design modifications, in particular to decrease the melt shear stresses within the plasticating unit. Such a result would be obtained with a lower compression ratio of the screw, a longer melting zone, larger melt channels for the nonreturn valve and for the nozzle.

## Acknowledgments

Thanks are due to Ticona GmbH for supplying LFT raw materials and to FEDER (European Funds for Regional Development) for contributing to funding the equipment.

## References

1. Marsh, G. *Reinf Plast* 2003, Feb, 33–47.
2. Jacob, A. *Reinf Plast* 2004, Feb, 26–32.
3. Bright, P. F.; Darlington, M. W. In *Practical Rheology in Polymer Processing*, International Conference Loughborough, March 26–27, 1980; *Plastics & Rubber Institute*; pp. 14.1–14.10.
4. Czigany, T.; Karger-Kocsis, J. *Polym Bull*, 1993, 31, 495–501.
5. Friedrich, K.; Karger-Kocsis, J. In *Fractography and Failure Mechanisms of Polymers and Composites*; Roulin-Moloney, A. C. (Ed.); Elsevier Applied Science: London, 1989; Ch. 11, pp. 437–494.
6. Gérard, P. Ph.D. Thesis, University of Lille I - Ecole des Mines de Douai (F), 1998.
7. Kalishe, G.; Seifert, H. *Plaste und Kautschuk*, 1975, 22(9), 739.
8. Kamal, M. R.; Singh, P. In *ANTEC 89*. SPE Technical Papers 1989, 240.
9. Karpov, V.; Kaufman, M. *Br Plast* 1965, 38(8), 498.
10. Kening, S. *Polym Compos* 1986, 7(1), 50–55.
11. Ranganathan, S.; Advani, S. G. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys* 1990, 28(13), 2651–2672.
12. Sanou, M.; Chung, B.; Cohen, C. *Polym Eng Sci* 1985, 25(16), 1008–1016.
13. Tancrez, J. P. Ph.D. Thesis, University of Lille I - Ecole des Mines de Douai (F), 1994.
14. Vincent, M. Ph.D. Thesis, Ecole des Mines de Paris (F), 1984.
15. Vincent, M.; Agassant, J. F. *Polym Compos* 1986, 7(2), 76–83.
16. Vincent, M.; Agassant, J. F.; Gazonnet, J. P. *Composites* 1987, 3, 118–122.
17. Lockett, F. J. *Plast Rubber Process* 1980, 5(3/4), 85–94.
18. Bijsterbosch, H.; Gaymans, R. J. *Polym Compos* 1995, 16(5), 363–369.
19. Bailey, R.; Rzepka, B. *Int Polym Process* 1991, 6(1), 35–41.
20. Harmia, T.; Friedrich, K. *Theoretical Appl Fracture Mech* 1997, 26, 47–52.
21. Hegler, R. P.; Altstädt, V.; Ehrenstein, G. W.; Menning, G.; Scharschmidt, J.; Weber, G. *Kunststoffe* 1986, 76(9), 766–771.
22. O'Regan, D.; Akay, M. *J Mater Process Technol* 1996, 56(1–4), 282–291.
23. Hafellner, R.; Picher, M.; Wörndle, R. *Kunststoffe* 2000, 90(3), 44–48.
24. Metten, M.; Cremer, M. *Kunststoffe* 2000, 90(1), 80–83.
25. Thomason, J. L. *Compos Sc Technol* 2001, 61(14), 2007–2016.
26. Thomason, J. L. *Compos, Part A: Appl Sci Manuf* 2002, 33(3), 1641–1652.
27. Stokes, V. K.; Inzinna, L. P.; Liang, E. W.; Trantina, G. C.; Woods, J. T. *Polymer Compos* 2000, 21(5), 696–710.
28. Vu-Khanh, T.; Denault, J. *J Mater Sci* 1994, 29, 5732–5738.
29. Karger-Kocsis, J. *Compos Sci Technol* 1993, 48(1–4), 273–283.
30. Karger-Kocsis, J.; Harmia, T.; Czigany, T. *Compos Sci Technol* 1995, 54(3), 287–298.
31. Karger-Kocsis, J.; Varga, J. In *Polypropylene. An A–Z Reference*; Karger-Kocsis, J. (Ed.); Kluwer: Boston, MA; 1999, 348–356.
32. Framsteiner, F.; Theyson, R. *Composites* 1979, 10(2), 111–119.
33. Kim, J. K.; Mai, Y. W. *Engineered Interfaces in Fiber Reinforced Composites*; Elsevier Science: New York, 1998.
34. Ishida, H. *Polym Compos* 1984, 5(2), 101–123.
35. Spanoudakis, J.; Young, R. J. *J Mater Sci* 1984, 19(2), 487–496.
36. Moloney, A. C.; Kausch, H. H.; Steiger, H. G. *J Mater Sci* 1983, 18(1), 208–216.
37. Vigier, M. G. *Pratique des plans d'expériences: Méthodologie Taguchi*; Les Editions d'Organisation, 1988.
38. ISO DIS 22314, *Plastics—Glass-fiber-reinforced products—Determination fiber length*, 2004.
39. Advani, S. G.; Tucker, C. L., III; *J Rheol* 1987, 31(8), 751–784.
40. Bay, R. S.; Tucker, C. L., III; *Polym Eng Sci* 1992, 32(4), 240–253.
41. Thomason, J. L. *J Compos Mater* 2000, 34(2), 158–172.

# Processing-Induced Morphology: Its Relationship with Tensile-Impact Behaviour in Injection-Moulded Polypropylene

Eric LaFranche\*, Grégory Brassart and Patricia Krawczak

Ecole des Mines de Douai, Polymers and Composites Technology Department, 941 rue Charles Bourseul  
- BP 10838 – 59508 Douai Cedex - France

Received: 23 September 2005 Accepted: 25 January 2006

## SUMMARY

This paper aims at identifying the main parameters that govern the tensile-impact strength of injection-moulded polypropylene. A Taguchi Design of Experiments (DOE) analysis has shown that the key parameters in both flow and transverse directions are the polymer melt and mould temperatures and the volumetric flow rate. The differences in high-speed mechanical behaviour have been explained on the basis of an investigation of the processing-induced morphology/tensile-impact behaviour relationship. The microstructure of parts manufactured under two extreme sets of moulding conditions has been analysed through-the-thickness by means of microscopy observations and by measurements of crystallinity, molecular orientation and thermal expansion. The impact brittleness originates from the skin layers, the major influential parameters being the skin/core ratio and the crystalline structure. The crack initiation energy increases with the oriented skin layer thickness, whereas the brittleness increases with the crystallinity level and the spherulite size.

## INTRODUCTION

During high volume manufacturing of automotive polypropylene parts by injection moulding, some scattering is frequently observed in the mechanical properties, and especially the impact properties. The brittle fracture obtained under impact loading is suspected of depending significantly on the processing parameters and their fluctuations.

Two basic deformation mechanisms (shear deformation and deformation due to crazing/voiding) are observed for all thermoplastic materials. The first occurs at a more or less constant volume and is associated with ductile behaviour<sup>1</sup>. The second is related to cavitation and is associated with brittle behaviour, as it involves both a local plastic deformation and the first step of the fracture process<sup>2</sup>. Each mechanism has its own induction or relaxation time. The above-mentioned crazes result from a plastic deformation process, which induces

micro-voids in the polymer. These crazes have a trans-spherulitic growth. Because of competition between these two plastic deformation mechanisms, crazing/voiding and shearing associated with plastic yielding, the thermoplastic's mechanical behaviour is characterized by a brittle-ductile transition or a brittleness temperature<sup>3</sup>. Both craze/void creation and shear deformation are thermally activated phenomena, which depend also on parameters such as loading rate and polymer structure. The brittleness temperature shifts towards higher temperatures in the case of a loading rate increase. Also, for semi-crystalline materials such as polypropylene, an increase in the crystallinity level increases the yield strength, the brittleness temperature and therefore the brittleness<sup>4,5</sup>.

Regarding the relationship between morphology and the impact fracture behaviour of polypropylene, Karger-Kocsis<sup>6</sup> has shown that the plastic deformation decreases when the spherulite diameter increases due to micro-void formation and a low concentration of "link chains" at the inter-spherulitic frontiers. The micro-cracks and inter-spherulitic fractures are predominant<sup>7,8</sup>. Varga<sup>9</sup> explains that the above-mentioned frontiers are

---

\*lafranche@ensm-douai.fr

©Rapra Technology, 2006

weak zones where micro-voids favour the initiation and propagation of cracks. Moreover, Ouederni and Philips<sup>10</sup> have pointed out that for a given spherulite size, the higher the crystallinity level is, the lower the fracture resistance and the higher the crack propagation velocity. They have also shown that nucleation agents contribute to a slightly delayed crack initiation and to an increase in the crack propagation velocity.

In the case of injection-moulded parts, the molecular orientations due to the melt flow and the cooling rate through-the-thickness induce morphological gradients. This involves a non-homogeneous structure that can be compared to a laminated composite where each elementary layer brings its contribution and influences the mechanical behaviour of the parts<sup>11</sup>. Many authors<sup>12-14</sup> have studied these skin-core structures. Three main zones can be usually distinguished in injection-moulded parts. The first is a skin zone at the mould wall with a high level of molecular orientation parallel to the injection direction, but no distinguishable crystalline morphology at the optical microscopy observation scale. The second zone, characterised by an oriented row structure and named the shear zone, has a spherulitic morphology (most of the spherulites consist of hexagonal  $\beta$  phases), where the lamellae are oriented perpendicularly to the surface (but less and less oriented in the flow direction). Further investigations have led to a more accurate description of the shear zone that divides it into three parts (fine spherulitic structure; texture showing preferred orientation, and fibrous transcrystalline structure). The last zone is a spherulitic core of  $\alpha$ -monoclinic phases with no preferred orientation<sup>13</sup>. More recently, Varga *et al.*<sup>15</sup> have considered  $\beta$  nucleated polypropylene and have distinguished three sub-layers in the skin (from the surface towards the core): a transcrystalline zone at the mould interface, a spherulitic zone and a cylindrical layer caused by melt shearing. The thickness of each zone, the crystal shapes and the orientation level are influenced by the processing conditions<sup>12,14,16,17</sup>. Their relationships with the impact strength have been studied in special cases. For example on the basis of multi-axial impact tests, Cunha *et al.*<sup>18</sup> have shown that the crack initiates in the skin layer zone because of the sample deflection induced during the first step of the impact loading. These authors noticed an impact strength increase with skin layer thickness. Fujiyama<sup>19</sup> *et al.* explained that the planar molecular orientation of the skin governs the part's brittleness. Thus the ductility increases with the orientation level of the skin.

This present paper aims at contributing to an understanding of how the local microstructure (characterized by the molecular orientation gradients through the thickness and the morphological gradient) affects the impact behaviour of injected polypropylene parts. We focus on the relationship between the skin-core effect and (i) the high-speed loading behaviour (ii) the structure-related brittleness.

## EXPERIMENTAL

### Material

The material studied was a homopolymer polypropylene (Hostalen PPU X9057 HS, Targor) with a Melt Flow Index (MFI) of 11 g/10 min (ISO 1133).

### Machine and Mould

The injection moulding machine used (DK Codim) had a 2000 kN clamping force, a gate in the parting line and a standard 42 mm diameter screw. The moulded part was a rectangular 150 mm x 100 mm x 2 mm plate fed by a 2 mm thick fan gate across the entire width. The thermal regulation of the mould was made by means of independent channels, which ensured that the surface temperature was homogeneous to an accuracy of  $\pm 1$  °C.

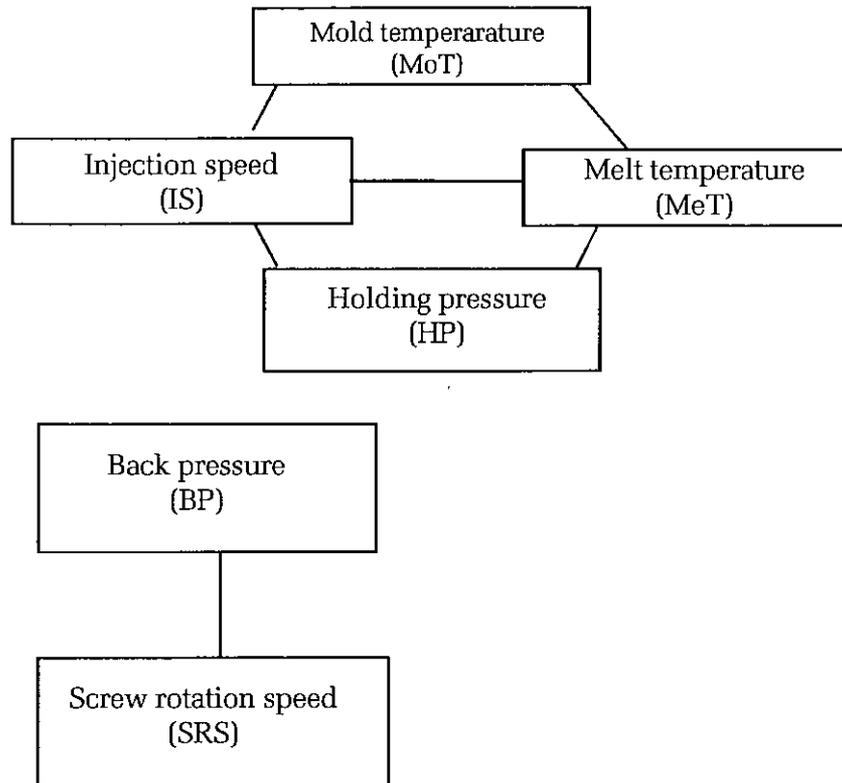
### Processing Conditions

A Design Of Experiments (DOE) analysis was devised in order to understand the effects of processing conditions on the impact properties. The Taguchi L16 (2<sup>15</sup>) table used included six parameters related to the filling, holding and plasticisation stages (Table 1) and six interactions between parameters, as shown in the linear graph

Parameters	Symbol	Low Limit	High Limit
Mould Temperature (°C)	MoT	25	75
Melt Temperature (°C)	MeT	230	270
Volumetric flow rate (cm <sup>3</sup> /s)	IS	55	138
Holding Pressure (Bar)*	HP	30	65
Back Pressure (Bar)*	BP	8	14
Screw rotation speed (min <sup>-1</sup> )	SRS	100	150

\*( 1 Bar = 10<sup>5</sup> Pa)

Figure 1. Linear graph for Taguchi DOE



(Figure 1). The level of each factor was determined from the polypropylene supplier's data sheet. The other processing parameters (holding time, packing pressure, cooling time etc) were kept constant.

**Mechanical Testing**

The output parameter of the Taguchi DOE was the part's tensile-impact strength. Sets of five ISO ½ test samples were tested according to ISO 8256 on a pendulum tensile-impact machine (Zwick). A 1.010 kg impactor was used. The impact velocity was 3.85 m/s. The tests were carried out in both flow (longitudinal) and transverse directions (see the cutting pattern in Figure 2). The sample was clamped between the mobile grip and the fixed grip of the tensile impact tool (Figure 3). When the pendulum reached its lowest point, it hit the mobile grip and the tensile load was transmitted to the sample.

The tensile impact behaviour law was also recorded on sets of 10 longitudinal test samples using a high-speed tensile machine at a displacement rate of 2 m/s (Lhomargy) with a 30 mm clamping jaw distance (Figure 4). The data acquisition frequency was set

Figure 2. Test sample cutting pattern

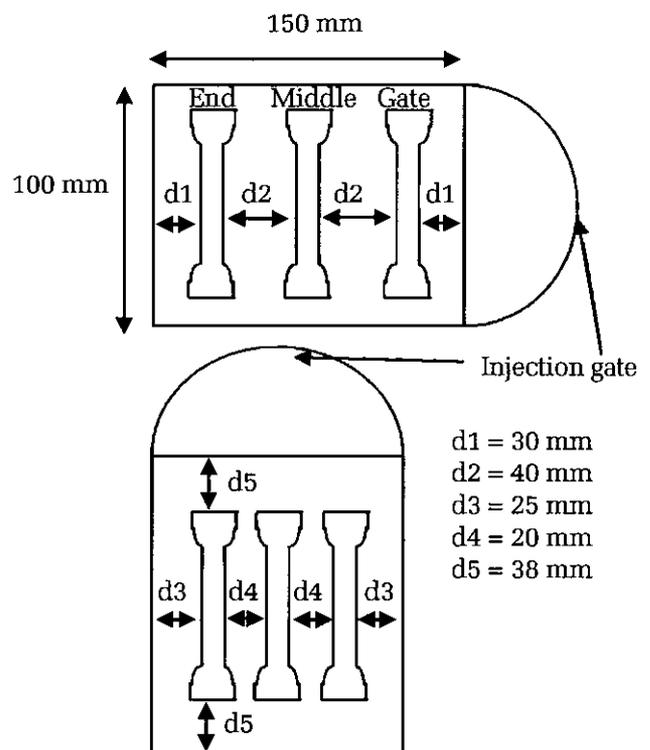


Figure 3. Principle of the pendulum tensile-impact machine

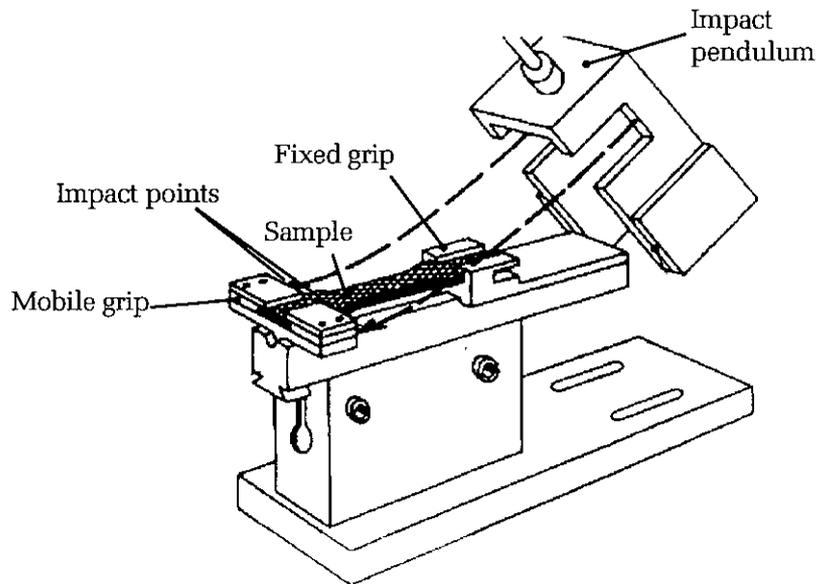
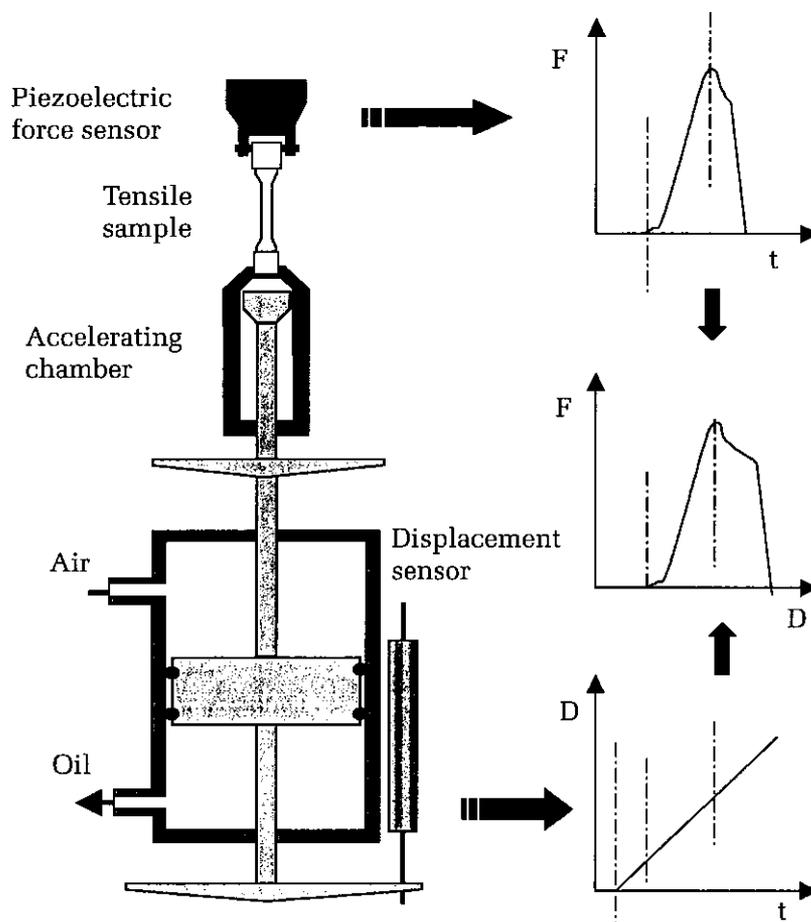


Figure 4. Principle of the high-speed tensile machine (F = Force, D = Displacement, t = time)



at 10 MHz. The maximum force, yield strength, elongation, crack initiation, crack growth and total energies were determined from the recorded force versus displacement curves.

### Molecular Orientation Measurement

Molecular orientation was measured by the infrared dichroism method on microtome slices (10 mm x 6 mm x 20 µm) cut through the thickness of the moulded plates. The measurement leads to the calculation of the second moment of the global orientation function or orientation factor<sup>20,21</sup>. This allows separating orientations for both crystalline and amorphous phases of the polymer. The second order moment of the orientation function, known as Herman's orientation function, is given by Equation 1:

$$f = \langle P_2 \cos \theta \rangle = \frac{3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1}{2} \quad (1)$$

where  $\theta$  is the angle between the chain axis and a chosen reference axis (usually the flow direction). When the polymer chains are aligned along the reference axis, i.e.  $\theta = 0^\circ$  for all chains,  $f = +1$ , whereas in the case of perpendicular orientation,

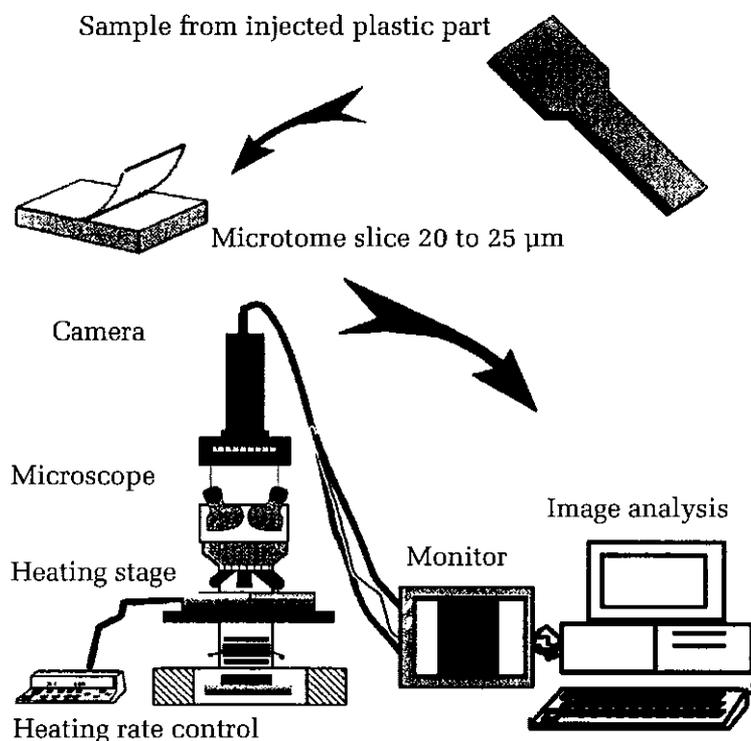
i.e.  $\theta = 90^\circ$ ,  $f = -0.5$ . For a random orientation it can be shown that  $f = 0$ .

The absorption bands used were those usually chosen for polypropylene<sup>22</sup> (973  $\text{cm}^{-1}$  and 998  $\text{cm}^{-1}$  for the pure amorphous and crystalline phases respectively). FT-IR spectra were obtained from a Fourier Transform Infrared spectrophotometer (Perkin Elmer). The microtome slices were fixed on a sample holder with a polarizer. The absorbance measurements were made for each IR absorption band with polarisations parallel and perpendicular to the flow direction. In this study, only the crystalline absorption band was considered.

### Thermal Expansion Measurement

The thermal expansion was measured on microtome slices (2 mm x 0.5 mm x 20 µm), according to a method developed by Delbarre<sup>22</sup> (Figure 5). The thin slices were peeled off from larger samples (10 mm x 6 mm) cut along the flow axis. The slice was then placed between two cover glasses on a heating stage located under a microscope used in transmission mode (Jenapol). A CCD camera transmitted the image to a computer equipped with image processing software (Visilog® 5.2, Noesis).

Figure 5. Measurement apparatus for determining thermal stresses by Dilatometric Analysis of Image (DAI)



The processing was achieved on images of 512 x 512 pixels. The sensitivity was about 1 pixel, leading to an accuracy of 0.02% for the strain calculation. The heating rate was 5 °C/min.

The slice thermal expansion was recorded versus temperature for two successive thermal treatments between 30 °C and 100 °C. During the first treatment, the total strain was a reflection of the addition of pure thermal expansion and the relaxation of thermally induced internal stresses. During the second treatment, only pure thermal expansion occurred (Figure 6).

### Crystallinity Measurement

The degree of crystallinity was measured on a differential scanning calorimeter (DSC, Perkin Elmer) with a heating rate of 20 °C/min. From the melt enthalpy  $\Delta H$  (Equation 2), the degree of crystallinity  $X_c$  was calculated using the melt enthalpy of a 100% crystalline polypropylene  $\Delta H_0$  (Equation 3):

$$\Delta H = K \frac{A}{m} \quad (2)$$

$$X_c = 100 \cdot \frac{\Delta H}{\Delta H_0} \quad (3)$$

where  $A$  = peak area

$\Delta H$  = melt enthalpy of PP

$\Delta H_0$  = melt enthalpy of a 100% crystalline PP (148 J/g)

$m$  = sample weight

$K$  = apparatus constant

The measurements were carried out three times per sample on the plate symmetry axis.

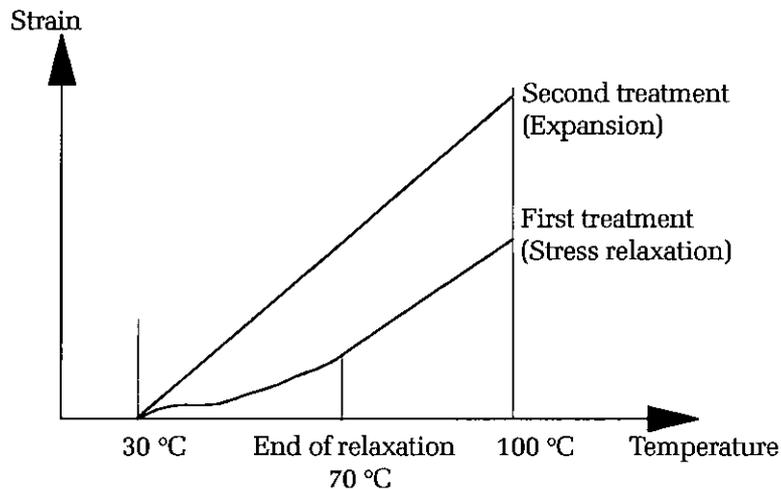
### Microstructure Analysis

A qualitative assessment of the injection-moulded part's microstructure was carried out through-the-thickness by polarized optical microscopy (Jenapol) of 20  $\mu\text{m}$  thick microtome slices peeled in the part's centre. The crossing angle of the polarizer and the analyser was 0-90°. A  $\lambda$  monochromatic filter placed between them and the thin slice had a 45° inclination angle so as to obtain the maximum birefringence intensity.

