50376 1991 184

67 672

THESE

50376 1991 184

présentée à L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES de LILLE FLANDRES ARTOIS

> pour l'obtention du titre de Docteur en Chimie Organique et Macromoléculaire

Spécialité Physique des Polymères

par Pierre DELBARRE

Ingénieur ENSTIMD

PRECISION ET STABILITE DIMENSIONNELLES DES THERMOPLASTIQUES INJECTES

Soutenue le 24 Septembre 1991

Membres du jury :

Président : Rapporteurs :

Examinateurs :

M. C. LOUCHEUX M. J.M. HAUDIN M. J. VERDU M. J.F. DAURELLE M. B. JASSE M. J. PABIOT M. F. RIETSCH

SECTION

Laboratoire d'accueil : DEPARTEMENT TECHNOLOGIE DES POLYMERES ET COMPOSITES de l'Ecole des Mines de Douai

Directeurs de Thèse : F. RIETSCH, Professeur à l'Université de Lille - EUDIL J. PABIOT, Responsable du laboratoire d'accueil

SOMMAIRE

AVANT-PROPOS

INTRODUCTION1

CHAPITRE I : ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE......2

A. LE RETRAIT DANS SON CONTEXTE INDUSTRIEL......2

A-1. Définitions.

A-2. Le problème industriel.

A-3. Le procédé d'injection.

A-3.1. Description du cycle d'injection. A-3.2. La phase d'injection.

A-4. Les paramètres d'influence du retrait.

A-4.1. Influence des paramètres morphologiques.

A-4.1.1. Cristallinité.A-4.1.2. Orientation moléculaire.A-4.1.3. Présence de charges ou de renforts.

A-4.2. Influence des paramètres géométriques.

A-4.2.1. Influence de l'épaisseur de la pièce. A-4.2.2. Influence du moule.

A-4.3. Influence des paramètres de transformation.

A-4.3.1. Principaux paramètres de mise en oeuvre. A-4.3.2. Approche simplifiée du retrait.

B-1.Cristallinité des polymères thermoplastiques.

B-1.1. Notion de cristallisation.

B-1.2. Caractérisation de la cristallinité.

B-2. Mise en forme et cristallinité.

B-2.1. Influence d'un écoulement.

B-2.2. Influence de l'état de surface du moule.

B-2.3. Influence des conditions thermiques.

B-2.4. Influence de la pression.

B-3. Structure d'une pièce injectée.

B-3.1. Caractérisation au microscope.

B-3.2. Profil de cristallinité.

B-3.3. Profil d'orientation moléculaire.

B-4. Influence de la mise en oeuvre sur le retrait.

B-4.1. Cas des polymères non chargés.

B-4.2. Cas des polymères renforcés.

CHAPITRE II : ETUDE PA	RAMETRIOUE DU RETRAIT.	

A-1. Matériaux.

A-1.1. Le Polypropylène

A-1.1.1. Structures cristallines du Polypropylène. A-1.1.2. Etude du Polypropylène en DSC.

A-1.2. Autres polymères étudiés.

A-1.2.1. Le Poly-Butylène-Téréphtalate. A-1.2.2. Le mélange expérimental PBT/PP.

A-2. Conditions de mise en oeuvre.

A-2.1. Le moule "grappe d'éprouvettes".

A-2.2. Le moule "spirale".

B-1. Etude de la phase de maintien.

B-1.1. Conditions expérimentales.

B-1.2. Influence de la durée du maintien.

B-1.2.1. Mesures dimensionnelles.

B-1.2.2. Evolution du temps de bouchage.

B-1.3. Influence du niveau de pression de maintien.

B-1.3.1. Mesures dimensionnelles.

B-1.3.2. Evolution des masses et densités.

B-2. Etude des conditions thermiques.

B-2.1. Conditions expérimentales.

B-2.2. Influence de la température du moule.

B-2.2.1. Mesures dimensionnelles.

B-2.2.2. Influence du parcours d'écoulement.