### PROCESSING CONDITIONS / IMPACT STRENGTH RELATIONSHIP

Table 2 summarizes the tensile-impact strength results obtained from the DOE. The impact strength variation between the minimum and maximum values (about 45% in the longitudinal (flow)

Figure 6. Typical curves obtained by DAI



direction and more than 30% in the transverse direction for the three sample locations) indicated the significant influence of the processing conditions. An increase in the impact strength along the flow axis could also be noticed in the transverse direction (Figure 7), showing the effects of flow length and micromorphology variations.

The influence of the different processing parameters (and of their interactions) on the impact strength measured in both the longitudinal (flow) and transverse directions is reported in Figure 8. On this basis, it was possible to distinguish the factors and interactions that were very significant (relative contribution higher than 15%) from those that were

less important (contribution between 10 and 15%) or even negligible (contribution lower than 5%).

### Analysis in the Flow Direction

The volumetric flow rate (IS) was the only significant factor in the flow (longitudinal) direction. The effects of the other factors on the tensile-impact strength were globally negligible, as shown in Figure 8. Moreover, the interaction between the mould temperature and the volumetric flow rate (MoT-IS) was preponderant and highly significant; those between the polymer melt temperature and the volumetric flow rate (MeT-IS) or the holding pressure (MeT-HP) cannot be neglected. The maximum

		Tensile-impact strength kJ/m <sup>2</sup> (*)			
		Minimum	Maximum	Average	
Sample location	Longitudinal	575 (25)	841 (21)	691 (71)	
	Transverse	Gate	469 (25)	602 (26)	531 (44)
		Middle	473 (21)	631 (42)	545 (49)
		End	497 (26)	657 (36)	584 (44)

\* (Values in brackets are standard deviations)

Figure 7. Influence of flow length on the tensile-impact strength in the transverse direction

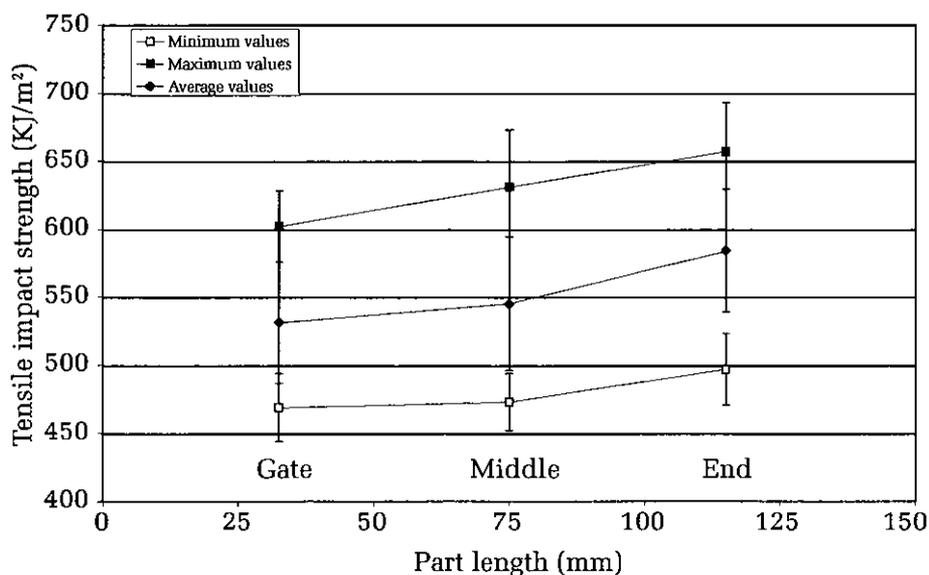


Figure 8. Influence of processing parameters on the tensile-impact strength, from the DOE analysis

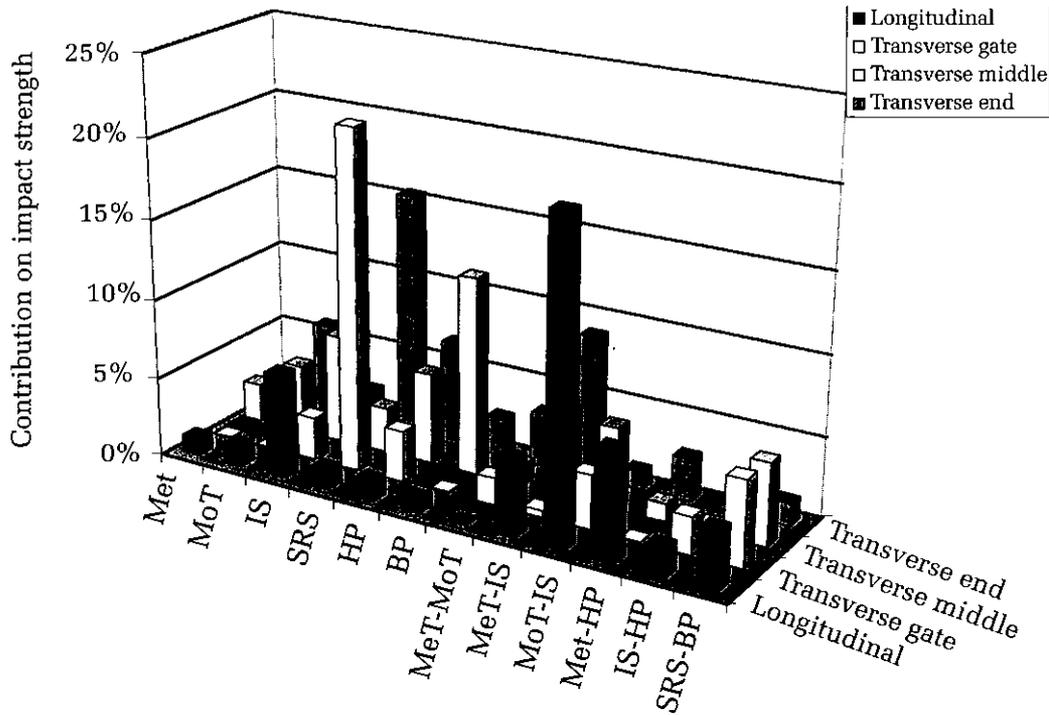
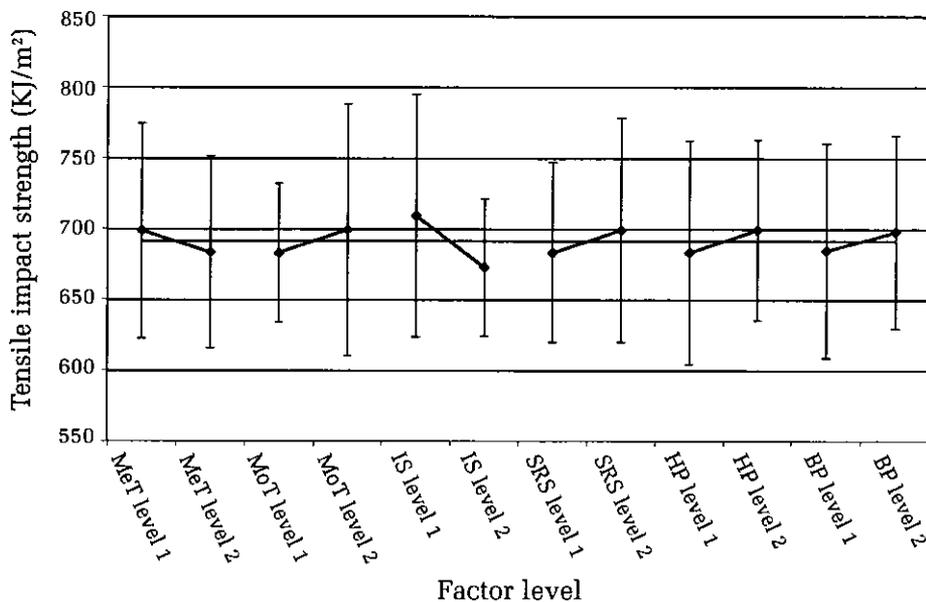


Figure 9. Effects of processing parameters on the longitudinal tensile-impact strength (standard deviations represents data scattering when the considered factor is set up at its low (1) or high (2) level in the Taguchi DOE)



tensile-impact strength in the flow direction was obtained using low polymer melt temperature and volumetric flow rate, and high mould temperature, screw rotation speed, holding pressure and back pressure (Figure 9).

Such trends were expected because low levels of polymer melt temperature and volumetric flow rate favour shear flow within the melt during the filling stage. This increases the thickness of the oriented layers and improves the impact strength, as already

noticed by other authors<sup>18,23</sup>. Furthermore, polymer melt and mould temperatures as well as holding pressure are parameters that govern the relaxation of the molecular orientation induced during mould filling, and thus the skin thickness and the crystalline morphology of the part. Their effect on impact strength is therefore logical.

### Analysis in the Transverse Direction

In the transverse direction, Figure 8 shows the importance of some indirect effects of temperature (mould or polymer melt temperature) with screw rotation speed and back pressure. The holding pressure was also a significant factor. Its influence was greater at a location far from the gate; the higher transverse tensile impact strength was obtained far from the gate (Figure 7) and when the holding pressure was set at a low level. This is due to the fact that a high holding pressure induces flow movements and therefore extra molecular orientation in the flow direction. Consequently orientations and mechanical properties were lower in the transverse direction. This effect was greater near the gate.

## DISCUSSION

The Taguchi DOE analysis has shown that the main factors acting on the tensile-impact strength

are essentially the molecular orientations induced by the volumetric flow rate and the crystalline morphology, linked to the cooling rate.

### Through-the-Thickness Microstructural Analysis

Therefore the microstructure of each part moulded under different processing conditions (Taguchi DOE) was qualitatively evaluated through-the-thickness (a relatively coarse analysis). As previously observed by other authors<sup>12,24</sup>, each slice peeled in the centre of the plate (Figure 10) had a multilayered structure, with five main layers through the thickness (Figure 11):

- 2 highly oriented skin layers (the lighter zones, I and Ib)
- 2 intermediate layers (II and IIb)
- 1 non-oriented core layer (the dark zone, III)

Table 3 summarizes the results (the thickness of each layer, and the impact strength) obtained for each of the 16 sets of processing parameters. The part's structure dependence on the processing parameters clearly appears. It is interesting to focus on tests N° 5 and N° 9, which lead to the maximum and minimum tensile-impact strength values respectively. In both cases the oriented layer thickness was above the

Figure 10. Slice location in the part for optical microscopy analysis

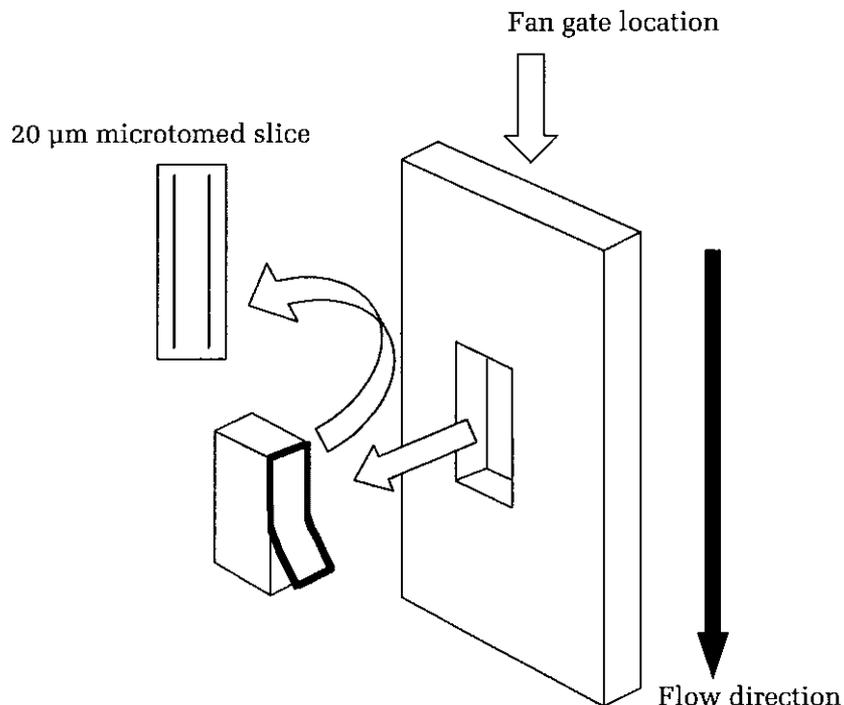
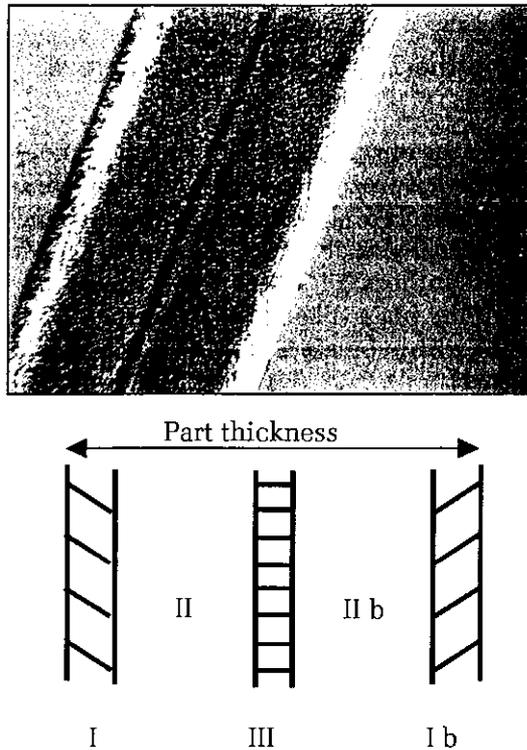


Figure 11. Through-the-thickness multilayer structure of the microtome slices



average. Thus it was worth carrying out an in-depth analysis for these two opposite moulding conditions (Table 4) to explain the large difference in the tensile-impact strength values. Processing parameter sets N° 5 and N° 9 were actually characterized by opposite extremes of mould and polymer melt temperature. Condition N° 5 corresponded to a low melt temperature and a high mould temperature (and inversely for condition N° 9).

The first step in the analysis aimed at evaluating the effective incidence of the two skin layers (I and Ib) on the impact properties. Test samples were therefore peeled on their two faces in order to remove the skin layers and then tested again. The results reported in Table 5 show the great influence of these skin layers on the tensile-impact strength. The origin of such large differences can be explained by considering the two major factors (% crystallinity and molecular orientation in the testing direction) that influence the tensile-impact mechanical behaviour of an injection-moulded part.

### Crystallinity

Processing parameters sets N° 5 (low melt temperature and a high mould temperature) and N° 9

Table 3. Layer thickness and longitudinal tensile-impact strength as a function of processing parameters (from Taguchi DOE)

DOE Test N°	Thickness of the layers in the microtome slices ( $\mu\text{m}$ )					Impact strength $\text{kJ/m}^2$
	I	II	III	II b	I b	
1	183	-	-	-	183	684
2	182	806	115	836	180	673
3	179	830	180	750	153	724
4	184	858	111	812	195	681
5	293	668	79	652	297	841
6	305	710	131	615	352	755
7	79	853	116	864	89	616
8	257	743	101	729	254	609
9	215	727	152	704	192	575
10	138	860	122	845	134	691
11	131	803	200	765	132	688
12	105	847	148	852	130	741
13	234	660	143	721	228	650
14	195	710	326	685	200	800
15	115	790	175	881	45	682
16	180	705	378	715	153	636

Table 4. Processing conditions relating to the maximum (N° 5) and minimum (N° 9) tensile-impact strength results

Processing parameters	Symbol	Test N° 5	Test N° 9
Mould Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	MoT	75	25
Melt Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	MeT	230	270
Volumetric flow rate ( $\text{cm}^3/\text{s}$ )	IS	55	55
Holding Pressure (Bar)*	HP	30	30
Back Pressure (Bar)*	BP	14	8
Screw rotation speed ( $\text{min}^{-1}$ )	SRS	150	150

\*(1 Bar =  $10^5$  Pa)

Table 5. Influence of the skin layers on the tensile-impact strength

Processing parameters set N° (Taguchi DOE)		Tensile-impact strength ( $\text{kJ/m}^2$ )	
		Test 5	Test 9
Without skin layers	Single values	583	554
		556	559
		616	555
		601	553
	Average	589	555
With skin layers		841	575

(high melt temperature and a low mould temperature) respectively induced degrees of crystallinity of 51% and 61% for tests N° 5 and 9. This may already partly explain the higher brittleness noticed in the samples moulded under N° 5 conditions, as mentioned by other authors<sup>1,2,3,8,23</sup>.

### Molecular Orientation

Furthermore, it was also interesting to quantify the effective molecular orientation state through the thickness by infrared dichroism. This analysis led to a finer assessment of the structure developed during each step of the injection process, as

described elsewhere<sup>11,22,26,27</sup>. Therefore the “skin layer” previously designated by I (Figure 11) can be divided into two sub-layers (designated by 1 and 2; Figure 12). The orientation levels for both opposite processing conditions sets were low (Figures 12 and 13). There was no preferential orientation in the flow direction ( $\langle P_2 \cos \theta \rangle$  below 0.7). The orientation profiles were nevertheless similar to those observed by other authors, with four characteristic zones (and thus seven layers)<sup>11,26,28</sup>. The zones were as follows:

A first zone (1) where orientation increased due to shear stresses and fountain flow during the

Figure 12. Molecular orientation and thermal expansion versus thickness for sample N° 9

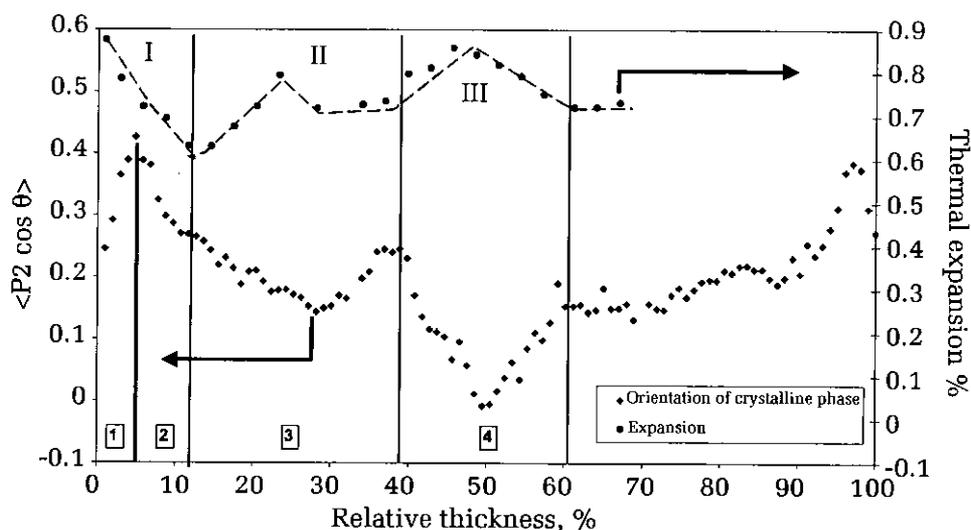
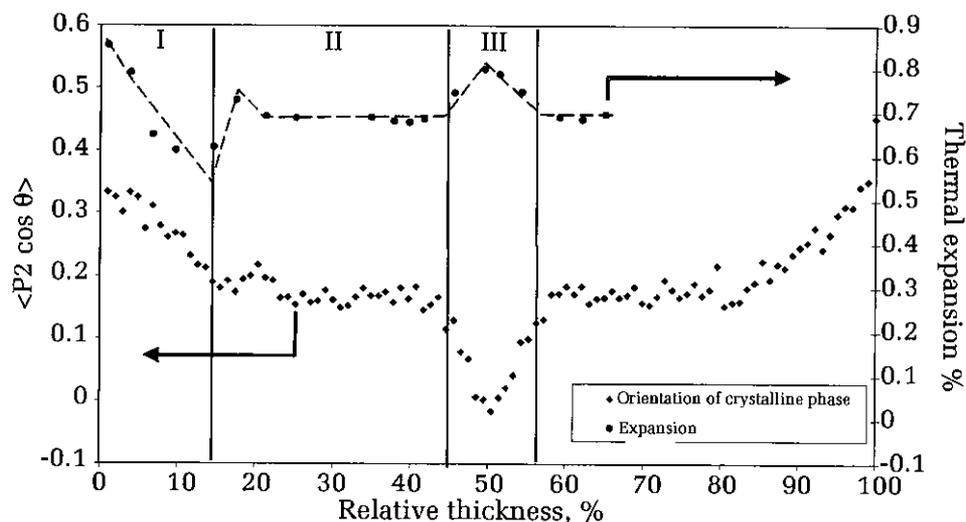


Figure 13. Molecular orientation and thermal expansion versus thickness for sample N° 5



filling stage of the cavity (about 5% of the total thickness).

A second zone (2) where orientation decreased rapidly. This was attributed to the quenching effect of the packing pressure that displaces the crystallization isotherm towards the centre of the part<sup>12,29</sup>.

A third zone (3) where the orientation was due to the holding pressure<sup>28</sup>.

A fourth zone (4) where the relaxation was preponderant, leading to an isotropic polymer<sup>13</sup>.

Sample N° 9 had a higher molecular orientation in the shear zone that confirmed a fast orientation freezing near the wall, because of the low mould temperature (Figure 12). After mould filling, the molecular relaxation effect was significant and the holding pressure lost its efficiency. In the case of the higher mould temperature (sample N° 5), the relaxation effect acted in the shear zone but the holding pressure efficiency limited molecular relaxation during part cooling, leading to a 15% thick oriented zone near the wall (Figure 13).

### Thermal Expansion

The structural organisation resulting from molecular orientations and crystalline morphology was also highlighted on thermal expansion profiles after relaxation of the thermally induced internal stresses (Figures 12 and 13). This analysis technique is however less accurate than the molecular orientation measurement and leads to a coarser analysis. Therefore, only three main zones (and thus five layers) could be distinguished in this way. A minimum thermal expansion was noticed just under the skin layer (frontier I/II), which was representative of a well organised structure. The expansion increased in the core layer (III) where the polymer was isotropic. These three zones correspond to those already observed by optical microscopy (Figure 11).

The thickness of the central isotropic layers (III) observed for samples N° 5 and N° 9 were in accordance with the molecular orientation profiles, showing a thicker layer for the moulding conditions N° 9. The minimum thermal expansion was measured just under the oriented skin layers (I/II). This oriented crystalline area was almost 5%

thicker for sample N° 5 than for sample N° 9. In the intermediate shear zone (II) the thermal expansion of sample 5 (0.67%) was slightly lower, revealing a more oriented crystalline structure than that of sample 9 (0.72%).

### Structure / Impact Behaviour Relationship

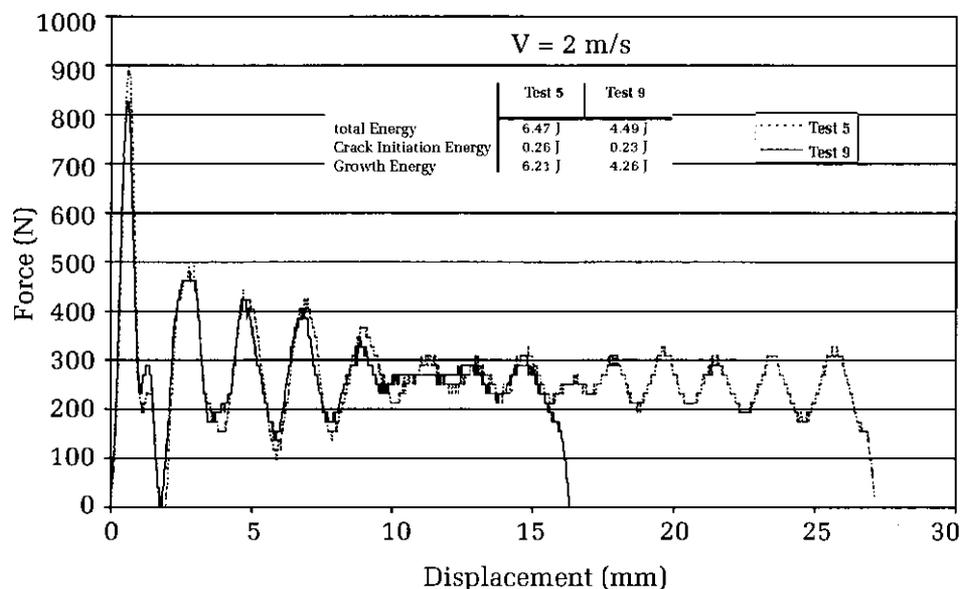
The above analysis is in accordance with the tensile impact strength results with and without skin layers (Table 5, Figure 3). Considering molecular orientation, the more oriented skin layers resulting from moulding conditions N° 5 contributed to the higher tensile-impact strength. Considering the morphology, the more crystallized but less oriented layers of sample N° 9, explain the brittleness observed for these moulding conditions because crystalline growth is favoured by a high melt temperature. It is thus possible to assume that a large spherulite size and a poor concentration of "link chains" explain the decrease in tensile-impact strength<sup>25,27</sup>. In contrast, the higher viscosity resulting from the lower melt temperature of moulding condition N° 5 should favour small spherulite size and a high concentration of "link chains". Combined with the orientation profile, this effect tends to increase the tensile-impact strength.

Finally, the force-displacement curves recorded during instrumented high-speed tensile tests (Figures 4 and 14) enabled us to separate the level of significance of different factors (force, strain etc) for the tensile-impact strength. Stress oscillation could be noticed from the records. The stress oscillation due to dynamic tensile impact is an experiment-related artefact that appears in many thermoplastic polymers<sup>30</sup>. The yield strengths were similar for both tests N° 5 and N° 9 (Table 6). However, the crack initiation and crack growth energies respectively were 13% and 45% higher in the case of test sample 5 (Figure 14). As for pendulum tensile-impact tests, they indicated that the tensile strength of the oriented skins was higher than that of the core. However, it was the microstructure (spherulite diameter and crystallinity level) that controlled the energy dissipation capacity and thus the fracture growth phase.

### CONCLUSIONS

The main processing parameters that strongly influence the tensile-impact properties and the brittleness of injection-moulded polypropylene parts (essentially polymer melt and mould temperature, and volumetric flow rate) have been experimentally

Figure 14. Typical high-speed tensile behaviour for samples N° 5 and N° 9



Processing parameter set N° (Taguchi DOE)	Units	Test N°5 (*)	Test N°9 (*)
Maximum force	N	948 (99)	903 (79)
Yield strength	MPa	100 (10)	94 (8)
Elongation	%	59 (10)	36 (7)
Tensile-impact strength	kJ/m <sup>2</sup>	774 (107)	469 (76)

\* (Values in brackets are standard deviations)

identified. The differences in mechanical behaviour observed during high volume manufacturing have been explained on the basis of an investigation of the processing-induced morphology/tensile-impact behaviour relationship. Microscopy observations, crystallinity level, molecular orientation and thermal expansion measurements through-the-thickness of injection-moulded parts have led in particular to the following conclusions:

- The brittleness of the injection-moulding part depends on the skin layer's morphology and the skin/core ratio.
- The skin/core ratio depends significantly on the processing parameter setting for each injection

moulding phase (filling, packing, holding and cooling stages), which acts directly on the crystallinity level and the spherulite size, as well as on the molecular orientation.

- The tensile-impact strength of the injection-moulded parts is governed by the oriented layer thickness, which is related to both melt flow and cooling rate, directed by processing conditions.
- The energy absorption before crack initiation is influenced more by the thickness of the oriented skin layers than by their molecular orientation (in the case of a limited increase in molecular orientation).
- The crack initiation and crack growth are directly related to the polymer's crystalline structure, in particular the spherulite size, and thus to the concentration of "link chains".

#### ACKNOWLEDGMENT

Thanks are due to FAURECIA Research Directorate for the financial and technical support and to the European Union (FEDER, European Funds for Regional Development) for contributing to funding the equipment.

#### REFERENCES

1. **Bucknall, C.B.**, Toughened Plastics, Materials Science Series, Applied Science Publishers Ltd., London, (1977).

2. **Bucknall, C.B.**, *Advances in Polymer Science*, 27, (1978), 121-148.
3. **Tancrez, J.P.**, PhD Thesis, University of Lille I - Ecole des Mines de Douai, France, (1994).
4. **Elmajdoubi, M. and Vu-Khanh, T.**, *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 39, N° 2, (2003), 117-126.
5. **Xu, T., Yu, J. and Jin, Z.**, *Materials and Design*, 22, N° 1, (2001), 27-31.
6. **Karger-Kocsis, J.**, in *Polypropylene : Structure, Blends and Composites*, 3, Chap 4, J. Karger-Kocsis Ed, Chapman & Hall, London, (1995).
7. **Aurrekoetxea, J., Sarrionandia, M.A., Urrutibeascoa, I. and MasPOCH, M.L.I.**, *Polymer*, 44, N° 22, (2003), 6959-6964.
8. **Dasari, A., Rohrmann, J. and Misra, R.D.K.**, *Materials Science and Engineering A*, 358, N°1-2, (2003), 372-383.
9. **Varga, J.**, *Journal of Materials Science*, 27, N° 11, (1992), 2557-2579.
10. **Ourderni, M. and Phillips, P.J.**, *Journal of Polymer Science. Part B. Polymer Physics*, 33, N° 9, (1995), 1313-1322.
11. **Lafranche, E. and Pabiot, J.**, *Journal of Injection Molding Technology*, 4, N° 2, (June 2000), 51-64.
12. **Trotignon, J.P. and Verdu, J.**, *Journal of Applied Polymer Science*, 34, N° 1 (1987) 1-18.
13. **Katti, S.S. and Schultz, J.M.**, *Polymer Engineering and Science*, 22, N° 16, (1982), 1001-1016.
14. **Kantz, M.R., Newman, H.D. and Stigale, F.H.**, *Journal of Applied Polymer Science*, 16, N° 5, (1972), 1249-1260.
15. **Varga, J., Breining, A., Ehrenstein, G.W. and Bodor, G.**, *International Polymer Processing*, 14, N° 4, (1999), 358-364.
16. **Haudin, J.M.**, in *Plastic Deformation of Amorphous and Semi-crystalline Materials*, B. Escaig & Ch G'Sell Ed., Les Editions de Physique, France, (1982), 292-311
17. **Cermak, R., Obadal, M., Ponizil, P., Polaskova, M., Stoklasa, K. and Lengalova, A.**, *European Polymer Journal*, 41, N° 8 (2005), 1838-1845.
18. **Cunha, A.M., Pouzada, A.S. and Crowford, R.J.**, *Rubber and Composites Processing and Application*, 18, N° 2, (1992), 70-90.
19. **Fujiyama, M., Wakino, T. and Kawasaki, Y.**, *Journal of Applied Polymer Science*, 35, N° 1, (1988), 29-49.
20. **Samuels, R.J.**, *Structured Polymer Properties*, Wiley, New York, (1974).
21. **Mavridis, H., Hrymak, A.N. and Vlachopoulos, J.**, *Polymer Engineering and Science*, 26, N° 7, (1986), 449-455.
22. **Delbarre, P., Pabiot, J., Daurelle, J.F., Lamblin, V. and Rietsch, F.**, 7<sup>th</sup> *Polymer Processing Society (PPS) Conference*, Ontario, Canada, April 24-25, (1991), 282.
23. **Kumaraswamy, G., Verma, R.K., Issaian, A.M., Wang, P., Kornfield, J.A., Yeh, F., Hsiao, B.S. and Olley, R.H.**, *Polymer*, 41, (2003), 8931-8940.
24. **Karger-Kocsis, J., Mouzakis, D.E., Ehrenstein, G.W. and Varga, J.**, *Journal of Applied Polymer Science*, 73, (1999), 1205-1214
25. **Van der Wal, A., Mulder, J.J. and Gaymans, R.J.**, *Polymer*, 39, N° 22, (1998), 5477-5481.
26. **Lafranche, E. and Pabiot, J.**, *Journal of Applied Polymer Science*, 68, N° 10, (1998), 1661-1669.
27. **Mendoza, R., Regnier, G., Seiler, W. and Lebrun, J.L.**, *Polymer*, 44, N° 11, (2003), 3363-3373.
28. **Menges, G., Ries, H. and Wiegmann, T.**, *Kunststoffe*, 77, N° 4, (1987), 433-438.
29. **Fujiyama, M.**, in *Polypropylene : Structure, Blends and Composites*, 1, Chap 6, J. Karger-Kocsis Ed, Chapman & Hall, London, (1995).
30. **Karger-Kocsis, J. and Benevolenski, O.I.**, *Journal of Materials Science*, 36, (2001), 3365-3371.

# Injection moulding of long glass fibre reinforced polyamide 6-6: guidelines to improve flexural properties

E. Lafranche<sup>1\*</sup>, P. Krawczak<sup>1</sup>, J. P. Ciolczyk<sup>2</sup>, J. Maugey<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ecole des Mines de Douai, Polymers and Composites Technology & Mechanical Engineering Department, 941 rue Charles Bourseul, BP 10838, 59508 Douai, France

<sup>2</sup>Hutchinson SA, Research Department, Rue Gustave Nourry, BP31, 45120 Châlette-sur-Loing, France

Received 19 March 2007; accepted in revised form 3 June 2007

**Abstract.** Based on a previous optimisation of set-up parameters for injection moulding of polyamide 6-6 (PA 6-6) reinforced with 40 wt% of 10 mm long glass fibre, the aim of this paper is to define suitable guidelines to further improve the mechanical performances of PA 6-6/glass long fibre thermoplastic (LFT) injection mouldings. Different solutions have been considered: screw and non-return valve design modification so as to adapt them to LFT processing, increase of the initial fibre content (up to 50 wt%) and length (up to 25 mm) in the LFT pellets. Using a LFT dedicated plasticating unit has allowed decreasing the fibre breakage amount by about 80% at the nozzle exit, however without improving the flexural properties. Increasing the initial fibre content has logically permitted to improve the flexural properties. Increasing the initial fibre length has not brought any improvement of the properties and has even amplified the structural heterogeneities and anisotropy of the parts. These trends have been explained on the basis of cavity pressure records highlighting significantly different rheological behaviours, and of resulting residual fibre lengths and through-the-thickness fibre orientation profiles modifications.

**Keywords:** polymer composites, long fibre thermoplastics, fibre content distribution, fibre orientation, mechanical properties

## 1. Introduction

The ever-growing use of reinforced thermoplastics in various industrial applications has led to a demand of always-higher mechanical performances for injection-moulded parts. However because of the low residual fibre length after processing, mechanical properties are often limited when short fibre reinforced thermoplastic pellets are used. In order to overcome this limitation, long fibre thermoplastic (LFT) pellets have been developed so as to answer these new market requirements through a higher fibre aspect ratio (length/diameter ratio) theoretically leading to higher mechanical properties. The improvement of mechanical properties however also depends on the homogeneity and isotropy

of the injection-moulded plastic parts, which are governed by the fibre distribution and orientation mechanisms, and on the capacity of the processing technologies to limit fibre breakage.

In the case of the injection moulding process, preservation of the reinforcement integrity begins at the pellet plastication stage. Yilmazer *et al.* [1] have shown that the screw rotation speed and the plastication volumetric flow rate during the feeding stage act according to two combined effects. First, the increase of the screw rotation speed induces higher shear stresses in the melt, which increases the fibre breakage. Then, this fibre breakage stabilizes due to the viscous dissipation that increases the melt temperature and thus decreases its viscos-

\*Corresponding author, e-mail: [lafranche@ensm-douai.fr](mailto:lafranche@ensm-douai.fr)  
© BME-PT and GTE

ity. These results have confirmed the observations made for short fibre reinforced polyamides by Obieglo *et al.* [2]. Their work focused on the non-return valve and screw geometries has shown that short non-return valves warrant lower fibre breakage. On the opposite, other authors [3, 4] have recommended short plastication times (high screw rotation speeds, low back pressure) and pellet pre-heating before plastication in order to decrease fibre breakage.

Also the injection moulding conditions influence the fibre breakage because of the high shear stresses induced by the melt flowing through the gates or within the mould cavities. Especially, high injection speeds associated to low temperatures have a strong detrimental effect on reinforcement integrity [3–5]. The holding pressure level has an effect, which is all the more important than the injection speed is high. This is attributed to the fibre movements induced by a secondary flow within the melt core, whose viscosity quickly increases during the cooling stage of the part [3]. On the other side, a low level of holding pressure induces a poor interfacial adhesion of the matrix around the fibres and increases the parts void content [5, 6].

Moreover, the initial fibre fraction and aspect ratio (length/diameter) also influence the residual fibre length. Some authors [7–9] have shown that the fibre damage is higher when the fibre content or the fibre aspect ratio increase, that is to say when the fibre-fibre interactions are more important. High fibre contents also generate fibre clusters leading to local heterogeneity [9]. The resulting mechanical properties are greatly dependent on these factors [3, 8, 10, 11].

Besides, the velocity fields generated by the melt flow during the different stages of the injection-moulding process induce a multi-layered composite structure within the part (so-called skin-core effect). Most of the injection-moulded parts have a low thickness. Therefore, fibres generally tend to orient in the plane of flow. If the fibre orientation mechanisms of long fibre reinforced thermoplastics are generally the same as those noticed for short fibre reinforced thermoplastics (e.g. existence of a fountain flow) [5], the core layer is thicker when the fibre length increases [6, 7, 12]. In addition, other studies have shown that whatever is the reinforcement length (short or long) the skin layers thickness remains roughly the same whereas the

core layer thickness increases when the cavity thickness is higher [13, 14]. This typical multi-layered structure also greatly influences the mechanical performances of the manufactured parts [10].

Finally, different authors have highlighted that the flow of the reinforced polymer melt in the mould cavity induces a concentration gradient of fibres along the flow axis, along the plate width and through the part thickness [5, 6, 15–17]. This segregation effect is noticed for both short and long fibre reinforced thermoplastics. The fibre segregation along the flow axis is however all the more important as the fibre length or the initial fibre fraction are high. This phenomenon is strongly amplified by the presence of any sharp geometrical discontinuity along the flow path [5, 6, 17]. The fibre accumulation (higher fibre contents) towards the end and in the centre (core) of the part have been attributed to the shear stresses at interfaces between the molten core and the frozen skin layers, which produce breakage of partially embedded fibres. The broken fibres are then pulled out and swept along by the melt flow and thus feed the next section of the part [15, 16]. Kamal and Singh have also explained the fibre content decrease at the cavity edges by the peculiarities of the velocity field at this location [18]. The homogeneity of the injection-moulded part also depend on the processing conditions, in particular the moulding temperatures [5].

A previous experimental investigation of injection moulding of polyamide 6-6 reinforced with 40 wt% of 10 mm long glass fibres had already allowed to identify the most influential processing parameters (mainly melt temperature and volume flow rate) and to optimise them so as to achieve flexural properties as high as possible [5]. The limits of the plasticating unit design (screw and non-return valve), which greatly influences the fibre breakage (and therefore the residual fibre length), had been however also pointed out. Consequently, there is a need to define further guidelines to possibly further improve the flexural property of polyamide 6-6/glass LFT injection mouldings. The aim of this paper is to focus on the effect of the plasticating unit (different screw and non-return valve design) and of the LFT pellets type (various initial fibre lengths and weight fractions). The mechanical properties/microstructure (heterogeneity, anisotropy) relationship is going to be investigated on the basis of fibre content distributions, local

residual fibre lengths and average fibre orientations measurements in the injection-moulded parts.

**2. Experimental**

**2.1. Materials**

The materials studied are polyamides 6-6 (PA 6-6) reinforced by 40 wt% or 50 wt% of 10 mm or 25 mm long glass fibres (Ticona). These materials will be referenced LGF 40 wt% – 10 mm; LGF 50 wt% – 10 mm and LGF 50 wt% – 25 mm.

**2.2. Machine and mould**

The experiments were carried out on a 2000 kN clamping force injection-moulding machine (DK Codim). The machine has a vertical clamping unit (injection gate located in the mould parting line), and is equipped either with a standard all-purpose 55 mm diameter screw or with a 55 mm diameter screw specially designed for long glass fibre processing (Euro-Stel).

The prototype injection mould is a rectangular plate of 300×120×3 mm. A 4 mm thick fan gate feeds the cavity over its whole width (unidirectional flow in the longitudinal direction of the plate). This mould was specially designed so as to reproduce some geometrical discontinuities (like sharp frontal and tangential steps) occurring on real industrial moulds that locally disturb the melt flow and consequently induce local microstructural heterogeneity (Figure 1). The mould temperature is controlled by means of independent channels, which ensures the surface temperature homogeneity with an accuracy of ±1°C. Three pressure transducers are

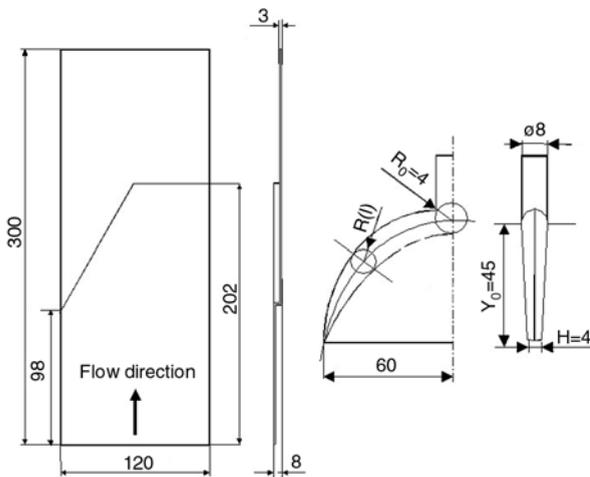


Figure 1. Plastic part and fan gate geometry

Table 1. Moulding conditions for LGF PA 6-6

Processing parameters	Set up value
Mould temperature [°C]	120
Melt temperature [°C]	300
Volume flow rate [cm <sup>3</sup> /s]	83
Holding pressure [bar]	440
Back pressure [bar]	8
Screw rotation speed [rpm]	60

located at 40 mm, 110 mm and 220 mm from the gate and are associated with two temperature sensors at 40 mm and 220 mm.

**2.3. Moulding conditions**

The optimum moulding conditions previously determined [5] to achieve the highest flexural properties in case of 40 wt% of 10 mm long glass fibre reinforced PA 6-6 injection moulding are reported in Table 1.

**2.4. Mechanical testing**

Bending test leading to the determination of the flexural properties (strength, defined as maximum stress, and modulus) were performed according to ISO 178 on a standard tensile machine (Instron) at 2 mm/min, on five samples (dimensions 60×25×3 mm) in both flow (longitudinal, 1) and transverse (2) directions before (beginning) and after (end) the geometrical discontinuities as shown in Figure 2.

**2.5. Structure analysis**

The fibre lengths, fibre contents (fibre weight fractions) and fibre orientations were measured at the

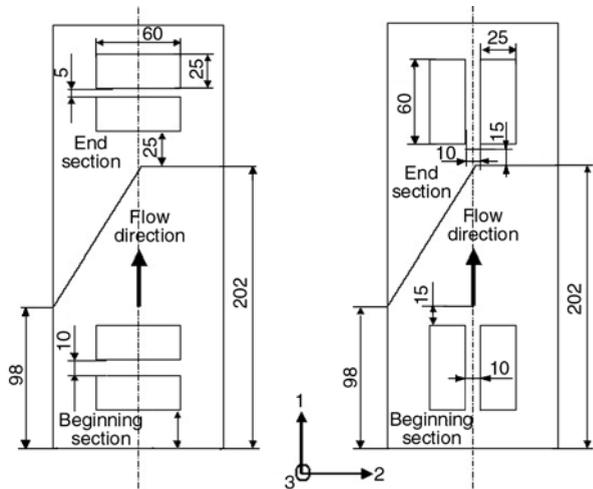


Figure 2. Location of test samples in the plate

locations shown in Figure 3 as described in detail in the reference [5].

The local fibre content through the thickness was measured on 200 μm thick slices peeled from a 12×5 mm sample cut out of the 20×20 mm coupons.

The fibre orientations were described using a second order orientation tensor as explained hereafter. Long fibres do not remain perfectly straight in the injection moulded parts. It was therefore required to find out a method to appreciate the average orientation of a tortuous curved fibre. However, no dedicated assessment protocol has been identified in the literature. As the observation of cross-sections through the part thickness has confirmed the planar orientation of the fibres, the curved long fibres have been divided in multiple adjacent straight segments oriented in the injection plane (Figure 4).

In that case each segment can be considered as a single straight fibre and its orientation can be easily described by two angles  $\theta$  and  $\phi$  (Figure 5), as for short fibres. The directions 1, 2, and 3 refer respectively to the flow, width and thickness directions. The orientation state of a sample can be described by a probability distribution function  $\psi(\theta, \phi)$ , which expresses the probability of finding a fibre within a given angular interval  $[\phi, \phi + d\phi]$  and  $[\theta, \theta + d\theta]$  at time  $t$ . An alternative to describe this orientation state is to associate the unit vector  $\underline{p}$  to the fibre

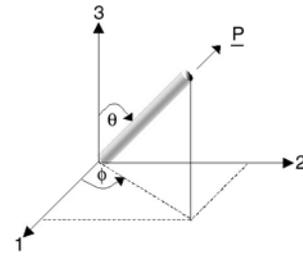


Figure 5. Description of fibre orientation angles

direction, as shown in Figure 5. The orientation distribution function can then be written as a function  $\psi(\underline{p}, t)$ , which expresses the probability of finding a fibre with a given orientation  $\underline{p}$  at time  $t$ . This distribution function has to satisfy some physical requirements. Since the fibre can rotate of 180° around the axe 1 without changing the global orientation,  $\psi(\underline{p}, t) = \psi(-\underline{p}, t)$ .

Nevertheless, this orientation function is difficult to handle. Advani and Tucker [19] thus used the notion of orientation tensors, in order to obtain a complete description of the orientation state from a small number of discrete values. Such tensors are defined as the dyadic products of the unit vector  $\underline{p}$  averaged over all possible directions, with  $\psi$  as weighting function. Using an orientation tensor is equivalent to approximating the orientation distribution function by a finite term number in a Fourier series. This method has been chosen to describe the orientation state of the moulded parts. The second order tensor  $\underline{\underline{a}}_2$ , defined by Equation (1), has been used.

$$\underline{\underline{a}}_2 = a_{ij} = \int p_i p_j \psi(\underline{p}, t) \delta \underline{p} \quad (1)$$

These tensor values characterize the orientation state with respect to a reference direction (observation direction 1), usually the flow direction:

- $a_{11} < 0.30$  orientation perpendicular to flow direction (core layer)
- $a_{11} = 0.5$  perfectly random orientation
- $a_{11} > 0.7$  orientation parallel to flow direction

For the fibre orientation measurements, 20×20 mm samples were cut (Figure 3) and subjected to successive stages of polishing through the thickness (with sandpaper of progressively smaller roughness) to obtain smooth surfaces. The images were obtained thanks to a light microscope (Jenapol, Carl Zeiss Jena), CCD camera and an image analysis software package (Visilog® 5.2, Noesis). The experimental procedure described by Bay and

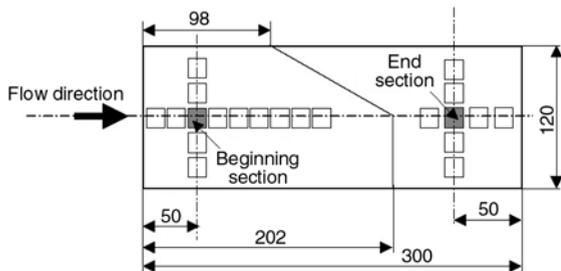


Figure 3. Cutting pattern of test samples for fibre content (white coupons) and fibre length and orientation (black coupons) determination [5]

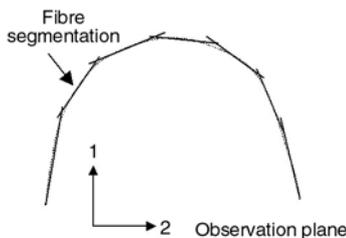


Figure 4. Curved fibre segmentation for orientation measurement

Tucker [12] was used to get the components of the orientation tensor.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Influence of screw and non-return valve design

The fibre breakage during the plastication stage depends not only on the processing conditions (set up values of the screw rotation speed and back pressure) [1–5], but also on screw and non-return valve design. Actually, the fibre damage may occur in different manners:

- in the feed section of the screw (solid zone) directly within the pellets due to their solid-state compaction, which depends on the flight depth,
- in the compression section, where the coexistence of solid and molten polymer phases, coupled to the increasing compression ratio along this part of the screw, induces high shear rates,
- in the metering section, where the molten matrix imposes flexural stresses to the fibres,
- during flowing through the non-return valve due to the flow section reduction.

Previous studies [4, 5] have shown that the fibre breakage principally occurs in the compressive section of the screw. Therefore, raw material producers usually recommend a screw profile adapted to their LFT's materials [20]. The screw is designed so as to decrease the shear stresses within the barrel during the plasticating and injection stages (lower compression ratio, longer compression section, higher flight depth in feed section, shorter sliding ring...). However, due to evident economical considerations or just to keep a multi-material character of their injection-moulding machines, most of plastic parts manufacturers prefer to use their standard plasticating units to process LFT materials. It is therefore worth evaluating the benefit brought by a LGF (Long Glass Fibre) dedicated screw and non-return valve in terms of mechanical performances. The geometrical characteristics of such a LGF dedicated plasticating unit are reported in Table 2 compared to a standard one.

The LGF plasticating unit surprisingly induces a global decrease of flexural properties, except for the flexural strength in the transverse direction at the beginning of the plate (Table 3). The part appears to be more isotropic in its beginning section when the flow is not perturbed by the geomet-

**Table 2.** Characteristics of the LGF plasticating unit compared to those of the standard one

	LGF/standard ratio
Feed section length	0.92
Compression section length	1.76
Metering section length	0.65
Flight depth in feed section	1.23
Flight depth in metering section	1.33
Compression ratio	0.92
Flight pitch	0.87
Sliding ring length	0.87

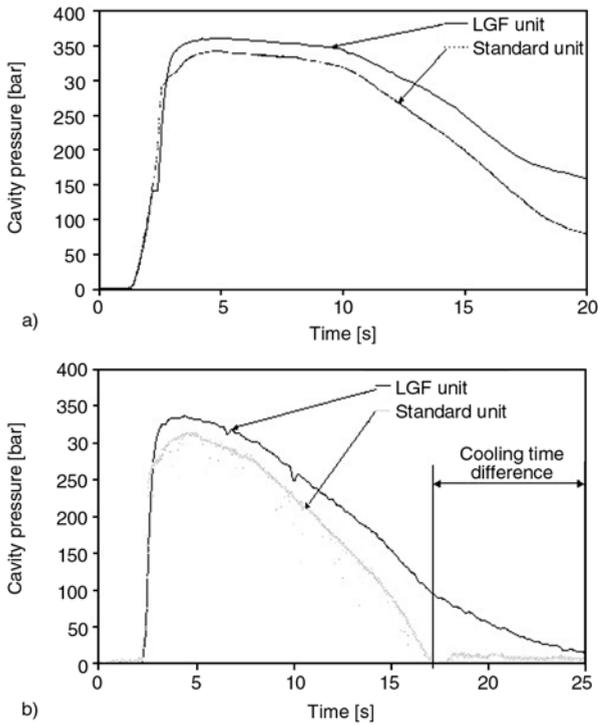
**Table 3.** Influence of plasticating unit type on flexural properties of LGF 40 wt% – 10 mm injection-moulded parts

Property*	Property variation for LGF unit (compared to standard unit)	
	Beginning section	End section
Longitudinal strength $\sigma_1$ [MPa]	≈	–10%
Transverse strength $\sigma_2$ [MPa]	+7%	–13%
Longitudinal modulus $E_1$ [MPa]	–10%	–15%
Transverse modulus $E_2$ [MPa]	–17%	–15%
Anisotropy ratio $\sigma_1/\sigma_2$	–10%	+4%

\*Sample location according to Figure 2.

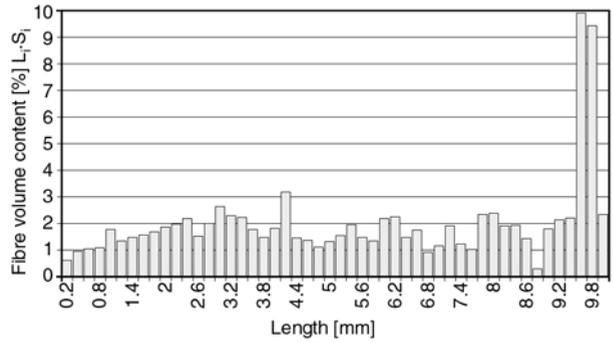
rical discontinuities. The presence of sharp longitudinal and frontal steps increases in that case the anisotropy ratio. Such properties evolutions are going to be related to microstructure modifications (e.g. fibre residual lengths, local fibre content and orientation distributions).