B-2.2.3. Evolution des masses et densités.

B-2.3. Influence de la température d'injection.

B-2.3.1. Mesures dimensionnelles.

B-2.3.2. Influence du parcours d'écoulement.

B-2.3.3. Evolution des masses et densités.

B-3. Influence comparée des conditions d'injection.

B-3.1. Relation entre masse et retrait volumique.

B-3.2. Vérification expérimentale.

B-3.3. Comparaison des conditions d'injection.

B-4. Analyse du retrait en injection.

B-4.1. Principe du calcul.

B-4.2. Position du front de solidification.

B-4.2.1. Hypothèses du calcul.B-4.2.2. Conséquence des hypothèses.

B-4.3. Mesure expérimentale de t(P=0).

B-4.4. Calcul du retrait dans l'épaisseur.

B-4.4.1. Composante liée à la peau.B-4.4.2. Composante liée au coeur fondu.

B-4.5. Evolution du retrait en fonction des conditions de mise en oeuvre.

B-4.6. Conclusions.

Précision et Stabilité Dimensionnelles des Thermoplastiques Injectés.

C. ETUDE DU POST-RETRAIT DE PIECES INJECTEES 100

C-1. Conditions expérimentales.

C-2. Mesure du post-retrait sur pièces.

C-3. Mesures en dilatométrie.

C-3.1. Conditions expérimentales.

C-3.2. Influence des conditions d'injection.

C-4. Conclusions.

CHAPITRE III : CARACTERISATION DU GAUCHISSEMENT 111

A-1. Les contraintes résiduelles d'écoulement.

A-2. Les contraintes d'origine thermique.

A-3. Mesure expérimentale des contraintes résiduelles.

A-3.1. Mesure des orientations moléculaires.

A-3.2. Mesure des contraintes d'origine thermique.

A-3.2.1. Le pelage de couches.A-3.2.2. La méthode du trou incrémentale.A-3.2.3. Méthodes de relaxation.

B-1. Conditions expérimentales.

B-1.1. Géométrie de la pièce et du moule.

B-1.2. Conditions de mise en oeuvre.

B-1.2.1. Réglages standards.

B-1.2.2. Régulation thermique du moule.

B-2. Mesures dimensionnelles sur les disques.

B-2.1. Montage métrologique.

B-2.2. Résultats expérimentaux.

B-3. Etude de la structure des disques.

B-3.1. Observation au microscope optique.

B-3.2. Caractérisation de la dissymétrie de structure.

B-4. Conclusions.

C-1. Mesures d'orientation moléculaire.

C-1.1. Principe du dichroïsme Infra-Rouge.

C-1.2. Le spectre IR du Polypropylène.

C-1.3. Profil d'orientation dans les disques injectés.

- C-1.3.1. Comparaison du profil d'orientation des phases amorphe et cristalline.
- C-1.3.2. Evolution du profil d'orientation en fonction de la dissymétrie thermique dans le moule.

C-1.4. Conclusions.

C-2. Mesure des contraintes internes d'origine thermique.

C-2.1. Dispositif expérimental.

C-2.2. Etude de l'état de contrainte de PP 50/10.

C-2.3. Conclusions.

C-3. Indépendance des mesures.

C-3.1. Effet d'un recuit sur l'orientation moléculaire de disques PP 10/10.

C-3.2. Influence d'un traitement thermique sur des coupes microtomes

C-3.3. Conclusions.

C-4. Calcul prévisionnel du gauchissement.

C-4.1. Hypothèses.

C-4.2. Expression des contraintes et de la déformée.

C-4.3. Confrontation avec les résultats expérimentaux.

C-5. Conclusions.

ANNEXE 1 : ETUDE PRELIMINAIRE - GIS ALLIAGES.