Also, the modification of the screw and non-return valve design seems to have induced thermal changes in the melt, which have consequently modified the rheological behaviour of the material during the injection cycle. Such a trend has also been recorded for PA6/glass LFTs [21] and may be attributed to the increase of the compression zone length, which leads to a larger polymer melt/barrel wall contact area. The indirect evidence of this effect also appears on the cavity pressure records. Sign of a better pressure transfer efficiency, an increase of pressure levels is noticed when the material is moulded with the LGF unit (Figure 6). Moreover Figure 6b also shows a significant cooling rate decrease leading to longer cooling times. The ability of the LGF dedicated plasticating unit to maintain the reinforcement integrity during processing is clearly demonstrated. The fibre breakage amount is reduced in an extent reaching more than

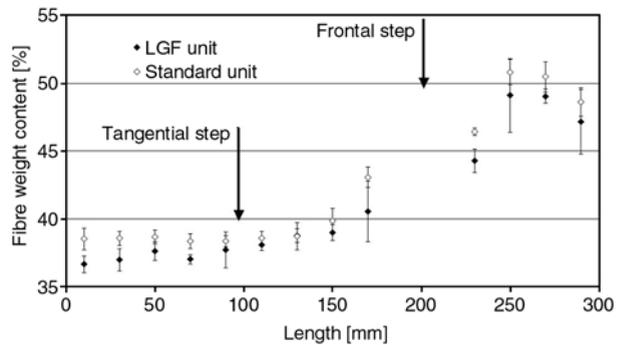


**Figure 6.** Influence of plasticating unit type on cavity pressure for LGF 40 wt% – 10 mm injection-moulded parts. a) from 40 mm of the gate, b) from 220 mm the gate

80% at the nozzle exit (Table 4). A bimodal residual fibre length distribution is obtained, which shows that more than 20% of fibres have a length higher than 5 mm (Figure 7). However, this significant increase of average residual fibre length does not necessarily allow improving the composite mechanical performances, as previously mentioned (Table 3). This result is logical considering the critical fibre length value (1.24 mm, calculated in reference [5]), which is already over passed with the standard plasticating unit as soon as the processing conditions are well adapted (low injection speed, high temperatures) to LFT injection moulding. The fibre content distribution throughout the part is the same for both plasticating units whatever direction is considered (flow (Figure 8) or transverse



**Figure 7.** Fibre length distribution at nozzle exit just before injection for the LGF unit ( $L_i S_i$  stands for reinforcement volume, where  $L_i$  is the sum of the lengths  $i$  and  $S_i$  the fibre cross-section area)



**Figure 8.** Influence of plasticating unit type on fibre weight content distribution along the flow axis of LGF 40 wt% – 10 mm injection-moulded parts

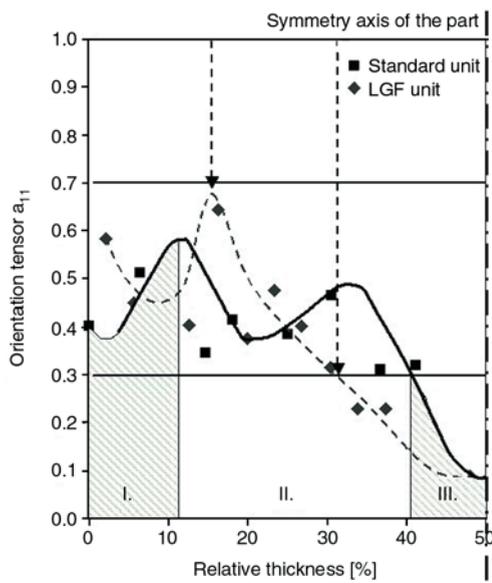
directions). Nevertheless, the increase of the average residual fibre length tends to modify the fibre orientation profile through the thickness, as shown on Figure 9 at the beginning of the part. Whatever the plasticating unit may be it is possible to consider that the composite part shows a quite similar symmetric structure. Two skin layers (one on each side) are noticed. Each skin layer is made of a thin zone just at the cavity wall, where the fibres are randomly distributed due to the fountain flow, followed by a peak showing a much higher orientation

**Table 4.** Influence of plasticating unit on the residual fibre length of LGF 40 wt% – 10 mm injection-moulded parts

Plasticating unit type	Standard unit			LGF unit			
	Location of the measurement	S.o.M.*	Beginning section	End section	S.o.M.*	Beginning section	End section
Number-average length [mm] <sup>a</sup>		1.64	1.50	1.80	2.97	2.89	2.89
Weight-average length [mm] <sup>a</sup>		4.17	3.18	3.84	5.97	4.97	5.84
Standard deviation [mm] <sup>a</sup>		2.04	1.59	1.92	3.00	2.45	2.92
Polydispersity ratio <sup>a</sup>		2.54	2.12	2.13	2.01	1.72	2.02
Fibre aspect ratio <sup>b</sup>		109	100	120	198	192	192

<sup>a</sup>according to ISO 22314; <sup>b</sup>number-average fibre length/fibre diameter ratio.

\*Shot out of the mould (screw purging).



**Figure 9.** Influence of plasticating unit type on the orientation profile through the thickness at the beginning section of LGF 40 wt% – 10 mm injection-moulded parts (I = skin layer; II = intermediate layer; III = core layer)

( $a_{11}$  reaching almost 0.6 or 0.7) due to the shear flow influenced by the injection speed and the non-isotherm effects. Then two randomly oriented intermediate zones resulting from the secondary flows during the holding stage are noticed. Finally, a transversely oriented layer, defined as the core layer (where  $a_{11} < 0.30$ ), is visible in the centre of the parts. The relative thickness of the core layer increases however by 80% (the ratio of the core to the total thickness increases from 0.2 to 0.36) when a LGF plasticating unit is used (Figure 9). The space hindrance effect due to the higher average residual fibre length decreases the fibres mobility and thus their aptitude to orient in the flow direction even if the viscosity of the melt is lower. This evolution of the skin/core ratio may explain the decrease of the longitudinal modulus  $E_1$  (variation of  $\sigma_1$  is not significant) and of the anisotropy ratio as well as the slight improvement of the transverse flexural strength  $\sigma_2$  at this location. The decrease of the transverse modulus  $E_2$  is more difficult to explain. However one should keep in mind that the layer of higher stiffness (well-aligned fibres in the longitudinal direction of the test coupon) is located in the sample centre in case of a transverse loading, which is the less favourable configuration to increase the sample flexural modulus.

In summary, a LGF dedicated screw and non-return valve design mainly allows limiting the fibre break-

age thanks to a limitation of the stresses imposed on fibres during plastification. However, increasing the residual average fibre length above the critical fibre length does not significantly improve the flexural properties of the injection-moulded parts compared to those observed on injection mouldings using a standard plasticating unit as soon as the specific LGF moulding rules are respected in the latter case (e.g. low injection speed, high temperatures). Nevertheless, increasing the fibre aspect ratio (length/diameter ratio) may contribute to improve other mechanical properties such as the impact resistance in a significant extent, justifying therefore the interest in LGF dedicated plasticating units [17].

### 3.2. Initial fibre fraction influence

The initial fibre length being kept constant and equal to 10 mm, the initial fibre fraction increase from 40 wt% up to 50 wt% significantly improves all the flexural properties as expected. In particular the longitudinal flexural strength increases by 22% and the longitudinal modulus by 30% at the end of the part (Table 5). The moulded part also tends to be more isotropic in its beginning section (i. e. before the sharp steps inducing flow perturbation). Moreover, the cavity pressure records indicate an average pressure reduction of 30 bars as well as a shorter freezing time in particular at the end of the part ( $\Delta t = 3$  s) when the initial fibre fraction is increased up to 50 wt%. In that case, the thermo-mechanical behaviour appears to be close to the one previously observed for the LGF 40 wt% formulation moulded with the standard plasticating unit.

At the nozzle exit just before injection, the LGF 50 wt% formulation keeps about one half of its initial fibre length (e.g. fibre breakage amount limited to 57%). The high weight-average fibre length value also indicates that there is an important

**Table 5.** Influence of initial fibre fraction on flexural properties of injection-moulded parts (LGF unit)

Property*	Property variation for LGF 50 wt% – 10 mm (compared to LGF 40 wt% – 10 mm)	
	Beginning section	End section
Longitudinal strength $\sigma_1$ [MPa]	+9%	+22%
Transverse strength $\sigma_2$ [MPa]	+15%	+17%
Longitudinal modulus $E_1$ [MPa]	+16%	+30%
Transverse modulus $E_2$ [MPa]	+6%	+3%
Anisotropy ratio $\sigma_1/\sigma_2$	-5%	+5%

\*Sample location according to Figure 2.

**Table 6.** Residual fibre length of LGF 50 wt% – 10 mm injection-moulded parts (LGF unit)

Location of the measurement	S.o.M.*	Beginning section	End section
Number-average length [mm] <sup>a</sup>	4.22	1.63	1.69
Weight-average length [mm] <sup>a</sup>	7.22	4.46	3.94
Standard deviation [mm] <sup>a</sup>	3.58	2.15	1.95
Polydispersity ratio <sup>a</sup>	1.71	2.73	2.32
Fibre aspect ratio <sup>b</sup>	281	108	113

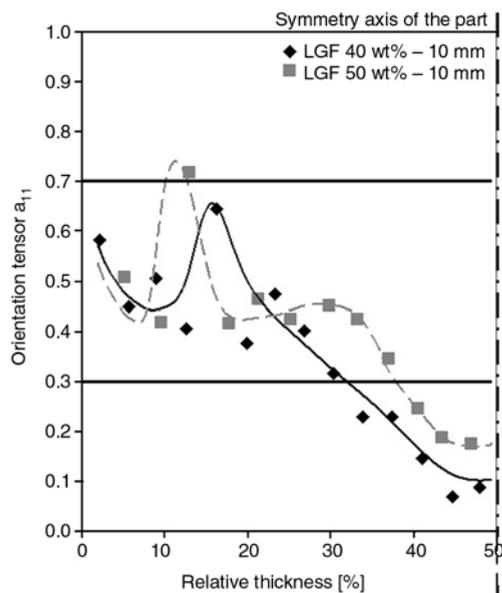
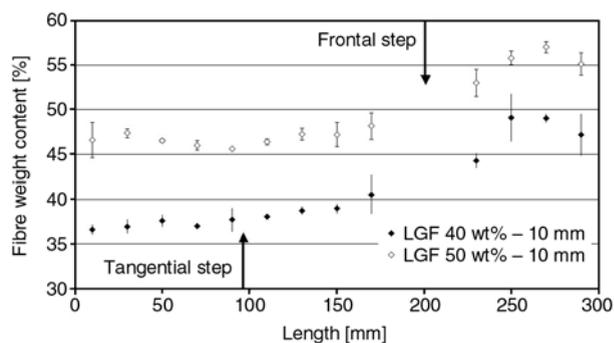
<sup>a</sup>according to ISO 22314;<sup>b</sup>number-average fibre length/fibre diameter ratio.

\*Shot out of the mould (screw purging).

amount of long fibres in the distribution (Table 6). Decreasing the matrix weight fraction within the pellets tends to diminish the melt viscosity in the barrel more rapidly and thus to reduce the stresses imposed to the fibres. This trend may be explained by the fact that the thermal conductivity of glass is better than that of the polymer matrix. Thermal exchanges in the thin matrix channel in the barrel occur more rapidly and the material therefore reaches its melting point earlier. In the injection-moulded part however, the amount of fibre breakage is much higher because of the fibre/fibre interactions, which are logically higher at higher initial fibre fractions. Nevertheless the fibre aspect ratio remains higher than 100 and the average fibre length still overpasses the critical fibre length.

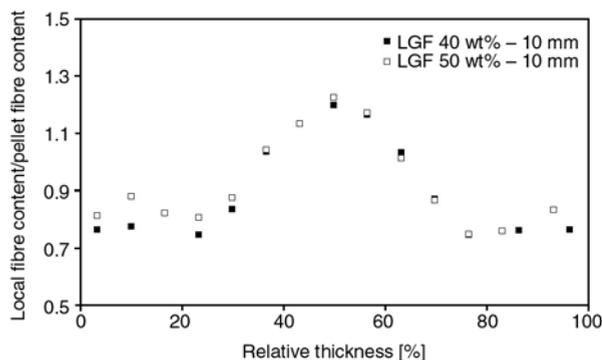
The orientation profile through the thickness is also comparable to the one noticed for the LGF 40 wt% formulation moulded with the standard plasticating unit (Figure 9). The orientation level of the skin layers (peak at  $a_{11} > 0.7$ ) tends however to be slightly higher. Moreover, the core layer is thinner when the initial fibre fraction increases (Figure 10). The lower residual fibre length actually increases their mobility and their aptitude to orient.

The fibre content distribution along the flow axis is almost the same whatever the initial fibre fraction may be (Figure 11). However, the perturbations induced by the geometrical discontinuities are less important at higher fibre fractions due to the presence of shorter fibre in the melt. In the width direction, the fibre content difference between the edges and the middle axis of the injection-moulded parts does not exceed 6 wt% for the LGF 50 wt% reference (for instance at the end section) whereas it reaches more than 8 wt% for the LGF 40 wt% formulation. As a consequence the in-plane homogeneity of the part is slightly better for higher initial fibre fractions. Regarding the fibre distribution

**Figure 10.** Influence of initial fibre fraction on fibre orientation through the thickness at the beginning section of injection-moulded parts (LGF unit, 10 mm initial fibre length)**Figure 11.** Influence of initial fibre content on fibre weight content distribution along the flow axis of the injection-moulded part (LGF unit, 10 mm initial fibre length)

through the thickness, the fibre content is lower in the skin layers and higher in the core whatever the initial fibre weight fraction may be. This segregation effect is visible for example in the beginning section of the part (Figure 12). These results confirm the observations made by other authors [15, 16, 17] on different long fibre reinforced thermoplastics injection-mouldings, such a fibre segregation being attributed to fibre breakage or pull-out at the interface between frozen and molten layers and subsequent sweeping along during the filling stage of the injection-moulding cycle.

In summary, increasing the initial fibre fraction in the LFT pellets allows to improve the flexural mechanical properties due the globally higher fibre content. The average residual fibre length in the



**Figure 12.** Influence of initial fibre content on fibre distribution through the thickness at 50 mm from the gate of the injection moulded part (LGF unit, 10 mm initial fibre length)

part decreases however as there are more fibre/fibre interactions. As a consequence, the fibre orientation profile through the part thickness is slightly modified. The skin layers are a bit more oriented and the transversally oriented core layer is thinner due to the better mobility of shorter fibres. The concentration gradients in the injection-moulded parts do not depend a lot on the initial fibre fraction.

### 3.3. Initial fibre length influence

The initial fibre fraction in the pellets being kept constant and equal to 50 wt%, the increase of the initial fibre length from 10 to 25 mm globally decreases the flexural properties and increases the anisotropy ratio (Table 7).

At the nozzle exit just before injection, the weight-average residual fibre length of the LGF 25 mm pellets is multiplied by 1.5 compared to the LGF 10 mm pellets, whereas the number-average fibre length does not change (Table 8). This means that the amount of long fibres is high. 15% of the fibres are actually longer than 10 mm. This result confirms the efficiency of the LGF dedicated plasticating unit and the proper choice of the injection-moulding conditions. However, the fibre breakage amount within the part is then very high in particular in the end section, even though the residual number- and weight-average fibre lengths remain higher than those of the LGF 10 mm pellets (Table 6). Considering the prejudicial effect on the flexural mechanical properties, there is obviously no benefit to increase the initial fibre length too much to obtain better residual mechanical performances in the case of the standard injection moulding process.

**Table 7.** Influence of initial fibre length influence on flexural properties of injection-moulded parts (LGF unit)

Property*	Property variation for LGF 50 wt% – 25 mm (compared to LGF 50 wt% – 10 mm)	
	Beginning section	End section
Longitudinal strength $\sigma_1$ [MPa]	$\approx$	-8%
Transverse strength $\sigma_2$ [MPa]	-14%	-35%
Longitudinal modulus $E_1$ [MPa]	$\approx$	-6%
Transverse modulus $E_2$ [MPa]	$\approx$	$\approx$
Anisotropy ratio $\sigma_1/\sigma_2$	+11%	+40%

\*Sample location according to Figure 2.

**Table 8.** Residual fibre length of LGF 50 wt% – 25 mm injection-moulded parts (LGF unit)

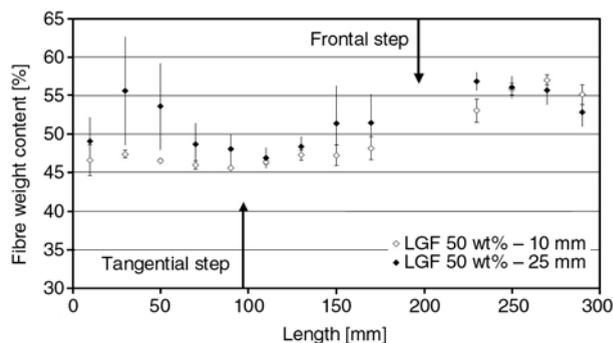
Location of the measurement	S.o.M.*	Beginning section	End section
Number-average length [mm] <sup>a</sup>	4.37	2.40	1.85
Weight-average length [mm] <sup>a</sup>	11.11	5.19	3.88
Standard deviation [mm] <sup>a</sup>	5.47	2.59	1.94
Polydispersity ratio <sup>a</sup>	2.54	2.16	2.09
Fibre aspect ratio <sup>b</sup>	291	160	123

<sup>a</sup>according to ISO 22314;

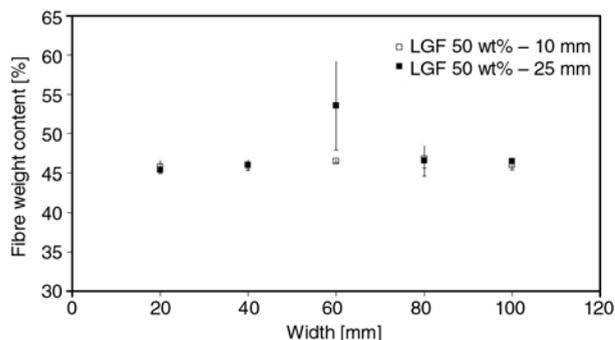
<sup>b</sup>number-average fibre length/fibre diameter ratio.

\*Shot out of the mould (screw purging).

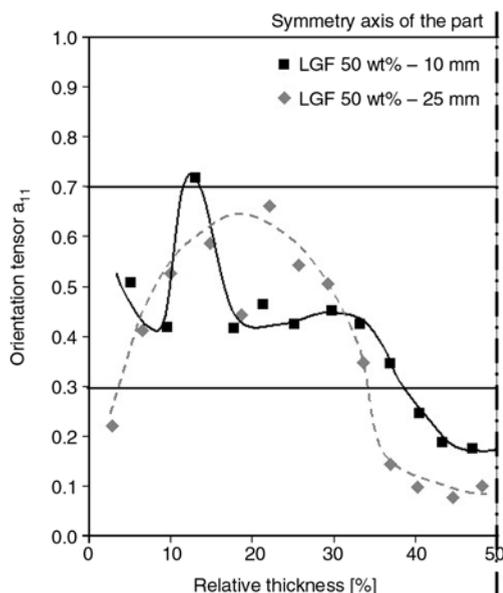
The fibre content distribution along the flow axis clearly shows a fibre accumulation near the gate and a huge data scattering, which reveals the existence of fibre clusters (Figure 13). The segregation effect induced by the sharp geometrical discontinuities is also amplified. In the width direction, the fibre accumulation also appears near the gate, however only on the middle axis of the part (Figure 14). As the feeding of the fan gate occurs by means of a circular channel (Figure 1), the extensional radial stresses induced in the divergent part of the fan gate



**Figure 13.** Influence of initial fibre length on fibre weight content distribution along the flow axis of injection-moulded parts (LGF unit, 50 wt% initial fibre content)

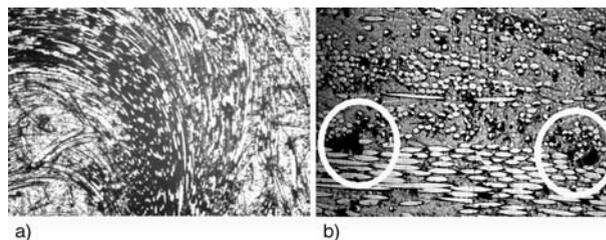


**Figure 14.** Influence of initial fibre length on fibre weight content distribution along the width at 50 mm from the gate of the injection-moulded part (LGF unit, 50 wt% initial fibre content)



**Figure 15.** Influence of initial fibre length on fibre orientations through the thickness at 50 mm from the gate of injection-moulded parts (LGF unit, 50 wt% initial fibre content)

appear to be not high enough to warrant good fibre dispersion. These results also indicate an instability of the moulding process when very long fibre reinforced thermoplastic pellets are used. This instability is confirmed by the high scatter in metering times observed during the plastication stage. The fibre orientation through the thickness is largely modified by the high average residual length. In the beginning section for example (Figure 15), the composite structure is characterized by the absence of high orientation peaks and is made of two randomly oriented skin layers and one perpendicularly orientated core layer, each layer representing almost one third of the whole part thickness. The strong interactions between fibres and with the surrounding molten polymer or the mould



**Figure 16.** Fibre cluster a) and local porosity b) at the beginning location of injection-moulded parts (LGF unit, 50 wt% initial fibre content)

have decreased the fibre mobility and increased the fibre breakage and the structural heterogeneities. The decrease of flexural properties may be explained by the existence of numerous fibre clusters in the part and an increase of the local void content (Figure 16). Although the void content is mainly influenced by the holding pressure, it is not independent from the fibre content and length. Increasing the fibre content and the fibre length involves a higher viscosity. This means a lower compaction efficiency at a given holding pressure level. Moreover, the thermal conductivity of glass is better than that of the polymer matrix; the cooling speed is therefore higher and the efficiency of the holding stage consequently lower (the time during which the holding pressure is applied on the polymer is shorter).

In summary, increasing the initial fibre length of the LFT pellets too much does not warrant better flexural properties of injection-moulded parts. Fibre clustering and local porosity are signs of an instability of the injection-moulding process. In that case, the use of other processes such as extrusion-compression moulding or injection-compression moulding would be recommended to further improve the mechanical properties.

#### 4. Conclusions

This work has allowed to define guidelines to improve the mechanical performances of PA 6-6/glass LFT injection mouldings. Different solutions have been considered:

- Using a LFT dedicated plasticating unit (lower compression ratio, longer compression section, higher flight depth in feed section, shorter sliding ring length) has decreased the fibre breakage amount by about 80% at the nozzle exit. However, increasing the residual average fibre length above the critical fibre length does not signifi-

cantly improve the flexural properties. Standard plasticating units may be used as soon as the injection moulding conditions are adapted to LFT processing (e.g. low injection speed, high temperatures).

- Increasing the initial fibre content in the LFT pellets (from 40 to 50 wt%) has logically permitted to improve the flexural properties.
- Increasing the initial fibre length (from 10 to 25 mm) has not brought any improvement of the properties and has even amplified the structural heterogeneities (fibre clusters and local porosity) and the anisotropy of the parts.

## Acknowledgments

Thanks are due to Ticona GmbH for supplying LFT raw materials and to European Union (European Funds for Regional Development 'FEDER') for contributing to funding the equipment.

## References

- [1] Yilmazer U., Cansever M.: Effects of processing conditions on the fiber length distribution and mechanical properties of glass fiber reinforced Nylon-6. *Polymer Composites*, **23**, 61–71 (2002).
- [2] Obieglo G., Roller B.: Injection moulding of glass fibre reinforced polyamides. Influence of processing conditions on glass fibre distribution and the properties of the mouldings. *Kunststoffe*, **75**, 179–181 (1985).
- [3] Metten M., Cremer M.: Injection moulding of long-fibre-reinforced thermoplastics. *Kunststoffe*, **90**, 80–83 (2000).
- [4] Hafellner R., Picher M., Wörndle R.: Injection moulding long fibres. *Kunststoffe*, **90**, 44–48 (2000).
- [5] Lafranche E., Krawczak P., Ciolczyk J. P., Maugey P.: Injection moulding of long glass fiber reinforced polyamide 66: Processing condition/microstructure/flexural properties relationship. *Advances in Polymer Technology*, **24**, 114–131 (2005).
- [6] Gérard P.: Maîtrise et optimisation de l'anisotropie et de l'hétérogénéité des composites a matrices thermoplastiques renforcés de fibres de verre courtes en injection (Control and optimisation of anisotropy and heterogeneity of injection-moulded short glass fibre reinforced thermoplastic composites). PhD Thesis, University of Lille I – Ecole des Mines de Douai (1998).
- [7] Bijsterbosch H., Gaymans R. J.: Polyamide 6-long glass fiber injection moldings. *Polymer Composites*, **16**, 363–369 (1995).
- [8] Thomason J. L.: The influence of fibre properties on the properties of glass-fibre-reinforced polyamide 66. *Journal of Composite Materials*, **34**, 158–172 (2000).
- [9] Ranganathan S., Advani S. G.: Characterization of orientation clustering in short-fiber composites. *Journal of Polymer Science: Part B, Polymer Physics*, **28**, 2651–2672 (1990).
- [10] Karger-Kocsis J., Harmia T., Czigany T.: Comparison of the fracture and failure behavior of polypropylene composites reinforced by long glass fibers and glass mats. *Composite Science and Technology*, **54**, 287–298 (1995).
- [11] Thomason J. L., Vlug M. A.: Influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre-reinforced polypropylene: 4. Impact properties. *Composites: Part A*, **28**, 277–288 (1997).
- [12] Bay R. S., Tucker C. L.: Stereological measurement and error estimates for three-dimensional fiber orientation. *Polymer Engineering and Science*, **32**, 240–253 (1992).
- [13] Gupta M., Wang K. K.: Fiber orientation and mechanical properties of short-fiber reinforced injection-molded composites: simulated and experimental results. *Polymer Composites*, **14**, 367–382 (1993).
- [14] Stokes V. K., Inzinna L. P., Liang E. W., Trantina G. C., Woods J. T.: A phenomenological study of the mechanical properties of long fiber filled injection molded thermoplastic composites. *Polymer Composites*, **21**, 696–710 (2000).
- [15] O'Regan D., Akay M.: The distribution of fibre lengths in injection moulded polyamide composite components. *Journal of Materials Processing Technology*, **56**, 282–291 (1996).
- [16] Toll S., Anderson P.O.: Microstructure of long and short fiber reinforced injection molded polyamide. *Polymer Composites*, **14**, 116–125 (1993).
- [17] Cilleruelo L.: Analyse des relations mise en ouvre/structure/propriétés mécaniques du PET renforcé de fibres de verre longues (Analysis of the processing/structure/mechanical properties relationship of long glass fibre reinforced PET). PhD Thesis, University of Lille I – Ecole des Mines de Douai (2005).
- [18] Kamal M. R., Singh P.: The distribution of fiber phase properties in injection molded short glass fiber composites. in 'SPE ANTEC 89 Technical Papers, San Diego, USA' 240 (1989).
- [19] Advani S. G., Tucker C. L.: The use of tensors to describe and predict fibre orientation in short fibre composites. *Journal of Rheology*, **31**, 751–784 (1987).
- [20] Ticona Celstran-Compel Fiberod: Long fibre reinforced thermoplastics (LFT). Technical data sheet, Ticona GmbH (1999).
- [21] Coulon A., Analyse des relations entre conditions de transformation et comportement mécanique de pieces moulées par injection en polyamide renforcé de fibres de verre longues (Analysis of the relationship between processing conditions and mechanical behaviour of injection-moulded long glass fibre reinforced polyamide parts). PhD Thesis, University of Lille I – Ecole des Mines de Douai (2007).