ANNEXE 2 : MESURES DILATOMETRIQUES EN ANALYSE D'IMAGE.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de "Technologie des Polymères et Composites" de l'Ecole des Mines de DOUAI sous la codirection de Messieurs José PABIOT, Responsable du Laboratoire d'accueil, et François RIETSCH, Professeur à l'Université de Lille I - EUDIL, à qui je tiens à exprimer ma reconnaissance pour l'encadrement qu'ils m'ont apporté.

Je tiens à remercier Monsieur Claude LOUCHEUX, Professeur à l'Université de LILLE FLANDRES ARTOIS, d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Je suis sensible à l'intérêt que Monsieur Jean-Marc HAUDIN, Professeur à l'Ecole des Mines de PARIS, et Monsieur Jacques VERDU, Professeur à l'ENSAM à PARIS, ont porté à ce travail en acceptant d'être rapporteurs de ce mémoire.

Je remercie Monsieur Jean-François DAURELLE et Mademoiselle Véronique LAMBLIN du Centre de Recherche RENAULT à RUEIL-MALMAISON pour leur collaboration tout au long de cette étude, ainsi que le personnel du Laboratoire de Mise en Oeuvre qui a participé aux essais d'injection des spirales.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur Bruno JASSE, Directeur de Recherches au CNRS pour l'aide et les conseils qu'il m'a apportés, et à Monsieur Pierre LEGRAND, Professeur à l'Université de LILLE I pour l'aide matérielle qu'il m'a également apportée.

Enfin, que tous les membres du personnel du Laboratoire de Technologie des Polymères et Composites soient remerciés pour leur accueil chaleureux.

Précision et Stabilité Dimensionnelles des Thermoplastiques Injectés.

INTRODUCTION

L'injection des thermoplastiques constitue aujourd'hui la principale technique de mise en oeuvre des polymères si l'on se réfère au nombre de pièces produites.

Ses domaines d'application, à l'origine restreints à une faible technicité, s'ouvrent aujourd'hui vers des secteurs où les critères de sélection et de performance sont de plus en plus stricts et imposent des contraintes de qualité relatives non seulement aux propriétés physiques, chimiques ou mécaniques mais également au comportement dimensionnel des pièces.

Or, un polymère injecté se caractérise par un fort taux de retrait, et une tendance au gauchissement peu compatible avec les impératifs de précision et de stabilité dimensionnelles exigés.

L'objectif du concepteur et du transformateur est de savoir prévoir les évolutions dimensionnelles au cours de la mise en oeuvre ainsi que lors de l'utilisation de la pièce.

La présente étude a été entreprise afin d'isoler et de quantifier l'effet des principaux paramètres de transformation sur le retrait et le post-retrait de pièces injectées dans le cas de géométries simples.

Le choix des conditions de mise en oeuvre s'appuie sur une analyse bibliographique présentée au Chapitre I et étayée par une étude préliminaire exposée en Annexe 1.

Les résultats expérimentaux relatifs au retrait des pièces injectées font l'objet du Chapitre II. Ils donnent lieu à une analyse du retrait lors du moulage, mettant en évidence les principaux facteurs d'influence.

Enfin, dans un troisième Chapitre, nous avons étudié l'origine structurale du gauchissement de disques injectés dans un moule présentant une dissymétrie de refroidissement.

Une technique expérimentale de mesure des contraintes d'origine thermique dans les pièces a été développée. Les résultats obtenus sont intégrés à un modèle rendant compte de l'effet des dissymétries structurales observées sur le gauchissement de la pièce.

CHAPITRE I :

ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

Les problèmes liés à la précision et à la stabilité dimensionnelles des pièces injectées sont quotidiens dans l'industrie et contrarient notoirement les efforts de productivité et de qualité entrepris.

L'étude de ces défauts dimensionnels a surtout été menée sur un plan technique. Les résultats apparaissent dans les documentations fournies par les producteurs de matières premières, et sont issus d'essais spécifiques sur des pièces types et pour des matériaux précis.

L'analyse de ces données permet de définir et de classer de nombreux paramètres conditionnant des retraits responsables des défauts évoqués ci-dessus.