## **Injection Moulding of Long-glass-fibre-reinforced Poly(ethylene Terephthalate): Influence of Processing Conditions on Flexural and Impact Strengths**

L. Cilleruelo<sup>1</sup>, E. Lafranche<sup>1\*</sup>, P. Krawczak<sup>1</sup>, P. Pardo<sup>2</sup>, and P. Lucas<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ecole des Mines de Douai, Polymers and Composites Technology and Mechanical Engineering Department, 941 rue Charles Bourseul – BP 10838 – 59508 Douai Cedex, France

<sup>2</sup>OCV Reinforcements, 767 Quai des Allobroges – BP 929 – 73009 Chambéry, France

Received: 27/02/2008

Accepted: 11/06/2008

### **SUMMARY**

This paper aims to identify the main parameters that influence the mechanical properties of long-glass-fibre-reinforced poly(ethylene terephthalate) parts in order to optimise the potential of these composites. A Taguchi design of experiments (DOE) was used for this purpose. The shape of the injection-moulded specimen was representative of the complexity of industrial parts (presence of sharp frontal and tangential steps). The mechanical properties (bending and Charpy impact tests) were measured at different locations in the part in order to highlight anisotropy. Variance analysis has shown that holding pressure, injection speed, and mould temperature are the most effective processing parameters. It has also shown that the optimised parameter sets that lead to the highest flexural strength on the one hand and the highest impact strength on the other hand are different, the polymer melt and mould temperatures being opposite. Finally, microstructure analysis has shown a fibre content gradient along the flow

\*Corresponding author.

E-mail address : lafranche@ensm-douai.fr

<sup>†</sup>Rapra Technology, 2008

axis, which is greatly amplified by the presence of geometrical accidents (frontal and tangential steps) including the reorientation of fibres in the flow direction at the end of the parts.

### **+A: INTRODUCTION**

Over the last decade, long-glass-fibre-reinforced thermoplastics (LFTs) have proved to be of greater interest compared with short-glass-fibre-reinforced polymers, especially on account of their better short-term mechanical performance (tensile or flexural strength and stiffness, impact properties, etc.) and long-term behaviour (creep properties). These materials have many important applications, particularly in the automotive industry, where the original equipment manufacturers (OEMs) and tier manufacturers are continually looking for a cost-performance balance. Initial focus was on polypropylene (PP) matrices for the purpose of short glass fibre/PP substitution in structural parts (front-end carriers, bumpers, etc.), and these developments were then extended to so-called engineering matrices such as polyamide 6 (PA6), polyamide 66 (PA66), acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) and poly(ethylene terephthalate) (PET) used to manufacture under-bonnet plastic parts (module carriers, cylinder head covers, etc.) and interior vehicle parts (instrument panels, door modules, etc.)<sup>1</sup>.

The injection moulding of long-glass-fibre-reinforced thermoplastics is characterised by fibre breakage, fibre orientation variations through the thickness, fibre content heterogeneity through the thickness and also along the part, and the creation of an interface/interphase specific to crystalline materials that governs the fibre-matrix bond.

The expected improvement in mechanical properties owing to the high shape ratio (length/diameter ratio) increase depends on the ability of the process to limit the fibre breakage. The plasticating and filling stages of the process are very important for fibres owing to the shear stresses developed during flow through the different flow gaps (plasticating screw/barrel, non-return valve, nozzles, runners, gates, and cavities). They are responsible for more than 50% of fibre length decrease after injection moulding<sup>2,3</sup>.

Moulding parameters such as processing temperatures and injection speeds are other factors that increase the fibre breakage<sup>2,4,5</sup>. The fibre shape ratio and the initial fibre content also influence the residual fibre length. Thus, the residual fibre length decreases when the fibre volume content increases<sup>6</sup> and when the fibre diameter decreases<sup>7</sup>. Finally, the chemical structure of the matrix and particularly its melt viscosity also have an effect on the residual fibre length<sup>7,8</sup>.

The velocity fields induced by the flow of the long-fibre-reinforced polymer melt during the different stages of the injection moulding process (filling, packing, and holding stages) contribute to creating a multilayer composite structure similar to the one observed for short-fibre-reinforced plastics. This structure influences the mechanical performance of the part (stiffness, toughness, and strength), with more or less anisotropy. The fibre orientation mechanisms of short-fibre-reinforced thermoplastics are well known<sup>9-12</sup> and predicted by commercial simulation software packages. In the case of long-fibre-reinforced thermoplastics, the large initial length of the reinforcement leads to some structural peculiarities whose origins are yet to be clearly identified. Whereas the orientation mechanisms of long fibres are similar to those of short fibres in the case of simple shear flow or mixed flow in a convergent or divergent geometry<sup>5,7,13</sup>, their mobility is reduced and their orientation is more difficult owing to their length and the fibre/fibre, fibre/matrix, or fibre/cavity interactions. That is why heterogeneity increases greatly with fibre length<sup>5</sup>. Whereas the multilayered structure of short-fibre-reinforced polymers is known to reach 7-11 layers according to some authors<sup>9,14</sup>, it changes to 3-5 layers in the case of long-fibre thermoplastics, depending on the fibre length, the fibre content, and the moulding parameters<sup>5,15</sup>.

The flow of chopped-fibre-reinforced polymer melt in the mould cavity induces not only important fibre breakage and significant anisotropy as a result of fibre orientations but also local heterogeneities created by fibre segregation phenomena occurring during the filling stage. Some authors<sup>16,17</sup> have observed fibre concentration gradients along the flow axis, with less fibre at the part surface. These fibre concentration gradients depend not only on the moulding parameters but also on the matrix, the fibre content, and the

fibre length<sup>4,5</sup>. This fibre weight content variation is particularly amplified by geometrical discontinuities. The fibre segregation is attributed to the shear stresses at the interfaces between the molten core and the frozen outer layers, which lead to breakage of the partially embedded fibres. The broken fibres are then swept along by the flowing molten core layer and thus feed the next section of the part during the filling stage<sup>16,17</sup>. For some geometries where shearing is very high, lower fibre density layers may be observed. Conversely, some fibre aggregates may appear in zones where the fibre interactions due to translational or rotational movements are high<sup>18</sup>.

The mechanical property improvement is directly linked to the processing-induced multilayer structure, the residual fibre length, and the loading conditions applied to the parts. The failure mechanisms of the long-fibre-reinforced polymers are different from those of short fibres. When short-fibre-reinforced plastics are loaded, the failure mechanism is based on matrix deformation, fibre-matrix debonding, and some fibre pull-out at each loading step (crack initiation, propagation, failure). Czigany and Karger-Kocsis<sup>19</sup> have shown that the failure of injection-moulded long fibre/polypropylene composites is mainly governed by the fibres. During the loading, fibre/matrix debonding, fibre pull-out from the matrix, and fibre breakage are observed, together with matrix deformation during the ultimate failure<sup>19</sup>. Energy dissipation occurs in a large zone around the crack, which depends on the fibre orientation with respect to the loading direction<sup>20</sup>.

The aim of this paper is to identify the parameters governing the flexural and impact strengths of long-glass-fibre-reinforced poly(ethylene terephthalate) (PET) injection mouldings in order to optimise the potential of these materials when manufacturing parts. A Taguchi design of experiments (DOE) will be used for this purpose, coupled to a microstructure analysis (fibre content, fibre residual length, and fibre orientations).

## **+A: EXPERIMENTAL**

### **+B: Material**

The material studied is poly(ethylene terephthalate) (PET) reinforced by 30 wt-% of 12.5 mm long glass fibres (LGFs) of 18  $\mu\text{m}$  diameter. It is obtained by diluting glass/PET commingled pellets of 65 wt-% glass content (Twintex<sup>®</sup>, OCV Reinforcements Chambéry International) in a diluted PET matrix of 0.65 dL/g intrinsic viscosity (Acordis Industrial Fibers BV).

#### +B: Machine and Mould

The experiments were carried out on a 2000 kN clamping force injection moulding machine (DK Codim). The machine has a vertical clamping unit (injection gate located in the mould parting line) and is equipped with a 55 mm diameter screw specially designed for long-glass-fibre processing (Euro-Stel)<sup>5</sup>. The prototype injection mould is a rectangular plate of 300  $\times$  120  $\times$  3 mm. A 4 mm thick fan gate feeds the cavity over its whole width (unidirectional flow in the longitudinal direction of the plate (Figure 1b)). This mould was specially designed so as to reproduce some of the geometrical accidents (such as sharp frontal and tangential steps) occurring on real industrial moulds that locally disturb the melt flow and consequently induce local microstructural heterogeneity (Figure 1a).

#### +B: Processing Conditions

A design of experiments<sup>21</sup> (DOE) was used to identify the main parameters that induce anisotropy and heterogeneity in the moulded part, and then to optimise the injection moulding process. A Taguchi L16 (2<sup>15</sup>) table was chosen with seven factors related to the filling, holding, and plastication stages (Table 1) and six interactions between factors, as shown in the linear graph in Figure 2. The level of each factor was determined from the material supplier datasheets. The other processing parameters (holding time, packing pressure, etc.) were kept constant.

#### +B: Mechanical Testing

Bending tests for determination of the flexural properties (strength, defined as maximum stress) were performed according to ISO 178 on a standard tensile machine

(Instron) on five samples (dimensions 60  $\times$  25  $\times$  3 mm). Charpy impact tests for determination of the impact strength were performed according to ISO 179-1 on a standard pendulum impact machine (Zwick) at 3.8 m/s on ten samples (dimensions 80  $\times$  10  $\times$  3 mm) for A-type V-notched samples in the edgewise position. In both cases the tests were carried out in both flow (longitudinal) (1) and transverse (2) directions before (beginning section) and after (end section) the geometrical discontinuities, as shown in Figure 3.

#### +B: Structure Analysis

The fibre lengths, fibre contents (fibre weight fractions), and fibre orientations were measured as per the procedure reported in a previous paper<sup>4</sup>. The measured locations are shown in Figure 4.

The local fibre content through the thickness was measured on 200  $\mu\text{m}$  thick slices peeled from a 12  $\times$  5 mm sample cut out from 20  $\times$  20 mm coupons at 50 mm from the gate and at 50 mm from the end of the part on the flow axis (Figure 4, black coupons).

The fibre orientations were described using a second-order orientation tensor<sup>22</sup>. The measurements were carried out at the same locations as the above-mentioned local fibre content measurement (Figure 4, black coupons). The samples were subjected to successive stages of polishing through the thickness (with sandpaper of progressively smaller roughness) to obtain smooth surfaces. The images were obtained by light microscope (Jenapol, Carl Zeiss Jena), CCD camera, and an image analysis software package (Visitog<sup>®</sup> 5.2, Noesis). The experimental procedure described by Bay and Tucker<sup>23</sup> was used to obtain the components of the orientation tensor with respect to the reference main axis 1 (here, the flow direction),  $a_{11}$ :

$a_{11} < 0.30$  orientation perpendicular to the flow direction (core layer);

$a_{11} = 0.5$  perfectly random orientation;

$a_{11} > 0.7$  orientation parallel to the flow direction.

#### **+A: PROCESSING CONDITIONS/FLEXURAL STRENGTH RELATIONSHIP**

The effects of the processing parameters on flexural strength are summarised in **Figure 5** for both flow and transverse directions and at both locations (beginning and end sections of the plate). The standard deviations plotted on the curves represent the data scattering when the considered factor is set up at its low or high level (1 or 2) in the Taguchi DOE. A variance analysis<sup>21</sup> has been carried out to determine the contributions of the processing parameters to flexural behaviour (**Table 2**). The shadowed boxes correspond to major contributions, the bold figures to significant contributions, and the crosses to minor or negligible contributions.

In the flow direction (direction 1), the maximal flexural stress is about 30% higher at the part end section compared with the beginning section (**Figure 5a**). This reveals a significant influence of flow length and/or geometrical discontinuities (frontal and tangential obstacles with step) on mechanical properties, which was observed in previous studies for other materials (PA LFTs)<sup>4,5</sup>. The variance analysis (**Table 2**) indicates that the main factors influencing the flexural strength at the beginning of the part are the mould temperature and the holding pressure. The volume flowrate acts to a lesser extent, and the interactions between factors are negligible in this case. At the end of the part, the holding pressure is the most significant parameter. The volume flowrate is less effective here also, but interacts significantly with the polymer melt temperature. The interaction between mould temperature and holding pressure is also significant. The other factors or interactions between factors are nil or very small and are negligible. Whatever the location in the part may be, the maximal flexural strength is thus obtained when the volume flowrate, the backpressure, and the cooling time are set up at their low limits and the holding pressure at its high limit (**Table 1**). At the end of the part, the melt and mould temperatures lead to better properties when set up at their high limit.

In the transverse direction (direction 2), the maximal flexural strength decreases on average by about 40–50%, depending on the location in the part (beginning or end sections), compared with the flow direction (direction 1). The anisotropy of the composite material is thus important and is a sign of the fibre orientation effect already

observed in other cases (PA LFTs)<sup>4,5</sup>. At the beginning of the part, the melt temperature is the only parameter having a very great effect on the strength, and the interaction between the mould temperature and the holding pressure is the only interaction of significance. At the end of the part, the most significant parameters are firstly the holding pressure, and then the melt and mould temperatures and the volume flowrate. Interactions between factors are negligible, except between mould temperature and holding pressure.

It appears from this DOE analysis that the holding pressure is the key or governing parameter enabling a high flexural strength to be obtained. It is all the more important and influential, seeing as the location is far from the gate. This parameter interacts with the mould temperature, and therefore the cooling rate, and guarantees densification of the part. Moreover, the interaction between the volume flowrate and the melt temperature is very significant, particularly at the end of the part. This reflects the viscous state of the melt at the end of the filling stage and the stress levels created during flow in the cavity. A high temperature and a low injection speed decrease the shear stresses in the melt and thus the fibre breakage.

In conclusion, optimisation of the flexural strength may be achieved by setting up the melt temperature and the holding pressure at their high limit and the volume flowrate, the mould temperature, and the plasticating parameters (backpressure, screw rotational speed) at their low limit (**Table 3**).

#### **+A: PROCESSING CONDITIONS/IMPACT STRENGTH RELATIONSHIP**

A similar analysis has been carried out for the notched Charpy impact strength (**Figure 6** and **Table 4**). In the flow direction (direction 1), as previously noted for the flexural strength, the impact strength increases on average by more than 60% between the beginning and end sections of the part (**Figure 6a**). The variance analysis shows that the melt temperature and the volume flowrate are the major parameters (as well as the backpressure, but at the beginning of the part only). The interaction between them or with other factors (mould temperature or holding pressure) is significant. The maximum

impact strength in the flow direction is obtained with the mould temperature and the holding pressure set up at their high limit and the melt temperature and the backpressure at their low limit, whatever the location (before or after the geometrical discontinuities). At the end of the part, the set-up of the volume flowrate and the screw rotational speed at their high limit and of the cooling time (in other words the residence time in the mould) at its low limit leads to the best properties (Figure 6a).

In the transverse direction (direction 2), the impact strengths are almost the same at the beginning and the end sections of the part (Figure 6b). The variance analysis indicates that the processing (melt and mould) temperatures and the volume flowrate are the three main parameters governing the notched Charpy impact strength in that direction (Table 4). The maximum impact strength is obtained with a combination of melt and mould temperatures set up at their high limit and the volume flowrate, the backpressure, the screw rotational speed, and the cooling time (residence time) set up at their low limit, whatever the location (Figure 6b).

In conclusion, whatever the location (beginning or end section of the part) and loading direction (flow direction (1) or transverse direction (2)), optimisation of the notched Charpy impact strength may be achieved by setting up the plasticating parameters (backpressure, screw rotational speed), the volume flowrate, the cooling time, and the melt temperature at their low limit and the holding pressure and the mould temperature at their high level (Table 5).

#### **+A: INJECTION MOULDING OPTIMISATION**

At the beginning of the part, the elongational negative flow induced by the thick divergent fan gate is compensated little by the shear flow. At the end of the cavity, the shear flow induced by the tangential and frontal steps tends to reorient the fibres. Therefore, the flexural and impact strengths and the anisotropy ratio (longitudinal property/transverse property ratio) are higher at the end of the part (Table 6).

It is worth noting that the anisotropy ratio calculated from the impact test data is lower than that calculated from the bending test data. This may be attributed to the test configuration (i.e. to the multilayer fibre orientation in the test sample with respect to the normal stress field induced by the mechanical loading). During the bending test performed with the sample in the flatwise position, only the highly oriented skin layers are subjected to the highest normal tensile-compressive stresses, whereas the whole multilayer skin-core structure is subjected to these stresses in the impact test with the sample in the edgewise position. Moreover, the notch machined in the sample in this case tends to eliminate a part of the oriented skin layer contribution. The sensitivity of high fibre orientation in the skin layers is therefore lower in the case of the notched Charpy impact test.

A low volume flowrate induces a strong orientation of the fibres in the flow direction<sup>4,5,9</sup>, increasing the mechanical properties. On the other hand, a high volume flowrate increases the shear stresses in the melt and the fibre motion, and thus the fibre breakage.

The plasticating parameters (backpressure, screw rotational speed) have a limited influence on the mechanical properties. This may be explained by the fact that the average fibre length remains roughly the same (difference limited to 0.2–0.3 mm between the extreme sets of injection moulding parameters), whatever the plasticating conditions<sup>24</sup> (reduced fibre breakage, preservation of reinforcement integrity).

The holding pressure is more important and influential, as the location is far from the gate, as already mentioned. This parameter acts with the mould temperature on the densification of the composite part and the fibre/matrix adhesion<sup>4,5</sup>. The lower the mould temperature, the higher should be the holding pressure.

The cooling time, or, more precisely, the residence time, of the material within the mould is not very significant. It guarantees part stiffness before ejection and influences the crystalline morphology and the interfacial adhesion (the level of which partly

depends on the matrix shrinkage around the fibres). It also indirectly influences the viscosity of the melt before injection into the mould (as the cycle time governs the residence time of the polymer melt within the barrel and thus partly the melt temperature). In all cases, considering the different times characteristic of the injection moulding cycle (filling, holding, feeding, and cooling times), the viscosity of the polymer seems to be sufficiently low when the injection sequence starts to avoid an excessive fibre breakage during the filling of the cavity.

Table 7 summarises the mechanical properties obtained for the different loading modes and conditions. The main conclusion is that it seems impossible to optimise simultaneously both the flexural and notched Charpy impact strength, as the melt and mould temperatures leading in each case to higher strength are opposite (Table 3 (flexural strength) and Table 5 (Charpy impact strength)). The optimal combination for flexural strength, however, offers a satisfactory solution for the impact strength also ( $R_1$  and  $R_2$  values quite close to their maximum achievable values).

Finally, the variation in the moulding conditions around the set-up values recommended to obtain the best balance of mechanical properties with low data scattering would induce the variation trends summarised in Table 8 for bending and impact strengths.

#### +A: MICROSTRUCTURE ANALYSIS

The mechanical properties of long-fibre-reinforced thermoplastics depend on different factors related either to the reinforcement, the type of matrix, and/or the reinforcement/matrix bond. Those related to the reinforcement, such as fibre length, fibre orientation, and local fibre content in the part, directly control properties such as composite stiffness and strength. Those related to the matrix, such as morphology (e.g. crystallinity), act to a lesser extent, whereas those related to the interface between the matrix and the fibres (e.g. interfacial adhesion, interphase, etc.) cannot be neglected. A microstructural analysis of PET LFT injection mouldings is therefore useful to explain the flexural and impact property variations, with the focus on:

- local fibre content;

- average fibre length;
- fibre orientation with respect to the loading direction;
- interfacial adhesion.

The analysis has been carried out for the combination of injection moulding conditions leading to the optimal flexural strength while keeping a quite good (i.e. close to optimal) notched Charpy impact strength.

#### +B: Plastic Part Homogeneity (Local Fibre Content)

In the flow direction (direction 1), the average fibre weight content is 33 wt-%. Before the tangential step (located at 100 mm) there is no significant variation in the fibre content along the symmetry axis. In the second third of the part, just before the frontal step, a fibre content increase is observed, reaching up to 8 wt-% after the geometrical discontinuity (Figure 7). These fibre concentration gradients along the flow axis have also been observed with polyamides<sup>4,5</sup>. They may be attributed to longitudinal segregation phenomena during the filling stage of the cavity, and similar results are obtained with or without holding pressure (Figure 7).

According to some authors<sup>5,16,17</sup>, the heterogeneity of the fibre content distribution along the flow axis is coupled with composite thickness. The fibre weight content measured at the beginning and the end of the part (Figure 4, black coupons) has thus been plotted versus the relative thickness (Figure 8).

At the beginning of the part (i.e. in the first third of the plate), the fibre content is highest in the core layer and lowest in the skin layers at the cavity wall. The difference between core and skin fibre contents is huge and reaches 20 wt-%. Toll and Anderson<sup>16</sup> and O'Regan and Akay<sup>17</sup> have attributed this segregation to fibre pull-out and/or fibre breakage at the interface between the molten core and the frozen outer layers, these fibres being then swept towards the part end. At the end of the cavity, the fibre content distribution is uniform through the whole thickness of the part. This is probably due to the weld line, which appears at the end of the part, as already shown elsewhere<sup>4</sup>. Owing

to the packing pressure, the fibres are distributed in the whole volume located on the part longitudinal axis.

This increase in fibre content occurring after the geometrical accidents associated with a homogeneous fibre distribution in the whole volume may partly explain the increase in the mechanical properties at the end of the injection-moulded part.

#### **+B: Residual Fibre Length**

The residual fibre length is globally lower at the end of the part (Table 9). The fibre breakage is directly related to the flow path length and also to the flow of the polymer melt through geometrical peculiarities (sharp angles, frontal and tangential steps). As for polyamide<sup>4,5</sup>, the residual fibre length after injection moulding remains largely higher than the critical fibre length quoted in the literature or calculated by Thomason's method<sup>23</sup> (1.24 mm). This means that the residual fibre length cannot be the origin of the noted significant variation in the mechanical properties between the beginning and end sections of the plate.

#### **+B: Fibre Orientations**

At the beginning of the part, the fibre orientation profile may be divided into five elementary layers. Two highly oriented ( $0.7 < a_{11} < 0.9$ ) skin layers just at the cavity wall (I,V) represent 20–30% of the whole thickness. These layers are attributed to the shear flow and the fountain flow developed during the filling stage and influenced by the injection speed and non-isothermal effects. A core layer (III) is also visible, representing about 20% of the part thickness. Shear flow does not exist at this position, and the transverse orientation of the fibres ( $0.3 < a_{11}$ ) results from the divergent geometry of the fan gate, which creates a negative elongational flow. Finally, two intermediate layers (II and IV) of random orientation ( $0.7 < a_{11} < 0.3$ ) influenced by the flow induced by the holding phase are observed (Figure 9). The very low values of the  $a_{33}$  tensor (close to zero) also indicate that all the fibres are in the same plane (1, 2) and there is no orientation in the thickness direction (3).

At the end of the part, the strong shear generated by the frontal and tangential steps and the shape of the flow fronts (Figure 11), which generates a weld line on the part axis, induce a preferential fibre orientation in direction 1. The preferential fibre orientation in the longitudinal direction (1) at the end of the part may consequently explain the strong anisotropy ratio revealed by mechanical testing at that location (Table 4).

#### **+B: Interfacial Adhesion**

Even if the interfacial adhesion is not expected to change with the moulding conditions, such a trend has already been noted in other materials. It may be attributed to a variation in the intensity of the so-called 'fretage' stresses (shrink-fitting or coiling effect) induced by the shrinkage of the matrix around the fibre when the temperature difference between the melt and the mould is modified. These fretage stresses are proportional to this temperature difference, the difference between the linear thermal expansion coefficient of the fibre and matrix, and the Young's modulus of the matrix<sup>9,26</sup>.

As regards the injection moulding machine set-up parameters that lead to maximum strength, the following observations can be made:

- In the case of flexural loading, higher mechanical strength is obtained when the temperature difference between the melt and the mould is at its highest ( $295 - 150 = 145$  °C). This high melt–mould temperature difference favours the shrinkage of the matrix around the fibres, thus locally increasing the fretage stresses and the fibre/matrix bonding, and therefore logically the macroscopic bending strength.
- In the case of Charpy impact loading, the higher mechanical strength is surprisingly obtained when the temperature difference between the melt and the mould is at its lowest ( $275 - 165 = 110$  °C), that is to say, when the local fretage stresses are lower and therefore the fibre/matrix bond is weaker. This is due to the fact that a weak interface is favourable for supporting impact loading, as interfacial bonding defects may act as impact energy dissipation sites and make the crack propagation more difficult.

#### +A: CONCLUSION

An analysis of the injection moulding of long-glass-fibre-reinforced PET, based on a Taguchi design of experiments, has allowed the main processing parameters that influence the bending strength and notched Charpy impact strength of parts to be identified. These mechanical properties are significantly affected by the following factors:

- The holding pressure interacts with the mould temperature, which leads to optimal densification of the part. Its effect is more significant when the mould temperature is low.
- The volume flowrate governs the heterogeneity and isotropy of the composites, induces fibre segregation phenomena both along the flow axis and through the thickness, and influences fibre orientation and fibre breakage.
- The processing temperatures (mould temperature and polymer melt temperature), which govern the melt viscosity, also strongly influence the fibre breakage, as a low viscosity decreases the interactions between the fibres and the polymer matrix.

The optimised sets of injection moulding conditions that lead to the highest flexural strength on the one hand and the highest notched Charpy impact strength on the other hand are not the same, as the polymer melt and mould temperatures are opposite. For example, optimisation of the notched Charpy impact strength requires a high mould temperature and a low polymer melt temperature, whereas a high polymer melt temperature and a low mould temperature are needed to optimise the bending strength. This behaviour difference in terms of the processing temperature dependence may be partly explained by the existence of fretting stresses induced by the matrix shrinkage around the glass fibres. A lower fretting, or, in other words, a lower shrinkage, seems to induce interfacial defects or weaknesses that favour energy dissipation during impact.

Finally, the fibre content gradient noted along the flow axis, which is strongly amplified by the presence of geometrical accidents that also contribute to the reorientation of the fibres in the flow direction, indicates an increase in mechanical properties along the flow path.

The conclusions of the present study make it possible to optimise the processing parameters of PET LFT injection-moulded parts. The publication of moulding and design guidelines dedicated to the injection moulding of long-fibre thermoplastics will require further study of the influence of the tool design (gate location and size, gate type, etc.). This work is ongoing and will be reported in a separate paper.

#### +A: ACKNOWLEDGEMENT

Thanks are due to the European Union (FEDER, European Funds for Regional Development) for contributing to the funding of equipment.

#### +A: REFERENCES

1. N.N., *Polymotive*, 4(03-04/06) (2006) 16–38.
2. Metten M. and Cremer M., *Kunststoffe*, 90(1) (2000) 80–83.
3. Hafelner R., Picher M., and Wörmle R., *Kunststoffe*, 90(3) (2000) 44–48.
4. Lafranche E., Krawczak P., Ciolczyk J.P., and Maugey J., *Adv. in Polym. Technol.*, 24(2) (2005) 114–131.
5. Lafranche E., Krawczak P., Ciolczyk J.P., and Maugey J., *eXPRESS Polym. Lett.*, 1(4) (2007) 456–466.
6. Thomason J.L., *Composites*, 36(7) (2004) 995–1003.
7. Thomason J.L., *Appl. Sci. and Mfg.*, A33(3) (2002) 1641–1652.
8. Thomason J.L., *Compos. Sci. and Technol.*, 61 (2001) 2007–2016.
9. Gérard P., PhD Thesis, University of Lille 1 – Ecole des Mines de Douai, France, (1998).
10. Vincent M., PhD Thesis, Ecole des Mines de Paris, France (1984).
11. Kening S., *Polym. Compos.*, 7(1) (1986) 50–55.
12. Zainudin E.S., Sapuan S.M., Sulaiman S., and Ahmad M.M.H.M., *J. Injection Molding Technol.*, 6(1) (2002) 1–10.
13. Spahr D.E., Friedrich K., Schultz J.M., and Bailey R.S., *J. Mater. Sci.*, 25 (1990) 4427–4439.
14. Kalishe G. and Seifert H., *Plaste und Kautschuk*, 22(9) (1975) 739.

15. Megally A., PhD Thesis, Ecole des Mines de Paris, France (2005).
16. Toll S. and Anderson P.O., *Polym. Compos.*, **14**(2) (1993) 116–125.
17. O'Regan D. and Akay M., *J. Mater. Processing Technol.*, **56**(1–4) (1996) 282–291.
18. Ranganathan S. and Advani S.G., *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **28**(13) (1990) 2651–2672.
19. Czigany T. and Karger-Kocsis J., *Polym. Bull.*, **31** (1993) 495–501.
20. Karger-Kocsis J., Harmia T. and Czigany T., *Compos. Sci. and Technol.*, **54** (1995) 287–298.
21. Vigier M.G., *Pratique des Plans d'Expériences: Méthodologie Taguchi*, Les Editions d'Organisation (1988).
22. Advani S.G., Tucker III C.L., *J. Rheology*, **31**(8) (1987) 751–784.
23. Bay R.S. and Tucker III C.L., *Polym. Eng. and Sci.*, **32** (1992) 240–253.
24. Cilleruelo Mayordomo L., PhD Thesis, University of Lille 1 – Ecole des Mines de Douai, France (2005).
25. Thomason J.L., *J. Compos. Mater.*, **34**(2) (2000) 158–172.
26. Tancrez J.P., PhD Thesis, University of Lille 1 – Ecole des Mines de Douai, France (1994).

## Figure captions

**Figure 1. Plastic part (a) and gate geometries (b)**

**Figure 2. Linear graph for Taguchi DOE**

**Figure 3. Location of test samples in the plate: (a) bending/longitudinal; (b) bending/transverse; (c) impact/longitudinal; (d) impact/transverse**

**Figure 4. Cutting pattern of test samples for determination of fibre content (white coupons) and fibre length and orientation (black coupons)<sup>4</sup>**

**Figure 5. Influence of processing conditions (Taguchi effect graphs) for flexural strength in the flow direction (a) and in the transverse direction (b) of PET LGF 30 wt-%**

**Figure 6. Influence of processing conditions (Taguchi effect graphs) for impact strength in the flow direction (a) and in the transverse direction (b) of PET LGF 30 wt-%**

**Figure 7. Influence of holding pressure on fibre weight content along the flow axis of the injection-moulded part**

**Figure 8. Influence of location measurement on fibre weight content through the thickness of the injection-moulded part**

**Figure 9. Fibre orientations through the thickness of injection-moulded parts**

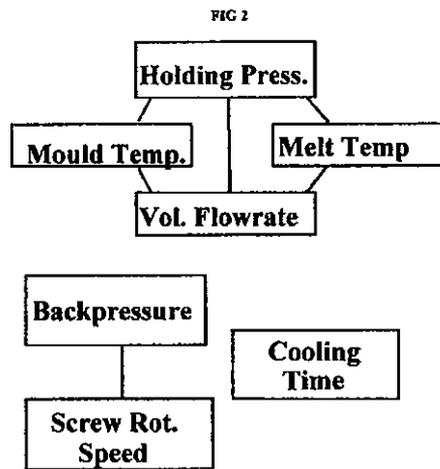
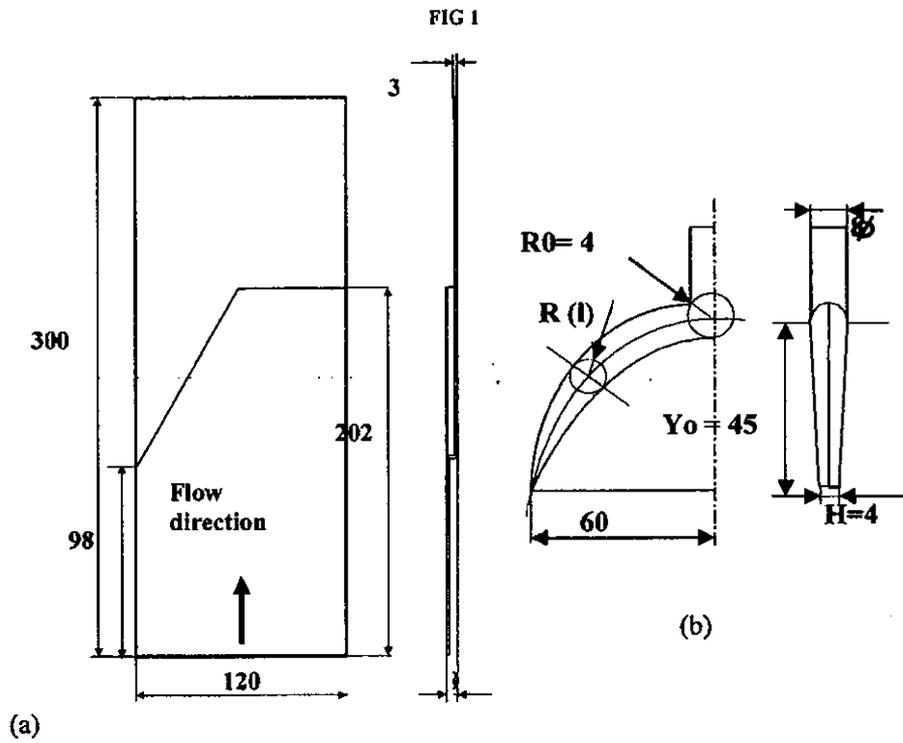


FIG 3

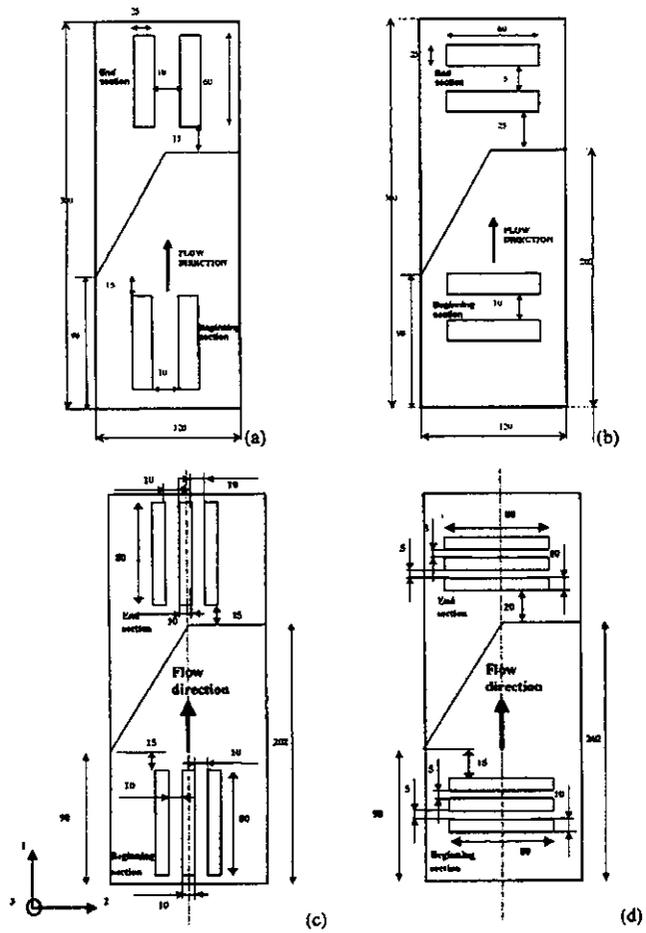


FIG 4

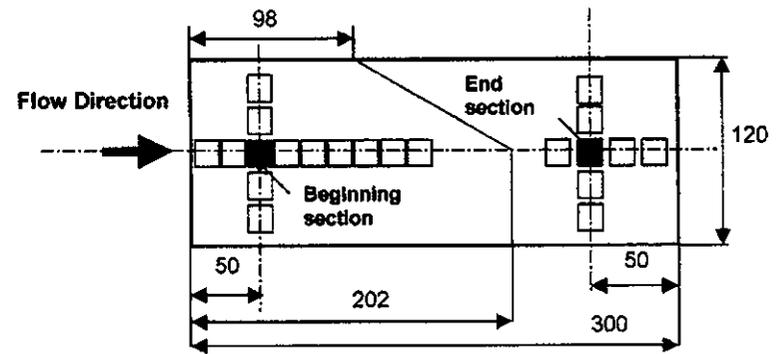
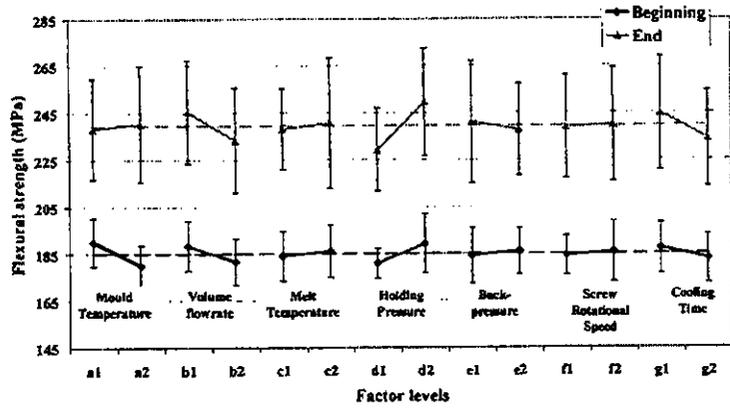
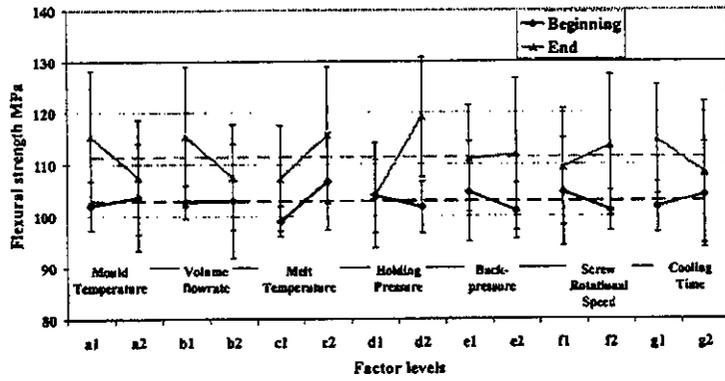


FIG 5

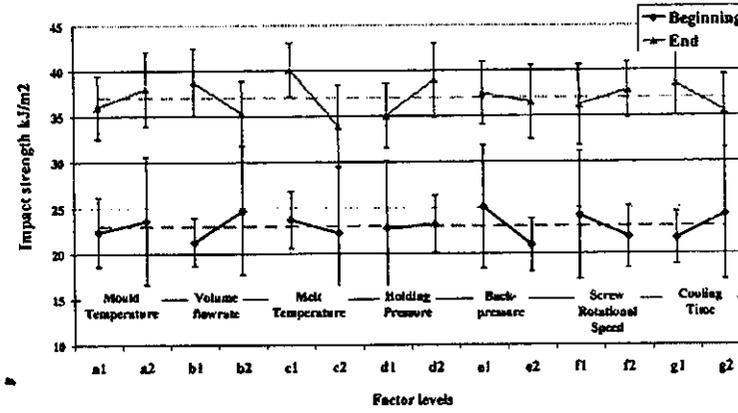


a)

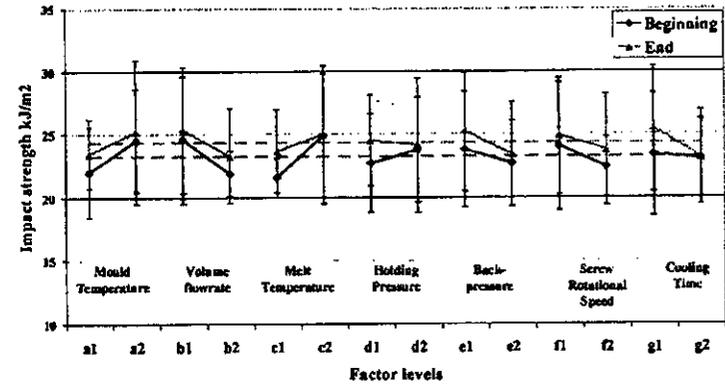


b)

FIG 6



a)



b)

FIG 7

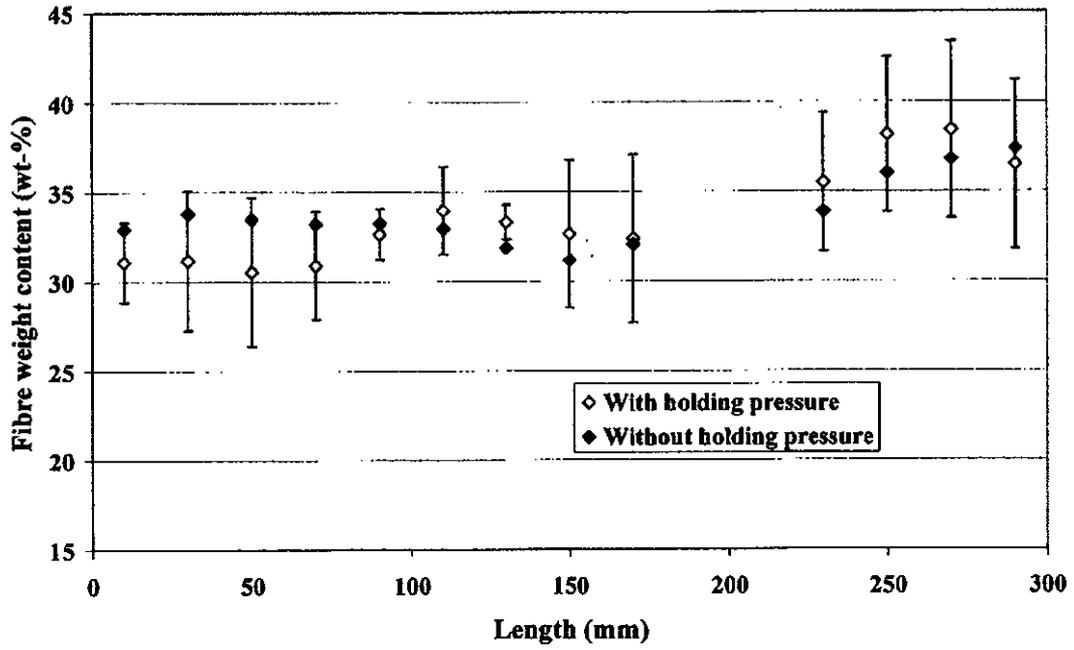


FIG 8

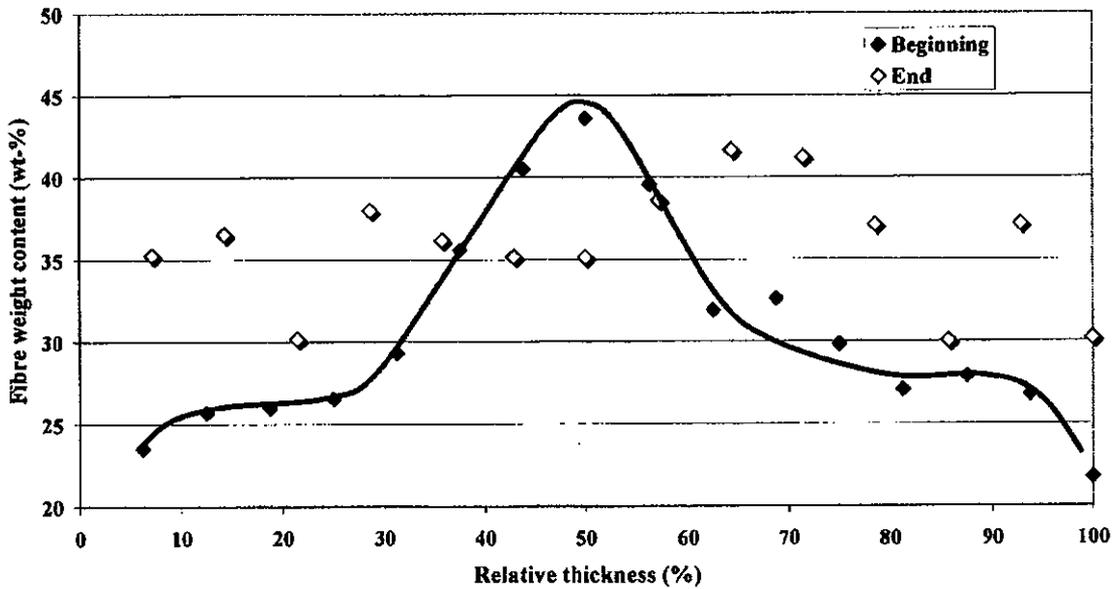


FIG 9

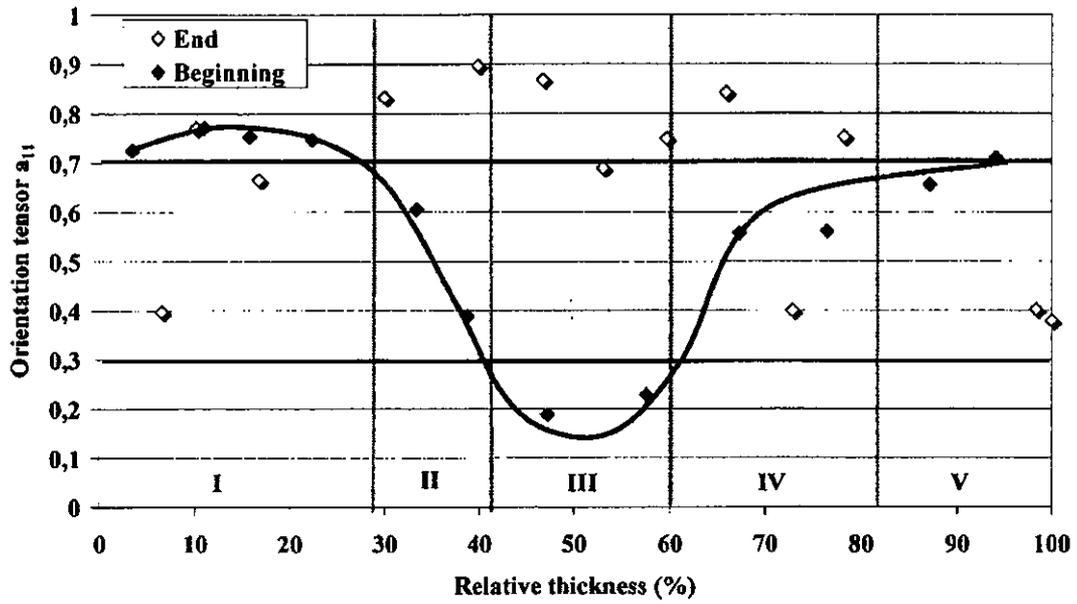


Table 1. Moulding conditions for Taguchi DOE

Processing parameters	Low Limit	High Limit
Mould Temperature (°C)	150	165
Melt Temperature (°C)	275	295
Volume flowrate (cm <sup>3</sup> /s)	178	427
Holding Pressure (bar)	330	605
Backpressure (bar)	8	15
Screw rotational speed (rpm)	40	80
Cooling time (s)	20	40

Table 2. Contribution of processing parameters to flexural strength variations, from DOE analysis<sup>21</sup>

Location in the plate (flow path length)	Flow direction (1)		Transverse direction (2)	
	Beginning (50 mm)	End (250 mm)	Beginning (50 mm)	End (250 mm)
<i>Effect of factors</i>	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\sigma_3$	$\sigma_4$
Mould temperature	29%	x	x	12%
Volume flowrate	14%	10%	x	12%
Melt temperature	x	x	36%	12%
Holding pressure	20%	23%	x	37%
Backpressure	x	x	x	x
Screw rotational speed	x	x	x	x
Cooling Time	x	x	x	x
<i>Effect of interactions</i>	$\sigma_{11}$	$\sigma_{12}$	$\sigma_{21}$	$\sigma_{22}$
Mould temperature – Flowrate	x	x	x	x
Mould temperature – Holding pressure	x	16%	19%	33%
Flowrate – Holding pressure	x	x	x	x
Flowrate – Melt temperature	x	30%	x	x
Melt temperature – Holding pressure	x	x	x	x
Backpressure - Screw rotational speed	x	x	x	x

Table 3. Optimal moulding conditions from DOE analysis for the flexural strength of FET LGF 30 wt-%

Processing parameters	Set-up value.
Mould Temperature (°C)	150
Melt Temperature (°C)	295
Volume flowrate (cm <sup>3</sup> /s)	178
Holding Pressure (bar)	605
Backpressure (bar)	8
Screw rotational speed (rpm)	40
Cooling time (s)	20

Table 4. Contribution of processing parameters to Charpy impact strength variations, from DOE analysis<sup>21</sup>

Location in the plate (flow path length)	Flow direction (1)		Transverse direction (2)	
	Beginning (50 mm)	End (250 mm)	Beginning (50 mm)	End (250 mm)
<b>Effect of factors</b>	<b>R<sub>1</sub></b>	<b>R<sub>2</sub></b>	<b>R<sub>3</sub></b>	<b>R<sub>4</sub></b>
Mould temperature	x	x	15%	x
Volume flowrate	12%	x	15%	x
Melt temperature	x	22%	22%	x
Holding pressure	x	x	x	x
Backpressure	18%	x	x	x
Screw rotational speed	x	x	x	x
Cooling Time	x	x	x	x
<b>Effect of interactions</b>	<b>R<sub>5</sub></b>	<b>R<sub>6</sub></b>	<b>R<sub>7</sub></b>	<b>R<sub>8</sub></b>
Mould temperature – Flowrate	10%	x	x	x
Mould temperature – Holding pressure	10%	x	x	x
Flowrate – Holding pressure	10%	18%	x	x
Flowrate – Melt temperature	13%	22%	22%	x
Melt temperature – Holding pressure	10%	x	x	x
Backpressure – Screw rotational speed	x	x	x	x

Table 5. Optimal moulding conditions from DOE analysis for the notched edgewise Charpy impact strength of PET LGF 30 wt-%

Processing parameters	Set-up value.
Mould Temperature (°C)	165
Melt Temperature (°C)	275
Volume flowrate (cm <sup>3</sup> /s)	178
Holding Pressure (bar)	605
Backpressure (bar)	8
Screw rotational speed (rpm)	40
Cooling time (s)	20

Table 6. Anisotropy ratio for the flexural strength and Charpy impact strength of PET LGF 30 wt-%

	<i>Anisotropy ratio</i>	
	Beginning	End
Flexural strength	1.8	2.2
Notched Charpy impact strength	1	1.5

Table 7. Flexural strength and notched Charpy impact strength of PET LGF 30 wt-% for optimal combinations of moulding conditions

Moulding parameters	Units	Optimal combination for flexural strength		Optimal combination for notched Charpy impact strength	
		Beginning (50 mm)	End (250 mm)	Beginning (50 mm)	End (250 mm)
<i>Mould temperature</i>	°C	150		165	
<i>Volume flowrate</i>	cm <sup>3</sup> /s	178		178	
<i>Melt temperature</i>	°C	295		275	
<i>Holding pressure</i>	bar	610		610	
<i>Backpressure</i>	bar	8		8	
<i>Screw rotational speed</i>	rpm	40		40	
<i>Cooling time</i>	s	20		20	
Mechanical property	Units	Beginning (50 mm)	End (250 mm)	Beginning (50 mm)	End (250 mm)
Longitudinal flexural strength $\sigma_1$	MPa	193	261	187	247
Transverse flexural strength $\sigma_2$	MPa	98	118	99	113
Longitudinal impact strength $R_1$	kJ/m <sup>2</sup>	22	44	29	40
Transverse impact strength $R_2$	kJ/m <sup>2</sup>	22	18	22	20

Table 8. Influence of injection moulding parameters on bending and impact properties of PET LGF 30 wt-% composites

Injection moulding parameter	Unit	Initial set-up value	Variation trend	Flexural strength		Charpy impact strength	
				$\sigma_1$	$\sigma_2$	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
<i>Mould temperature</i>	°C	150	↗	↗	↗	↗	↗
<i>Volume flowrate</i>	cm <sup>3</sup> /s	178	↗	↗	↗	↗	↗
<i>Melt temperature</i>	°C	295	↘	↗	↗	↗	↗
<i>Holding pressure</i>	bar	610	↘	↗	↗	→	→
<i>Backpressure</i>	bar	8	↗	↗	↗	↗	↗
<i>Screw rotational speed</i>	rpm	40	↗	→	↗	↗	↗
<i>Cooling time</i>	s	20	↗	↗	↗	→	→

NB: 1 = Flow (longitudinal) direction 2 = Transverse direction

Table 9. Residual fibre length of injection-moulded parts

Location of the measurement	S.o.M. <sup>c</sup>	Beginning	End
Number-average length (mm) <sup>a</sup>	3.36	2.56	2.13
Weight-average length (mm) <sup>a</sup>	6.98	5.76	4.95
Polydispersity ratio <sup>a</sup>	2.08	2.25	2.32
Fibre aspect ratio <sup>b</sup>	186	142	158

<sup>a</sup> According to ISO 22314.

<sup>b</sup> Number-average fibre length/fibre diameter ratio.

<sup>c</sup> Shot out of the mould (screw purging).