Dans une première partie, nous présenterons les observations issues de ces travaux. Les résultats obtenus concernent l'approche macroscopique du problème. Ils permettent néanmoins de cerner l'influence des principaux facteurs d'influence du retrait.

Dans une seconde partie, nous présenterons une synthèse de la relation ternaire Mise en Oeuvre / Structure / Retrait, faisant appel à des travaux divers dont les objectifs ne sont pas nécessairement l'étude du comportement dimensionnel de pièces injectées. Néanmoins, dans le but de pouvoir généraliser les résultats acquis au plan macroscopique, il est nécessaire de connaître leur origine structurale ou morphologique dans une pièce et de pouvoir identifier les conditions de mise en oeuvre qui leur ont donné naissance.

A. LE RETRAIT DANS SON CONTEXTE INDUSTRIEL.

Longtemps considérés comme des matériaux de substitution appréciés pour leur faible coût, leur facilité de mise en oeuvre ou encore pour leur faible densité et leur résistance à la corrosion, les polymères thermoplastiques ont été largement utilisés dans des applications à caractère peu technique.

A cette époque, le procédé d'injection sous haute pression offrant, entre autres avantages, des cycles courts, la possibilité de fabriquer des pièces de formes et de complexité très diverses en grandes séries, s'est rapidement imposé comme le principal moyen de mise en oeuvre des thermoplastiques, si l'on se réfère au nombre des pièces produites.

Aujourd'hui, de nombreux progrès ont été réalisés dans des domaines variés tels que :

* la chimie : élaboration de nouveaux polymères "hautes performances", compatibilisation des polymères intervenant dans les mélanges, ...

- * la physique des polymères : étude du comportement de pièces injectées, analyse des relations structure/propriétés ...
- * la mise en oeuvre : conception des machines, amélioration du contrôle de process, ...

Cet essor technologique et scientifique ouvre la voie à de nouvelles applications où les pièces transformées sont aptes à répondre à des critères de qualité de plus en plus stricts, tant au plan des propriétés mécaniques, thermiques, optiques ou électriques qu'au plan des propriétés dimensionnelles.

Or, en raison des forts taux de retrait qui le caractérisent, le couple (polymère, injection) présente très peu d'aptitudes à répondre aux critères de précision et de stabilité dimensionnelles exigés par les idustriels.

C'est donc souvent sous cet aspect que se présentent les problèmes dimensionnels en injection dont on distinguera toutefois deux composantes : les retraits et les gauchissements.

A-1. Définitions

Le retrait total d'une pièce injectée est défini comme la somme du retrait au moulage et du post-retrait.

Le retrait au moulage R_M est "la différence relative entre les dimensions de la pièce moulée (D_P) et les dimensions du moule (D_M), mesurées après 24H ou 48H à 23°C et 50% d'Humidité Relative (HR)" (Normes ISO 2577 et ASTM D955).

On a donc :

$$R_{M} = 1 - D_{P}/D_{M}$$
 [I-r1]

Le post-retrait PR est "la différence relative entre la longueur après refroidissement (D_{av}) de l'éprouvette moulée et la longueur (D_{ap}) de la même éprouvette soumise à un traitement thermique dans une étuve à une température et pendant un temps définis par des spécifications de la matière essayée ou par accord entre les parties concernées" (Norme AFNOR NFT-53035)

On a donc :

$$PR = 1 - D_{ap}/D_{av}$$
 [I-r2]

Par abus de langage, nous désignerons par "retrait", le retrait au moulage défini par la norme ISO 2577.

Les grandeurs définies ci-dessus concernent des mesures unidirectionnelles. Nous étudierons également le retrait volumique R_V d'une pièce, défini par analogie comme la différence relative entre le volume de la pièce moulée V_P et celui du moule V_M mesurés après 24H ou 48H à 23°C et 50% HR.

On a donc :

$$R_{V} = 1 - V_{P}/V_{M}$$
 [I-r3]

 R_V s'exprime en fonction des retraits unidirectionnels R_i :

$$R_V = 1 - (1 - R_1) * (1 - R_2) * (1 - R_3)$$
 [I-r4]

d'où

$$R_V \# R_1 + R_2 + R_3$$
 [I-r5]

Les retraits dépendent de nombreux paramètres, que l'on peut classer en 3 groupes :

- * les paramètres morphologiques : nature et structure du polymère, présence de charges;
- * les paramètres géométriques : conception de la pièce et du moule;
- *les paramètres technologiques : conditions de mise en oeuvre (Pressions, Températures, ...)

Les interactions complexes de ces différents facteurs, induisant des histoires thermomécaniques variables en différents points d'une pièce lors des phases dynamique du cycle (remplissage) ou statiques (maintien en pression et refroidissement), conduisent généralement à des taux de retrait variables dans la pièce.

On introduit alors la notion de retraits différentiels dont l'action peut conduire à des défauts géométriques affectant la planéité ou une géométrie imposée (voir figure I-1).



Par abus de langage, les défauts géométriques seront désignés sous le terme de "gauchissements". Ils feront l'objet d'une étude spécifique au Chapitre III.

A-2. Le problème industriel [1-4]

Les impératifs de production imposent à l'industriel de minimiser la phase de mise au point des moules avant le démarrage d'une série. Or les défauts dimensionnels sont souvent liés à des erreurs de conception, dues à une mauvaise prévision des retraits.

L'industriel souhaitera donc disposer d'un outil fiable qui lui permette d'intégrer directement tous les paramètres susceptibles de faire évoluer les cotes de la pièce, au cours de l'injection ou au cours de son utilisation ultérieure, afin d'apporter une correction idéale au moule dès sa conception.

La figure I-2 montre la démarche générale à adopter lors de la conception d'une pièce. Elle met en évidence la complexité de cette tâche liée à 2 difficultés majeures :

- la multiplication des paramètres, introduisant chacun leur incertitude propre et conduisant finalement à une tolérance de forte amplitude;

- l'utilisation de tables de données [5] dont les valeurs correspondent à des mesures réalisées sur des *pièces types*. Or, leurs caractéristiques ne sont pas toujours reproductibles localement sur la pièce considérée (géométrie, histoire thermomécanique locale, ...).





De plus, les retraits différentiels observés sur des pièces injectées sont difficlement pris en compte dans un tel schèma à moins de le reporter de nombreuses fois sur la même pièce en fonction de la direction considérée.

L'apport d'un outil informatisé est considérable dans la mesure où il permet d'intégrer l'histoire thermomécanique et d'en corriger les conséquences (surpressions ou échauffements locaux, position des lignes de soudure,...) dès la conception [6,7].

Les premiers développements informatisés concernant la simulation du cycle d'injection ont traité du remplissage. Deux grands types de logiciels ont été développés :

- * les simulations "2D", imposant une mise à plat de la géométrie [8-10]
- * les simulations "3D", offrant une approche tridimensionnelle du problème à l'aide d'éléments "coques" [9,11]

En outre des logiciels spécifiques axés sur la thermique du moule ont été développés [6,12-16]

Une génération suivante de logiciels (encore au stade de la validation expérimentale) a intégré les phases de compactage et de maintien, sans toutefois poursuivre jusqu'au refroidissement total de la pièce et donc à l'achèvement du retrait. Des études sont développées dans ce sens [11,17-19] et peuvent être complétées par d'autres approches visant la prévision des structure cristallines et des orientations résultantes dans la pièce [20-22].

De nouveaux systèmes, tels que $IDEAS^{(1)}$ PLASTICS V développé par la société SDRC (Structural Dynamics Research Corporation) [23], proposent une simulation complète du cycle et conduit à une prévision locale des retraits et au calcul de la déformée sous l'action des contraintes internes.