**INJECTION DES THERMOPLASTIQUES PET RENFORCES  
DE FIBRES DE VERRE LONGUES**

**INJECTION MOLDING OF PET/LONG GLASS FIBRE  
THERMOPLASTIC COMPOSITES**

Laura Cilleruelo\*, Eric Lafranche\*, Patricia Krawczak\*,  
Philippe Pardo\*\* et Paul Lucas\*\*

\* Ecole des Mines de Douai  
Département Technologie des Polymères et Composites  
941 rue Charles Bourseul BP 838  
F-59508 Douai, France

\*\* Saint- Gobain Vetrotex International  
767 Quai des Allobroges BP 929  
F-73009 Chambéry, France

**RESUME**

L'objectif de la présente étude est d'identifier les paramètres directeurs des propriétés mécaniques des pièces injectées à partir de granulés à fibres longues (GFL) et matrice PET, afin de permettre une optimisation des potentialités de ces composites. L'analyse est effectuée à l'aide d'un plan d'expériences Taguchi. L'injection est réalisée sur un modèle de pièce représentative de la complexité des pièces industrielles. La mesure des propriétés mécaniques en flexion et en choc Charpy est effectuée en différents endroits de la plaque, afin de révéler les niveaux d'anisotropie et l'influence de variations géométriques brutales. L'analyse de la variance indique que les paramètres directeurs de la résistance mécanique en flexion sont la pression de maintien, le débit d'injection et la température de l'outillage. La résistance au choc est, quant à elle, principalement gouvernée par l'interaction entre le débit d'injection et la température du polymère.

**ABSTRACT**

The aim of the present study is to identify the main parameters, which influence the mechanical properties of long glass fibre reinforced polyethylene terephthalate parts in order to optimise the potential of these composites. A Taguchi design of experiments was used for this purpose. The model part is representative of the complexity of industrial parts. The mechanical properties (bending and Charpy impact tests) were measured at different locations in the part in order to highlight the anisotropy rate and the effect of sudden shape changes. The variance analysis shows that the main influence parameters on bending properties are holding pressure, injection rate and mould temperature, whereas the impact strength is governed by the interaction between injection rate and polymer temperature.

**MOT CLES:** GRANULES FIBRES LONGUES, PET, INJECTION, FLEXION, CHOC CHARPY.

**KEYWORDS:** LONG FIBRE THERMOPLASTICS, PET, INJECTION MOLDING, BENDING, CHARPY IMPACT.

## INTRODUCTION

Les composites thermoplastiques à fibres courtes (essentiellement de verre) offrent des facilités de mise en œuvre intéressantes par rapport aux composites thermodurcissables, dans la mesure où l'on utilise les mêmes techniques de mise en forme que pour les thermoplastiques non renforcés, permettant des cycles de moulage plus courts, une production plus propre en absence de résidus volatils et un recyclage plus aisé (Zanella, 99). Cependant, les nouvelles exigences du marché, caractérisées par une demande croissante de pièces techniques aux performances mécaniques élevées, ont montré les limites du renforcement par des fibres courtes, du fait même de la faible longueur de la fibre après transformation. Ceci a motivé le développement des granulés thermoplastiques à fibres longues (GFL). Ces matériaux présentent actuellement l'un des taux de croissance les plus élevés dans l'industrie de la plasturgie, en particulier dans les secteurs requérant des performances mécaniques et de stabilité dimensionnelle dans le temps élevées. Les applications automobiles couvrent actuellement 95% de la consommation mondiale avec un taux de croissance annuel de 10-12% en Europe sur la période 1999-2002, et des perspectives de développement de l'ordre de 10% par an jusqu'en 2010 ( Jacob 04 et Marsh 03).

De nombreuses études sur des thermoplastiques renforcés de fibres de verre courtes ont montré l'interdépendance entre les critères de conception des pièces, les paramètres de moulage, la géométrie des seuils d'alimentation et les propriétés mécaniques résultantes. Les facteurs qui gouvernent les propriétés du matériau sont l'orientation, la longueur du renfort et la qualité de l'interface. Cependant, pour les GFL, dont la longueur initiale de fibre peut varier entre 1mm et 25mm, voire 50mm, les études se limitent essentiellement à des matrices polypropylène et polyamide, et les mécanismes d'orientation et de dégradation des fibres ne sont encore qu'imparfaitement maîtrisés.

Le moulage des polymères thermoplastiques renforcés de fibres de verre longues requiert des conditions spécifiques de transformation afin de préserver la longueur du renfort (Metten et Cremer, 00). En général, tout paramètre susceptible d'accroître les contraintes de cisaillement entre la fibre et la matrice, tels que le débit d'injection, la vitesse de rotation de la vis, la contre-pression et la pression de maintien, tend à détériorer le renfort. Toutefois, il a pu être établi que l'endommagement maximal est obtenu avec de faibles vitesses de plastification (Hafellner et al, 00).

Ainsi, il a été montré que l'endommagement principal du renfort intervient dans le groupe de plastification, en atteignant une diminution de 50 à 55% de la longueur initiale. Dans cette phase, ont été révélées deux zones particulières de dégradation. La première se situe au début de la zone de compression, où les phases solide et fondue du polymère coexistent. La seconde est localisée dans la zone de pompage de la vis, où le matériau est totalement fondu. Les fibres sont soumises à des mouvements de flexion conduisant à leur rupture (Metten et Cremer, 00 et Hafellner et al, 00). Lors du processus de transformation, d'autres paramètres affectent aussi la longueur des fibres. Des températures d'injection et de l'outillage élevées sont par exemple préconisées, car elles réduisent la viscosité du matériau (Gottgetreu, 01). Un niveau élevé de

débit d'injection favorisera une dégradation importante du renfort, même si l'aspect superficiel des pièces est amélioré.

Par ailleurs, la présence de vides dans les pièces est néfaste pour leurs propriétés mécaniques. Une pression et un temps de maintien élevés favorisent toutefois la densification du matériau, et de ce fait améliorent ses propriétés (Gottgetreu, 01 et Skourlis et al, 98).

En ce qui concerne l'orientation des fibres longues, les mécanismes mis en jeu sont équivalents à ceux observés pour les pièces moulées avec des fibres courtes. On observe une structure multicouche, avec des fibres orientées selon la direction de l'écoulement en peau et des fibres orientées selon la direction perpendiculaire à l'écoulement à cœur. Les épaisseurs relatives et la concentration des fibres de chaque couche dépendent de la vitesse de refroidissement de la matière dans le moule, donc des températures d'injection et de l'outillage et du débit d'injection (Haddout et al, 96).

D'autres études ont été menées sur les mécanismes de rupture des thermoplastiques renforcés de fibres longues, qui montrent que ceux-ci diffèrent de ceux notés pour un composite à fibres courtes. Ainsi pour un composite à fibres longues, les mécanismes de rupture sont gouvernés par la rupture des fibres (Haddout et al, 96 et Cziganý et Karger-Kocsis, 93)

Dans ce contexte, l'objectif de la présente étude est d'identifier les paramètres directeurs des propriétés mécaniques des pièces injectées à partir de granulés à fibres longues (GFL) et matrice PET, afin de permettre une optimisation des potentialités de ces composites.

## MOYENS ET METHODES EXPERIMENTAUX

Le matériau retenu pour cette étude est un composite à matrice PET, renforcé de 30% en masse de fibres de verre longues (12,5 mm de longueur initiale et 18 $\mu$ m de diamètre). Il est composé de granulés de Twintex® (Vetrotex) à matrice PET renforcés de 65% en masse en fibres de verre, dilués avec un PET (WV01300, Acordis).

Les moulages ont été réalisés sur une presse à injecter de conception standard de 2000KN (DK Codim), à fermeture verticale avec injection dans le plan de joint. La presse est équipée d'une vis de 55mm de diamètre. Le modèle de pièce utilisé pour l'étude est une plaque de dimensions 300x120x3mm. Afin de mettre en évidence la relation entre la géométrie de la pièce et les perturbations créées dans l'écoulement du polymère, deux accidents de forme sont aménagés : l'un frontal sur la demi-largeur de la plaque et placé aux 2/3 de la longueur, l'autre tangentiel placé au tiers de la longueur et se développant sur la demi-largeur de la plaque avec un angle de 30°. L'alimentation est réalisée par une nappe dans le sens longitudinal sur toute la largeur de la plaque (Figure 1).

Un plan d'expériences selon la méthodologie Taguchi (matrice L<sub>16</sub>(2<sup>15</sup>)) a été mis en place afin d'évaluer l'influence des conditions de mise en œuvre par injection sur les propriétés mesurées dans les deux directions principales de la

pièce, en flexion et en choc Charpy entaillé debout. Ont été retenus comme paramètres actionneurs du plan d'expériences les facteurs jouant un rôle prépondérant sur la dégradation du renfort, et par conséquent sur les performances mécaniques. Les actions sur les propriétés d'aspect ou dimensionnelles ne sont pas prises en compte (Tableau 1). Les niveaux de variation ont été choisis selon les fiches techniques des matériaux. Il existe aussi des interactions entre les facteurs, qui reflètent le fait que l'effet d'un facteur est directement influencé par le niveau d'un second (Figure 2).

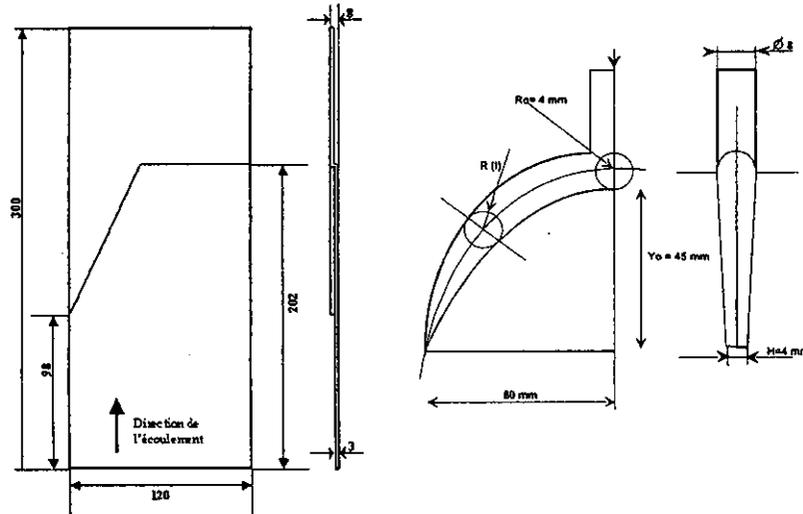


Figure 1 : Schéma de la pièce et de l'alimentation.  
*Scheme of plastic part and fan gate.*

Paramètre		Niveau bas	Niveau haut
Température du moule (°C)	$T_{moul}$	150	165
Température d'injection (°C)	$T_{poly}$	275	295
Débit d'injection (cm <sup>3</sup> /s)	$V_{inj}$	178	427
Pression de maintien (bar)	$P_{maint}$	333	610
Temps de refroidissement (s)	$t_{refro}$	20	40
Contre-pression (bar)	CP	8	15
Vitesse de rotation de la vis (cm/min)	$V_{it} V_{is}$	691	1382

Tableau 1 : Niveaux des paramètres.  
*Levels of the parameters.*

Les plaques issues du plan d'expériences sont conditionnées pendant un mois à 23°C et 50% HR. Les essais en flexion et en Choc Charpy entaillé debout sont réalisés à température ambiante selon les normes ISO 14125 et ISO 179-1 respectivement. Le prélèvement des échantillons est effectué en entrée et au fond de chaque plaque, afin d'apprécier l'incidence des accidents géométriques. Les essais sont réalisés suivant les deux axes principaux, longitudinal (sens de l'écoulement (1)) et transversal (2), pour mettre en évidence l'effet des conditions de transformation sur les niveaux d'anisotropie du matériau. Les modules élastiques en flexion  $E_1$  et  $E_2$  (MPa), les contraintes maximales en

flexion  $\sigma_{11}$  et  $\sigma_{22}$  (MPa) et les résiliences en choc  $R_1$  et  $R_2$  (KJ/m<sup>2</sup>) sont ensuite calculés. Les essais sont répétés sur 5 éprouvettes pour la flexion, 10 pour le choc Charpy.

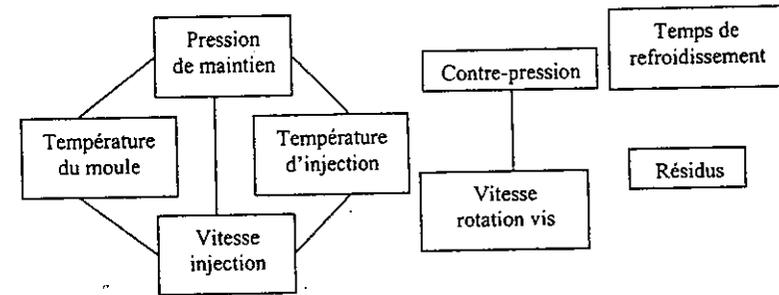


Figure 2 : Graphe linéaire associé au plan d'expériences Taguchi.  
*Linear graph for Taguchi design of experiments.*

### INFLUENCE DES PARAMETRES D'INJECTION SUR LES PERFORMANCES MECANIQUES

Une analyse de la variance conduit à estimer les pourcentages de contribution de chaque facteur et interaction pour chacune des positions (entrée et fond) et suivant les deux axes de mesure considérés (longitudinal et transversal). Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 2 pour les propriétés en flexion (contrainte maximale et module) et la résistance au choc Charpy. Les cases grisées correspondent aux contributions prépondérantes, les valeurs en gras aux contributions jugées significatives et les croix aux contributions mineures et négligeables.

En ce qui concerne la contrainte maximale en flexion, la pression de maintien semble être le paramètre le plus significatif. Son effet de densification de la pièce est important en évitant la formation des vides qui affaiblissent les pièces. Ce paramètre est d'autant plus influent que le point de mesure est éloigné du seuil d'alimentation de la pièce. Il interagit avec la température de l'outillage : la pression de maintien est d'autant plus élevée que la température d'outillage est basse.

Un débit d'injection faible entraîne une orientation plus marquée des fibres dans le sens de l'écoulement (Gerard, 98), ce qui améliore les propriétés mécaniques. En revanche, il affecte également la dégradation du renfort : des débits de remplissage élevés induisent des niveaux de contrainte de cisaillement importants et des mouvements de fibres plus conséquents dans le fluide contribuant ainsi à leur rupture.

L'interaction entre le débit d'injection et la température du polymère est par ailleurs très significative, notamment au fond de l'empreinte. Elle reflète la viscosité du matériau à la fin du remplissage et les niveaux de contrainte générés

lors de l'écoulement. Une température élevée et un débit faible diminuent l'intensité des contraintes de cisaillement dans le fluide et favorisent logiquement la conservation de l'intégrité du renfort.

Quant aux paramètres liés au groupe d'injection (contre-pression et vitesse de rotation de la vis), ils semblent avoir une influence limitée. On note peu d'écart sur la longueur moyenne des fibres (de 3 à 3,9mm de longueur moyenne en nombre), l'intégrité du renfort étant préservée quelles que soient les conditions de plastification.

Longueur d'écoulement	Sens de l'écoulement (1)						Sens perpendiculaire (2)					
	Entrée (50 mm)			Fond (250 mm)			Entrée (50 mm)			Fond (250 mm)		
Effet des facteurs	$\sigma_{11}$	$E_1$	$R_1$	$\sigma_{11}$	$E_1$	$R_1$	$\sigma_{22}$	$E_2$	$R_2$	$\sigma_{22}$	$E_2$	$R_2$
Température moule	29%	18%	*	*	26%	*	*	16%	15%	12%	*	*
Débit injection	13%	*	13%	8%	*	7%	*	*	15%	12%	*	9%
Température polymère	*	*	*	*	*	22%	33%	7%	22%	13%	*	*
Pression maintien	20%	*	*	23%	9%	9%	*	*	*	42%	37%	*
Contre-pression	*	*	18%	*	*	*	8%	13%	*	*	7%	7%
Vitesse vis	*	*	*	*	*	*	7%	15%	*	*	*	*
Temps séjour	*	*	7%	*	*	*	*	10%	*	7%	*	10%
Effet des interactions	$\sigma_{11}$	$E_1$	$R_1$	$\sigma_{11}$	$E_1$	$R_1$	$\sigma_{22}$	$E_2$	$R_2$	$\sigma_{22}$	$E_2$	$R_2$
Température moule-Débit	*	*	11%	*	*	*	*	*	*	*	*	14%
Tempér. moule-Press. maintien	10%	27%	10%	16%	12%	*	21%	13%	7%	*	*	*
Débit-Pression maintien	*	*	*	*	*	18%	*	7%	*	*	*	11%
Débit-Tempér. polymère	7%	37%	*	31%	39%	22%	9%	9%	26%	*	33%	17%
Tempér. polymère-Press. maintien	8%	*	13%	*	*	*	*	*	*	*	8%	7%
Contre pression-Vitesse vis	*	*	7%	*	*	*	*	*	*	*	*	8%

Tableau 2 : Influence des paramètres du procédé d'injection sur les propriétés en flexion et choc

*Influence of injection molding parameters on bending and impact properties*

Le temps de refroidissement, ou plus exactement le temps de séjour, est également un paramètre peu influent. Il assure la rigidité de la pièce au moment de l'éjection, influence la morphologie cristalline et l'adhésion interfaciale. Il agit également sur la viscosité du polymère. Dans tous les cas, et compte tenu des différents temps caractéristiques du cycle d'injection (remplissage, maintien,

dosage), au moment de l'injection la viscosité du matériau est suffisamment faible pour ne pas entraîner de dégradation du renfort lors du remplissage de l'empreinte.

En ce qui concerne le module de flexion, les résultats montrent des tendances globalement similaires à celles notées pour la contrainte maximale. Les interactions significatives sont celles entre la température du moule et la pression de maintien et entre le débit d'injection et la température du polymère. Les facteurs prépondérants sont la température du moule et la pression de maintien, notamment en fond de plaque.

Si l'on s'intéresse à l'homogénéité des pièces, on constate une augmentation marquée des propriétés en fond de pièce (25% d'augmentation dans le sens de l'écoulement) quelle que soit la propriété mesurée. Pour la contrainte maximale en flexion, cette différence s'explique en particulier lors du remplissage : l'écoulement élongationnel négatif induit par la géométrie divergente de la nappe est faiblement compensé par l'écoulement de cisaillement, alors qu'en fond d'empreinte, le cisaillement induit par les accidents de forme réoriente le renfort dans le sens de l'écoulement. En conséquence, la contrainte maximale en flexion (dans le sens de l'écoulement) et le coefficient d'anisotropie (rapport des propriétés longitudinales sur les propriétés transversales) sont plus élevés en fond d'empreinte (Tableau 3).

Propriété	Coefficient d'anisotropie	
	Entrée	Fond
Contrainte maximale de flexion	1,8	2,2
Résistance au choc Charpy entaillé	1	1,5

Tableau 3 : Coefficients d'anisotropie pour les propriétés en flexion et choc.  
*Anisotropy coefficients for bending and impact properties.*

Les propriétés maximales en flexion dans le sens de l'écoulement sont obtenues pour un débit d'injection, une contre pression et un temps de séjour faibles (niveau 1) et une pression de maintien élevée (niveau 2), quelle que soit la position de mesure. En fond d'empreinte, la température de l'outillage et celle du polymère induisent les meilleures propriétés lorsqu'elles sont au niveau 2.

Enfin, d'une façon générale, les niveaux de signification pour la résilience en choc Charpy entaillé restent plus faibles que pour les propriétés en flexion. Il apparaît que cette propriété est moins sensible aux changements de niveaux de paramètres de mise en œuvre, avec en outre l'existence d'interactions plus nombreuses.

## OPTIMISATION DES PARAMETRES DE MOULAGE

La dernière partie de l'étude s'attache à déterminer la configuration des facteurs maîtrisables qui permet d'obtenir les valeurs optimales des propriétés mécaniques. Cette configuration est déterminée à partir des résultats des graphes des effets de facteurs et interactions et des modèles statistiques résultant du plan d'expériences (Tableau 4). La comparaison entre les valeurs maximales et minimales théoriques et les valeurs expérimentales résultant de l'application des

configurations optimisées au procédé de transformation, permet ensuite de valider le plan d'expériences et d'optimiser la configuration. Dans la recherche de l'optimum, où l'on s'intéressera plus particulièrement à la contrainte maximale de flexion, ne sont considérées que les propriétés dans le sens longitudinal, notamment au fond de la plaque, car plus sensibles aux variations des niveaux de réglage. Ceci s'explique directement par l'écoulement unidirectionnel induit par la géométrie d'entrée de la pièce.

Dans le cas des propriétés en flexion (Tableau 5), les écarts entre les valeurs expérimentales et théoriques sont, à une exception près, largement inférieurs à 10%, montrant ainsi que la précision du plan d'expériences est acceptable. Dans le cas du choc, les écarts sont plus élevés, de l'ordre de 15%. On peut alors supposer que :

- ✓ Le plan d'expériences, pourtant validé dans le cas de la contrainte maximale en flexion, est invalidé pour le choc.
- ✓ La différence entre les valeurs théoriques et expérimentales peut être causée par d'autres facteurs qui ne sont pas liés au procédé de transformation, mais plutôt à l'essai de caractérisation retenu. L'introduction d'une entaille (facteur non considéré dans le plan d'expériences) joue en effet un rôle perturbateur sur le comportement mécanique du composite.

Paramètre	Flexion	Choc
Température du moule (°C)	150	165
Température d'injection (°C)	295	275
Débit d'injection (mm/s)	178	427
Pression de maintien (bar)	610	610
Temps de refroidissement (s)	20	20
Contre-pression (bar)	8	8
Vitesse de rotation de la vis (min <sup>-1</sup> )	691	691

Tableau 4 : Configuration optimale des paramètres.  
*Optimal set of parameters.*

	Position*	Contrainte maximale (MPa)			Module d'élasticité (MPa)		
		Théo.	Expé.	Ecart (%)	Théo.	Expé.	Ecart (%)
Propriétés en flexion	LE	182	193	-6,2	10516	9908	-6,1
	LF	281	261	7,1	11319	12177	7,1
	TE	94	98	-4,6	6066	6032	-0,6
	TF	134	118	12,2	7060	6943	-1,7
Résilience (KJ/m <sup>3</sup> )							
	Position*	Théo.	Expé.	Ecart (%)			
Propriétés au choc	LE	34	29	14,5	* L: longitudinal * T: transversal * E: entrée * F: fond		
	LF	47	40	14,0			
	TE	27	23	14,9			
	TF	24	20	15,7			

Tableau 5 : Comparaison entre valeurs théoriques et expérimentales des propriétés en flexion et choc  
*Comparison between theoretical and experimental bending and impact properties*

Enfin, la généralisation des résultats issus du plan d'expériences permet d'établir un guide de moulage par injection de ce type de matériau (Tableau 6).

Paramètre d'injection	Unités	Niveau	Sens de variation	Contrainte maximale de flexion		Module de flexion		Résilience en choc Charpy entaillé	
				$\sigma_{11}$	$\sigma_{22}$	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
Température moule	°C	150	↗	↘	↘	↗	↗	↗	↗
Débit d'injection	cm <sup>3</sup> /s	178	↗	↘	↘	↘	↘	↘	↘
Température matière	°C	295	↘	↘	↘	→	→	↗	↘
Pression de maintien	bar	610	↘	↘	↘	↘	↘	→	→
Contre-pression	bar	8	↗	↘	↘	↘	↘	↘	↘
Vitesse rotation vis	cm/min	691	↗	→	↗	↗	↗	↗	↗
Temps de séjour moule	s	40	↗	↘	↘	↘	→	→	→

Tableau 6 : Influence des paramètres de transformation sur les propriétés mécaniques en flexion et en choc des composites PET GFL 30% FV.  
*Influence of injection molding parameters in bending and impact properties of LFT composites (PET / 30wt% GF).*

## CONCLUSION

L'analyse du moulage par injection des matériaux composites à matrice PET renforcée de 30% en masse de fibres de verre longues par la méthodologie des plans d'expériences a permis de mettre en évidence les paramètres directeurs influençant les propriétés mécaniques en flexion et en choc d'une plaque avec accidents de forme et alimentée par une nappe sur toute sa largeur. Les paramètres plus significatifs du point de vue des propriétés en flexion sont la pression de maintien, la débit d'injection et les températures d'injection et de l'outillage. En ce qui concerne la résilience au choc, les influences des facteurs sont plus faibles. L'interaction prépondérante est celle entre le débit d'injection et la température du polymère.

L'optimisation des paramètres d'injection a par ailleurs conduit à apprécier la validité du plan d'expériences mis en place. Une seconde étape du programme de recherche, actuellement en cours, basée sur une comparaison des propriétés induites par des configurations extrêmes (jeu de paramètres d'injection conduisant aux propriétés maximales d'une part, minimales d'autre part) associée à une analyse structurale des composites permettra ensuite d'établir plus finement les relations mise en forme/propriétés/structure.

## BIBLIOGRAPHIE

- Czigany T., Karger-Kocsis J., 1993, Comparison of the failure mode in short and long glass fibre-reinforced injection-molded polypropylene composites by acoustic emission, *Polymer Bulletin*, Vol.31, 495-501
- Gerard P., 1998, Maîtrise et optimisation de l'anisotropie et de l'hétérogénéité des composites à matrices thermoplastiques, renforcés de fibres de verre courtes, Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Douai/Université de Lille I
- Gottgetreu S., 2001, Injection molding long glass fiber reinforced thermoplastic composites, ANTEC, Dallas, TX, USA, 6<sup>th</sup>-10<sup>th</sup> May 2001, paper 505
- Haddout A., Elghorba M., Villoutreix G., 1996, Comportement viscoélastique lors du moulage par injection de composites polypropylène-fibres de verre courtes, *Matériaux & Techniques*, N°9-10, 39-44
- Hafellner R., Pichler M., Wörndle R., 2000, Injection moulding long fibres, *Kunststoffe*, Vol.90, N°3, 7-9
- Jacob A., 2004 Car makers increase their use of composites, *Reinforced Plastics* Vol.48, 26-32
- Marsh G., 2003, Composites on the road to the big time ?, *Reinforced Plastics*, Vol.47, N°2, 33-47
- Metten M., Cremer M., 2000, Injection moulding of long-fibre-reinforced thermoplastics, *Kunststoffe*, Vol.90, N°1, 35-37
- Skourlis T.P., Metha S.R., Chassapis C., Mannochehri S., 1998, Impact fracture behaviour of injection molded long glass fiber reinforced polypropylene, *Polymer Engineering and Science*, Vol.38, N°1, 79-89
- Zanella G., 1999, Pourquoi les composites thermoplastiques à fibres longues ?, Séminaire Vetrotex International, Chambéry, 16 décembre 1999



# DIMENSIONAL ACCURACY AND STABILITY OF POLYPROPYLENE-CLAY NANOCOMPOSITES INJECTION-MOULDINGS

S. Fourdrin<sup>1</sup>, J. Soulestin<sup>1\*</sup>, E. Lafranche<sup>1</sup>, M.F. Lacrampe<sup>1</sup>, P. Krawczak<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Ecole des Mines de Douai, 941 rue Charles Bourseul, 59508 Douai, France - soulestin@ensm-douai.fr; lafranche@ensm-douai.fr; lacrampe@ensm-douai.fr; krawczak@ensm-douai.fr*

**Abstract** – This study aims at evaluating the effect of clay on shrinkage and warpage of injection-moulded parts made of PP/clay nanocomposites. Open U box shaped part was chosen for being representative of the typical industrial parts. Effect of process on PP nanocomposite (with 4 wt % clay content) compared to neat PP was investigated. Shrinkage and warpage were measured just after moulding and after a thermal treatment which allows the relaxation of the internal stresses induced during injection moulding. The injection parameters which control shrinkage and warpage were identified using a Tagushi design of experiment (DOE). The dimensional accuracy and stability are greatly improved by an addition of nanoclay, and the sensitivity to processing parameters is reduced. In order to identify the origin of these improvements and the effect of processing conditions, the process-induced molecular orientation was characterized on injection-moulded parts.