Ce type de code répond donc au problème du dimensionnement des moules. Toutefois, le calcul final des retraits repose sur des valeurs moyennes contenues dans une base de données, et ne prennent ainsi en compte ni l'évolution en fonction des différents paramètres de transformation, ni les effets géométriques.

Le tableau I-1 ci-dessous reprend les principaux types de logiciels disponibles et présente quelques spécificités.

Nom	Année	Origine	Spécificités
MOLDFLOW PROCOP F2D FILL2	1984 1985 1988	USA FRANCE FRANCE	Mise à plat 2D , Remplissage
C-FLOW PROCOP-F3D	1986 1987	USA FRANCE	Description 3D , Remplissage.
MOLDFLOW ABC-FLOW	1989 1989	USA FRANCE	3D + Compactage + Therm> éjection
IDEAS PLASTICS V	1990	USA	Processus complet

Tableau I-1 : Principaux logiciels de simulation commercialisés

A-3. Le procédé d'injection.

A-3.1. Description du cycle d'injection.

Le cycle de transformation peut être scindé en 5 phases :

* la *plastification*, qui consiste à rendre fluide le polymère initialement à l'état solide (poudre ou granulés).

Cette phase est principalement réalisée par le système vis-fourreau qui engendre des taux de cisaillement intenses sur le polymère. En raison de leur forte viscosité, ce cisaillement induit un auto-échauffement initiant la fusion des granulés. Un apport thermique supplémentaire est assuré par des résistances électriques.

* le *dosage*, c'est-à-dire l'accumulation d'une quantité prédéterminée de polymère fondu à l'avant de la vis (celle-ci reculant au fur et à mesure du dosage);

* l'injection au cours de laquelle la vis cesse sa rotation et se comporte comme un piston. Les différentes phases de l'injection seront explicitées plus loin;

* Le *refroidissement* de la pièce moulée. Cette phase commence en fait dès le contact entre le polymère fondu et le moule dont les parois sont régulées à basse température. Elle se poursuit jusqu'à l'éjection et même ensuite par refroidissement dans l'air ambiant. Le refroidissement provoquant un changement d'état du polymère est responsable du retrait;

*l'éjection, intervenant à la fin du cycle lorsque la pièce refroidie présente une rigidité suffisante pour conserver sa forme.

A-3.2. La phase d'injection.

La phase d'injection décrite ci-dessus peut être décomposée en 4 parties (voir la figure I-3):

* le remplissage (t_0-t_1) : phase à basse pression (quelques dizaines de bars) et à débit élevé;

* le compactage (t_1-t_2) intervenant dès que la cavité du moule est remplie. Le débit est donc quasiment nul, et on observe souvent des pics de pression très intenses (jusque 1000 ou 1500 bars sur la matière) sur des durées très courtes;

* le maintien en pression (t_2-t_3) consiste à appliquer une pression constante sur le polymère (typiquement quelques centaines de bars) de manière à compenser le retrait volumique résultant du changement d'état de la matière. La durée d'application de cette pression peut être ajustée par l'opérateur; * le refroidissement sans maintien en pression (t_3-t_5) avant éjection (t_5) dont la durée est un paramètre ajustable. La pression chute progressivement dans l'empreinte dès l'arrêt du maintien. Au temps t4, elle s'annule, la pièce se décolle alors des parois du moule et un retrait effectif sera mesuré.

Ce schèma peut être modifié et certains auteurs [24,25] citent le cas d'"overpacking" se produisant lors d'un démoulage prématuré, alors que la pression interne est encore élevée. On peut alors observer un gonflement de la pièce à pression ambiante.



Fig. I-3 : Profil de pression hydraulique imposé (I-3a) et profil de pression dans le moule résultant (I-3b).

Les profils de pression des figures I-3a et I-3b peuvent être modifiés en fonction des consignes appliquées et du matériau utilisé. Néanmoins, ils montrent une allure générale sur laquelle seront basées les études expérimentales et l'analyse du retrait développées au chapitre II.

A-4. Les paramètres d'influence du retrait.