## Introduction

Polymer nanocomposites have emerged as new materials showing promising industrial application potential and have been the focus of an ever-growing interest in the past few years due to their quite exceptional properties at low filler contents<sup>1</sup>. Different review papers summarize the recent advancement made in the field of nanocomposites compounding methods and improvement of use properties (barrier, thermal, mechanical properties), especially in the case of nanoclay particles<sup>2,3,4</sup>.

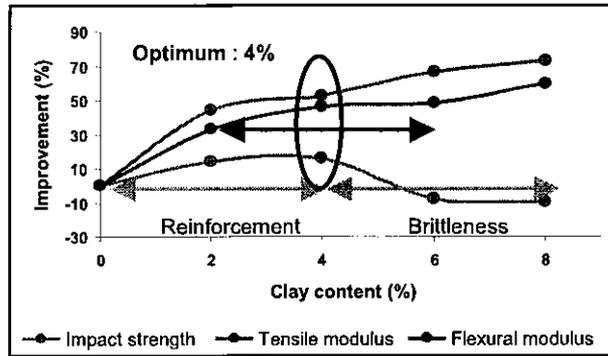
Among polymer nanocomposites, those based on polypropylene (PP) and nanoclay have been attracting attention of the industry, because PP is one of the most widely used and fastest growing class of thermoplastics, while nanoclay is one of the most widely accepted and effective nanofiller. Many studies discussing the effect of nanoclay on improvement of mechanical properties of thermoplastics have been reported in the literature<sup>5,6,7</sup>. However, industrial thermoplastic parts specifications and requirements are not limited to those properties. For injection-moulded parts, the dimensional stability and tolerances are important. Especially for automotive parts, such functional criteria (e.g. maintaining shape and dimension of parts and assemblies) are crucial quality requirements. This point is even more critical when those parts can be used in severe thermal environments (e.g. during painting process).

However there are few studies concerning the dimensional stability of nanoreinforced polymers. In the case of injection-moulded PP parts, warpage or shrinkage may happen due to the relaxation of the processing-induced residual stress (high pressure, high temperature gradients). Thus, this study aims at investigating the effect of nanoclay incorporation on both dimensional precision and stability of polypropylene (PP) parts with a focus on the influence of injection-moulding processing parameters.

## Experimental

### Materials

The experiment were carried out on a homopolymer polypropylene (Polychim Industrie, B 10FB). A masterbatch containing 38 to 42%-wt nanoclay (Polyone, Nanoblend Concentrate MB1001) was diluted in the PP matrix to get PP/clay nanocomposites. The optimum clay content within the range of 0 to 8 %-wt was first determined so as to maximise mechanical properties (tension, bending, Charpy impact) of injection-moulded test coupons. The tensile and flexural moduli logically increase with the clay content, however with a plateau between 4 and 6 %-wt probably due to clay platelets aggregation. The impact tests have also shown a brittleness increase for clay contents higher than 4 %-wt (Fig.1). A filler content of 4%-wt clearly leads to the higher reinforcement level of the polymer without increasing its brittleness. Therefore a fixed nanoclay content of 4 %-wt was chosen to manufacture a typical part (open U box shape, Fig.2) by injection moulding.

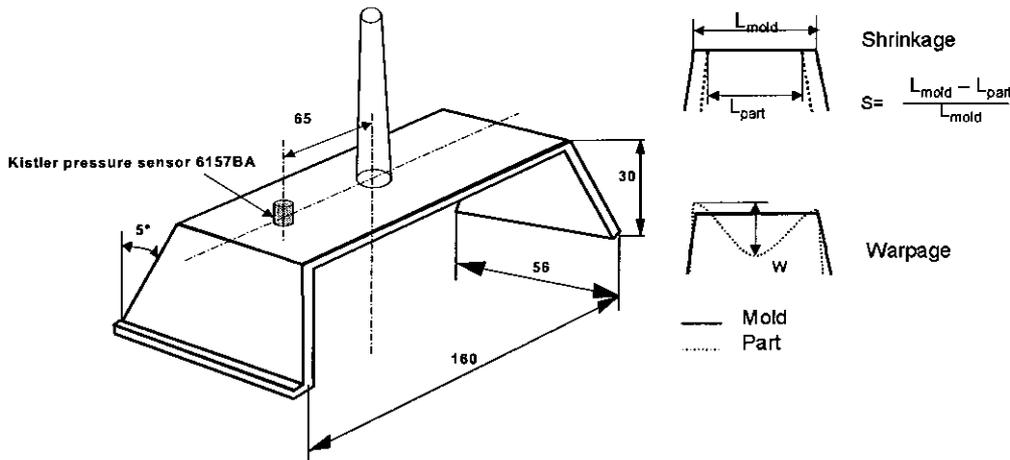


**Figure 1:** Variation of tensile, bending and impact properties of injection-moulded parts as a function of nanoclay weight content

### Moulding conditions

The injection moulding machine used had a 800 kN clamping force (Krauss Maffei). The injection-moulded plastic part studied was a 2 mm thick box with a U shape so as to roughly reproduce the geometry of many industrial parts (boxes, bumper, dash board insert,...). The mould cavity was fed by a sprue gate as show in Fig.2. The cavity was equipped with a melt pressure sensor that was used to control the process repeatability.

A L8(2<sup>7</sup>) Taguchi Design Of Experiments (DOE) has been used in order to assess the effect of processing conditions (injection flow rate Q, holding pressure hP, back pressure bP and screw rotational speed Ω) on dimensional precision and stability (shrinkage and warpage). Each parameter was set-up at two different (low and high) levels. The main injection-moulding parameters governing these properties have been identified from a variance analysis. The as-moulded parts were stored at -15°C to avoid relaxation effects and the annealed parts at 23°C.



**Figure 2:** Typical part manufactured by injection moulding

### Shrinkage and warpage measurement

The moulding shrinkage ( $S_m$ ) and post-shrinkage after annealing ( $S_p$ ) are defined by ISO 294-4.  $S_m$  is the relative difference between the dimensions of the as-moulded part ( $D_P$ ) and the dimensions of the mould ( $D_M$ ) measured after conditioning at 23°C and 50% RH during 24 hours (Eq.1).  $S_p$  is the relative difference between the parts dimensions measured after the previously mentioned conditioning ( $D_P$ ) and those measured after annealing at a given temperature during a given time ( $D_{aP}$ ) (Eq.2). Annealing was carried out at 120°C during 5 hours, followed by a cooling at 23°C and 50% RH. The total shrinkage ( $S_t$ ) is the relative difference between the dimensions of the part after annealing ( $D_{aP}$ ) and those of the mould ( $D_M$ ) (Eq. 3).

$$S_m = 1 - \frac{D_P}{D_M} \quad (\text{Eq. 1}) \quad S_p = 1 - \frac{D_{aP}}{D_P} \quad (\text{Eq. 2}) \quad S_t = 1 - \frac{D_{aP}}{D_M} \quad (\text{Eq. 3})$$

The shrinkage was measured on the basis of the parts width (Fig.2) with a +/- 0.02 mm precision and a 0.01 mm resolution. The determined shrinkage value corresponds to the average width measured on 5 parts.

The moulding warpage ( $W_m$ ) refers to the global deformation of the part principal plane and results from local differential shrinkage. It was measured with a  $\pm 10 \mu\text{m}$  location precision and a  $5 \mu\text{m}$  maximum resolution from the altitude variation of the upper side of the U box (Fig. 2) on a machine (Cyclone 3D Serie 2, Renishaw) equipped with a 4 mm diameter micro-feeler.

#### *Microstructural analysis*

For this part of the work, injection parameters were defined by the design of experiment as extremes conditions leading to minimal/maximal shrinkage and/or warpage.

Molecular orientation was determined by the Infrared Dichroism method on microtome slices ( $10\text{mm} \times 6\text{mm} \times 20\mu\text{m}$ ) cut through thickness from samples according to the procedure detailed in reference<sup>8,9</sup>. The pure crystalline absorption band chosen was the one generally used for polypropylene<sup>9</sup> at  $841 \text{ cm}^{-1}$ . The orientation function varies from -0.5 (perfect perpendicular orientation) to 1 (perfect parallel orientation). FTIR spectra were obtained from a Perkin Elmer 1720-X IR Fourier Transform Spectrometer. The microtome slices were fixed on a sample holder with a polarizer. The absorbance measurements were performed for each IR absorption band in a parallel and a perpendicular polarisation with the flow direction. In this study, only the crystalline absorption band was inspected.

A qualitative assessment of the injection-moulded part's microstructure was also carried out through-the-thickness by polarized light optical microscopy (Jenapol) of  $20 \mu\text{m}$  thick microtome slices. The crossing angle of the polarizer and the analyser was  $0-90^\circ$ . A  $\lambda$  monochromatic filter placed between them and the thin slice had a  $45^\circ$  inclination angle so as to obtain the maximum birefringence intensity.

## **Results and Discussion**

### *Shrinkage*

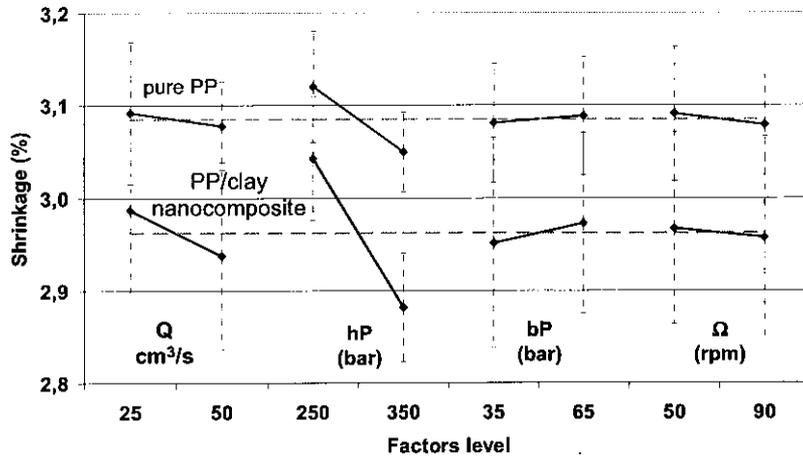
Adding 4%-wt nanoclay in the PP matrix allows reducing the moulding shrinkage of injection-moulded parts by 5% (Fig. 3a). The mineral nature of the nanofiller used highly limits its sensitivity to thermal expansion in the temperature range considered during injection moulding<sup>10,11</sup>. Nanoclay particles are not subjected to shrinkage and therefore limit the nanocomposite shrinkage proportionally to the added amount of filler.

Whatever is the formulation (with or without nanoclay), the holding pressure is the processing parameter that mostly influences the moulding shrinkage. The holding pressure aims at compensating the thermally-induced shrinkage occurring during cooling of the polymer within the mould cavity. A high holding pressure induces a better part compaction and an increase in its density. It increases however also the amplitude of the internal stresses, which are likely to relax and thus to induce more shrinkage and/or post-shrinkage.

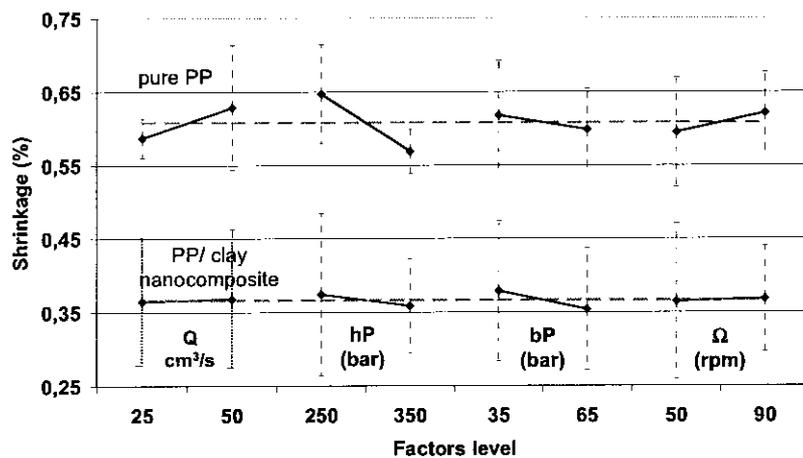
Moreover the injection flow rate also affects the shrinkage of injection-moulded PP/clay nanocomposites in an extent that cannot be neglected, whereas it has only a limited effect in case of neat PP. The injection flow rate is known to influence the molecular orientation and/or the orientation of reinforcement (e.g. fibers, platelets ...) having a high aspect ratio, which may induce strong anisotropy of the material. Adding nanoclay in the polymer matrix increases the material viscosity and induces filler/molecules interactions. This tends to decrease molecular orientation (Fig. 4) and favour reinforcement orientation as already shown in the case of injection-moulded short glass fibre reinforced PP<sup>12</sup>. It is therefore possible to assume that the shrinkage anisotropy would be due rather to the orientation of the platelet (depending on the injection speed) than to molecular orientation.

Finally, it is worth underlining that the lower shrinkage induced by the addition of nanoclay also increases the sensitivity of the dimensional accuracy to moulding conditions (injection speed and pressure).

The effect of nanoclay addition on dimensional stability is much more significant. The post-shrinkage is actually reduced by about 40% compared to neat PP parts (Fig. 3b), although being always largely lower than the moulding shrinkage (respectively 10 and 5 times lower in case of nanocomposite PP and neat PP). Moreover the post-shrinkage is much less sensitive to moulding conditions when nanoclay is added to PP, the most influent factors (holding pressure and injection flow rate) remaining the same.

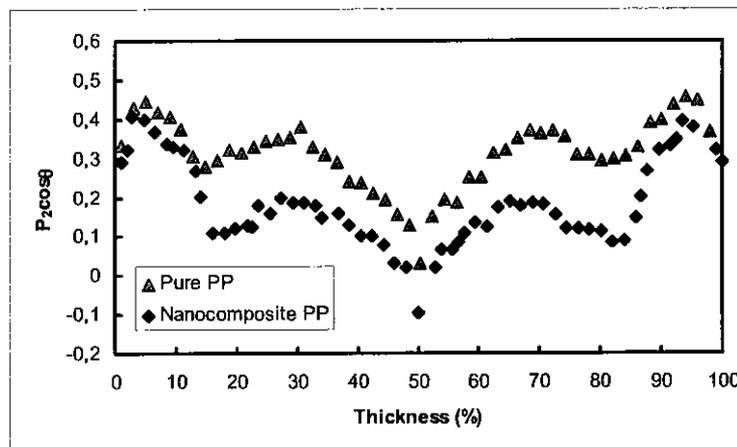


a) before annealing



b) after annealing

**Figure 3:** Influence of the processing conditions (Taguchi effect graphs) on moulding shrinkage (up) and post-shrinkage (down) with Q: injection flow rate, hP: holding pressure, bP: back pressure, Ω: screw rotation speed - Standard deviations represent data scattering when the considered factor is set up to its low or high level in the Taguchi DOE



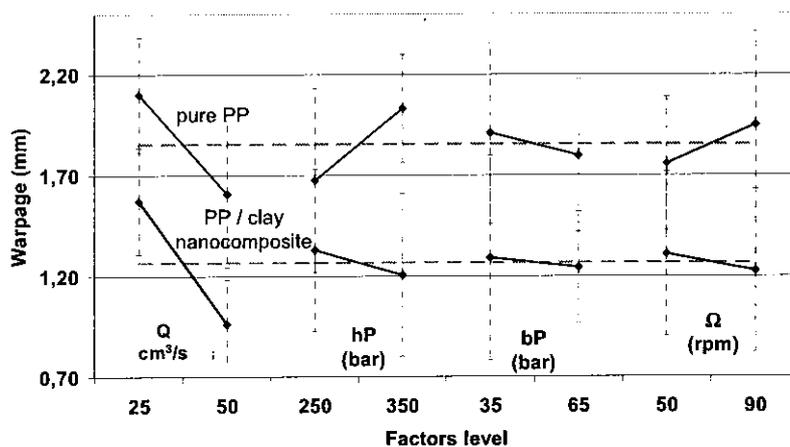
**Figure 4 :** Molecular orientation profile of injection-moulded parts before annealing ( $\langle P_2 \cos \theta \rangle$  is the second order moment of the orientation function)

Regarding the total shrinkage, adding nanoclay to PP also appears to be interesting from an industrial viewpoint. The total shrinkage is actually reduced by 10% with a similar sensitivity to moulding conditions compared to neat PP.

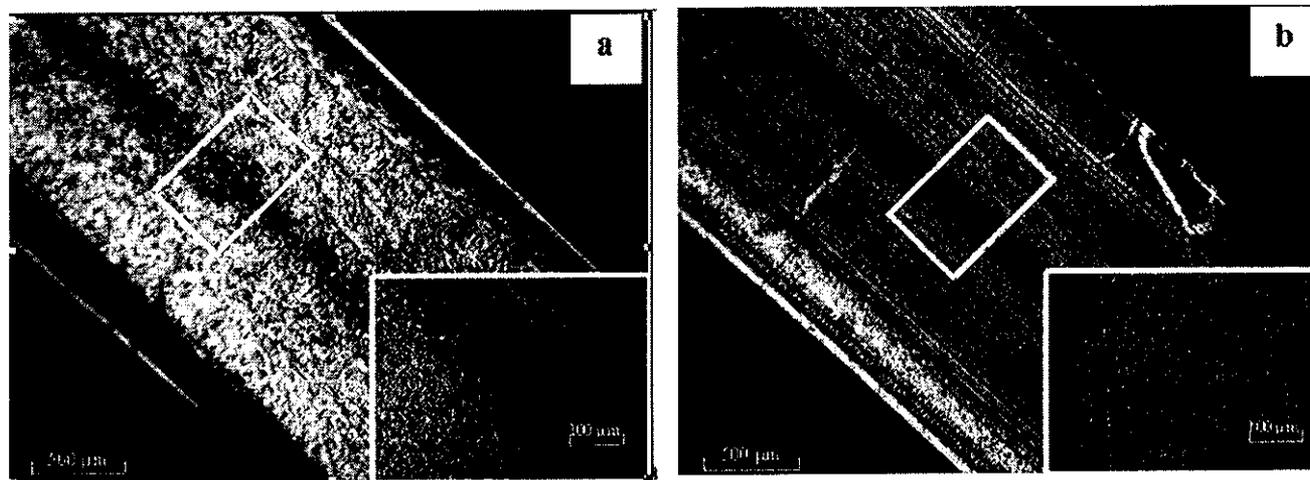
In brief, whatever the moulding conditions may be, adding nanoclay in PP significantly improves dimensional accuracy (moulding shrinkage reduced by 5%) and stability (post-shrinkage reduced by about 40%). Also, whatever the property considered is (moulding shrinkage, post-shrinkage or total shrinkage) and whatever the material is (neat PP or PP/clay nanocomposite), the most influent processing parameter is the holding pressure. The higher the holding pressure, the lower are the moulding shrinkage, post-shrinkage and total shrinkage. The injection flow rate significantly affects the moulding shrinkage of PP/clay nanocomposites and the post-shrinkage of neat PP only. This processing parameter governs both the platelets and the molecules orientations. An interaction between molecular and nanoclay orientation is suspected for PP/clay nanocomposites; the addition of nanofiller tends to reduce molecular orientation effects.

### Warpage

Adding 4%-wt nanoclay in the PP matrix also allows reducing the moulding warpage of injection-moulded parts by 30% (Fig. 5). Whatever is the formulation (with or without nanoclay), the injection speed is the processing parameter that mostly influences the warpage, even though the holding pressure is still significant.



**Figure 5:** Influence of the processing conditions (Taguchi effect graphs) on warpage before annealing (Q: injection flow rate, hP: holding pressure, bP: back pressure, Ω: screw rotation speed - Standard deviations represent data scattering when the considered factor is set up to its low or high level in the Taguchi DOE)



**Figure 6 :** Through-the-thickness microstructure of an injection-moulded part (a) Heterogeneous structure for PP, (b) Homogeneous structure for PP/nanoclay

Warpage is known to be related to non-symmetric processing-induced morphology (more specifically governed by cooling rates) and to the existence of residual stresses that build-up due to polymer melt flow in the mould cavity (Fountain, shear and elongational flows) and to cooling of successive polymer layers through the part thickness (thermally induced stresses). Figure 6 shows that nanoclays tends to make the injection-moulded parts morphology much more homogeneous. Neat PP is characterized by a highly spherulitic morphology in the core layer (Fig. 6a), whereas the crystallites are smaller in case of PP/clay nanocomposite. Nanoclay seems to favour nucleation instead of

crystal growth during the crystallisation process. This reduced material heterogeneity limits the local differential shrinkage and therefore the parts warpage.

## Conclusion

The moulding shrinkage and warpage of the PP/clay nanocomposite parts are significantly reduced, respectively by 5 and 30 % compared to neat PP parts. After annealing, the post-shrinkage of the nanocomposite parts is also 40% lower than that of neat PP parts. Such a result is in accordance with the literature for PA-6 nanocomposites<sup>11</sup>. Moreover, dimensional accuracy is slightly more sensitive to the variation of the moulding parameters, whereas dimensional stability is less sensitive.

The molecular orientation profile is similar in the case of neat PP and nanocomposites PP. However, the molecular orientation magnitude is higher for neat PP than for nanocomposite PP. This may be explained by the higher viscosity of the nanocomposites, which is induced by the presence of particles characterized by a high shape ratio. An interaction between molecular and nanoclay orientation is also suspected, the addition of nanofiller tending to reduce molecular orientation effects.

The morphology (crystalline microstructure) also appears to be much more homogeneous when nanoclay is added to PP. This limits the local differential shrinkage and therefore the parts warpage.

On-going further investigations based on measurement of the crystallinity, molecular and nanofiller orientation profiles and subsequent residual stresses distributions will allow explaining the effect of nanoclay addition and processing conditions variations on shrinkage and warpage of such injection moulded parts.

## Acknowledgment

The authors wish to acknowledge the financial support of the CONSEIL REGIONAL NORD-PAS DE CALAIS (North of France Regional Council), France and the European Community (European Funds for Regional Development, FEDER)".

## References

1. J. Soulestin, *JEC Composites Magazine* 2007, 30, 46-47
2. M. Alexandre, P. Dubois, *Material Science Engineering* 2000, 28, 1-63.
3. T.J. Pinnavaia, G. W. Beall in *Polymer-clay nanocomposites*, ed. John Wiley & Sons Ltd, New York, 2001.
4. S.S. Ray, M. Okamoto, *Progress in Polymer Science* 2003, 28, 1539-1641.
5. C. Ding, J. Demin, H. He, B. Guo, H. Hong, *Polymer Testing* 2005, 24, 94-100
6. X.Liu, Q.Wu, *Polymer* 2001, 42, 10013-10019
7. J. M. Gloaguen, J. M. Lefebvre, *Polymer* 2001, 42, 5841-5847
8. E. Lafranche, J. Pabiot, *Journal of Injection Molding Technology* 2000, 4, 51-64.
9. G. Parthasarathy M. Sevegney, R.M. Kannan, *Journal of Polymer Science: Part B Polymer Physics*, 2002, 40, 2539-2551
10. Y. Yang, Z.-K. Zhu, J. Yin, X.-Y. Wang, Z. Qi *Polymer* 1999, 40, 4407-4414.
11. P. J. Yoon, T. D. Fornes, D. R. Paul, *Polymer* 2002, 43, 6727-6741
12. P. Gerard, J. Raine, J. Pabiot, *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 1998, 17, 922-934.

## **Injection de polymères renforcés : Relations mise en œuvre/structure/propriétés**

### **RESUME**

Les recherches engagées sur l'injection des polymères thermoplastiques ou thermodurcissables renforcés ont pour objectif général la détermination des relations entre paramètres de mise en œuvre, structure des matériaux et propriétés des pièces fabriquées. Les paramètres de mise en œuvre représentent, d'une part les paramètres de commande (temps, pressions, températures ...), d'autre part les paramètres de définition de l'outillage de mise en forme (position et dimensions des seuils d'entrée du polymère dans les moules par exemple). Les recherches menées conduisent à l'établissement de relations entrée – sortie pour différentes variantes du procédé de moulage par injection. Elles sont basées sur des études expérimentales réalisées en instrumentant les machines et les outillages, afin de suivre l'état du matériau de l'entrée à la sortie du système, en fonction des paramètres imposés et des propriétés mesurées. L'ensemble est réalisé et validé sur des machines industrielles. Les analyses effectuées visent à expliciter les phénomènes thermomécaniques mis en jeu lors de la transformation des polymères (liés à la technologie utilisée et aux propriétés physiques et rhéologiques spécifiques des matériaux concernés) et leur incidence sur la structure et/ou le comportement des pièces finies. Les résultats obtenus en terme de relation mise en oeuvre/structure/propriétés visent à une meilleure maîtrise de la conception, de la fabrication et de l'utilisation des produits fabriqués.

**Mots-clés :** Moulage par injection, polymères renforcés de fibres, polymères nanostructurés, polymères naturels, polymères alvéolaires, propriétés mécaniques, propriétés esthétiques, microstructure.

## **Injection-moulding of reinforced polymers : Processing conditions/structure/properties relationship**

### **ABSTRACT**

The investigations carried out on injection moulding of reinforced thermoplastic or thermosetting polymers aim at determining the relationship between the processing conditions, the material structure and the manufactured part properties. The processing conditions represent, on one hand, the set-up parameters (times, pressures, temperatures ...), and on the other hand the tool design parameters (gate sizes and locations in the mould for instance). The investigations lead to the identification of the input-output data relationship for different configurations of the injection moulding process. They are based on experimental studies performed on instrumented machines and tools, in order to follow in real time the polymer state from input to output of the system, as a function of the setting parameters and the measured properties. The whole work is carried out and validated on industrial machines. The analysis realized aims at explaining the thermo-mechanical phenomena occurring during polymer processing (linked to the used technology and to the specific physical and rheological properties of the concerned materials) and their influences on the structure and/or part behaviour. The results obtained in term of processing/structure/properties relationship aim at improving part and tool design, manufacture and part using.

**Key-words:** Injection moulding, fibre-reinforced polymers, nanostructured polymers, natural polymers, cellular polymers, mechanical properties, aesthetical properties, microstructure.

---