Les retraits observés en injection dépendent de paramètres classés en 3 groupes cités précédemment (voir §A-1.) :

- les paramètres morphologiques;

- les paramètres géométriques;

Précision et Stabilité Dimensionnelles des Thermoplastiques Injectés.

- les paramètres technologiques.

La plupart des données concernant l'évolution des retraits émane de la littérature technique fournie par les producteurs de matière. Elles résultent généralement d'observations et de mesures macroscopiques sur des pièces types et permettent de distinguer les principaux facteurs d'influence.

A-4.1. Influence des paramètres morphologiques.

A-4.1.1. Cristallinité

Le tableau I-2 ci-dessous donne des valeurs moyennes de retrait pour des polymères appartenant à différentes familles:

Famille	Matière	Etat	Taux de retrait (en %)
STYRENIQUE	PS Cristal	A	0.3 - 0.6
STYRENIQUE	PS Choc	A	0.5 - 0.6
STYRENIQUE	ABS	A	0.4 - 0.7
VYNILIQUE	PVC Rigide	A	0.5
VYNILIQUE	PTFE	С	3.5 - 6.0
ACRYLIQUE	РММА	A	0.1 - 0.8
OLEFINE	PEhd	С	1.5 - 3.0
OLEFINE	PEbd	С	1.5 - 5.0
OLEFINE	РР	С	1.0 - 2.5
POLYAMIDE	PA 6	С	0.5 - 2.2
POLYAMIDE	PA 6-6	С	0.5 - 2.5
POLYAMIDE	PA 11	С	0.5 - 1.5

Tableau I-2 : Valeurs de retrait pour différents polymères (A=amorphe / C= semi-cristallin)

Les fortes amplitudes données dans certains cas (PEbd, PTFE ou PA6 par exemple) montrent l'évolution possible des valeurs en fonction des conditions de transformation ou de la direction considérée pour la mesure. Elles mettent en évidence la difficulté d'utilisation de telles tables de données lors de la conception.

Précision et Stabilité Dimensionnelles des Thermoplastiques Injectés.

Néanmoins, il apparait clairement une différence de comportement entre les polymères amorphes dont les taux de retrait sont inférieurs à 1% et les polymères semi-cristallins affichant des taux souvent nettement supérieurs à 1%.

L'origine de cette différence tient à la morphologie et à l'organisation moléculaire qui caractérise ces deux états.

L'état amorphe ne présente aucun agencement rigoureux des macromolécules entre elles. A l'état relaxé, une molécule se trouve dans sa configuration la plus stable : la pelote statistique. Le passage de l'état fondu (lui-même amorphe) à l'état solide lors du passage de la transition vitreuse, s'accompagne d'une faible variation du volume spécifique (voir la figure I-4).

Fig. I-4 : diagramme PVT du Polystyrène à 0.5°K/s [38]



L'état cristallin dans les polymères, bien que nettement moins bien structuré que dans le cas des métaux, correspond à des arrangements locaux des chaînes macromoléculaires (repliements et juxtaposition) qui constituent des lamelles cristallines (voir la figure I-5), des phases amorphes occupant les espaces inter-lamellaires [26-28]



Fig. I-5 : Organisation moléculaire de l'état cristallin [28]

Lors du refroidissement, le passage du polymère de l'état fondu (amorphe) à l'état solide (semi-cristallin) s'accompagne d'une importante variation du volume spécifique, comme le montre la figure I-6 pour le Polypropylène dont les structures cristallines seront détaillées au chapitre II.

Fig. I-6 : Diagramme PVT du Polypropylène à 0.5 °K/s [38]



Un diagramme PVT donne l'évolution du volume spécifique V en fonction de la température T à différentes isobares P. Il est obtenu au cours d'un refroidissement, à une vitesse spécifiée, généralement assez faible, et constante.

La cinétique de cristallisation des polymères semi-cristallins étant largement influencée par la vitesse de refroidissement [26,27], l'application directe des diagrammes PVT au cas de l'injection [29-31] est limitée en raison des écarts importants entre les vitesses rencontrées en injection (vitesses non constantes et de l'ordre de 1 à 100°C/s [25]) ainsi que d'autres paramètres perturbant la cristallisation (orientations, cisaillement,variation de pression au cours du cycle, effet géométrique local,...).

FLEISCHMANN et KOPPELMANN [32] ont notamment étudié l'influence du taux de cisaillement et de la vitesse de refroidissement sur le diagramme PVT d'un Polypropylène isotactique. Ils ont mis en évidence un écart important entre le comportement réel de pièces injectées et celui prévu par l'exploitation des diagrammes PVT.

Toutefois, si, à partir de leurs diagrammes PVT respectifs obtenus à la même vitesse de refroidissement, on mesure la variation relative du volume spécifique du Polystyrène (PS) et du Polypropylène (PP) entre l'état fondu à 250°C (température d'injection) et l'état solide à 50°C (température d'éjection), sur l'isobare 1 bar, on obtient un "retrait volumique spécifique" de 7.25% pour le PS alors qu'il est de 14.8% pour le PP.

Ce résultat, bien que non transposable directement au cas de l'injection pour les raisons évoquées précédemment, montre la plus forte sensibilité du polymère semi-cristallin au retrait lors du changement d'état.

A-4.1.2. Orientation moléculaire.

L'orientation moléculaire née de l'action combinée de l'écoulement du polymère et de son refroidissement, induit des contraintes internes qui peuvent provoquer des déformations géométriques.

L'étude spécifique de ce phénomène, tant sur le plan bibliographique qu'expérimental, sera développé au chapitre III. Nous ne nous attacherons ici qu'aux effets macroscopiques de l'orientation sur le retrait.

Dans les hypothèses simplifiées de l'écoulement d'un polymère fondu entre deux plans semi-infinis, le calcul rhéologique montre un profil du champ de vitesses (voir la figure I-7) différent entre le front de matière et l'arrière du front. [33,34]





Le comportement du polymère au front de matière est décrit par "l'effet fontaine" [21,35-37].

Le profil des vitesses (fig. I-7) conduit à deux types d'écoulements en amont du front :

* un écoulement élongationnel (voir figure I-8a) prépondérant au coeur de la pièce, qui engendre de fortes orientations. Toutefois, l'effet isolant des couches solidifiées proches des parois limitent les vitesses de refroidissement et autorisent une relaxation importante à coeur;



Fig. I-8a : Ecoulement élongationnel.

* un écoulement de cisaillement (voir la figure I-8b) à l'interface entre le polymère solidifié et le polymère fondu en mouvement.





Fig. I-8b : Ecoulement de cisaillement.

Ces contraintes de cisaillement engendrent une forte orientation moléculaire dans une zone où les vitesses de refroidissement intenses empêchent quasiment toute relaxation.

Au plan macroscopique, l'observation du comportement de pièces injectées montre que les orientations induisent une anisotropie des retraits. On trouve généralement des relations du type :

Retrait longitudinal < Retrait transversal

Ce type de relation peut être largement modifié par des effets géométriques notamment.

A-4.1.3. Présence de charges ou de renforts.

Dans le souci d'améliorer les propriétés mécaniques, thermiques, rhéologiques ou simplement pour des raisons économiques, les polymères commerciaux contiennent souvent des renforts fibreux (généralement des fibres de verre courtes), ou des charges minérales (craies, talcs, ...).

Selon la nature et la géométrie de ces charges, le comportement dimensionnel des pièces injectées peut être affecté selon 2 cas:

A-4.1.3.1. Cas d'un renfort fibreux.

Les fibres de verre généralement utilisées en injection ont des dimensions réduites : diamètre $12\mu m$ et longueur 500 μm environ [38]. Elles sont incorporées au polymère à des taux variant entre 20 et 40% en masse.

Leur nature minérale les rend insensibles au retrait ou à la dilatation thermique. Leur effet immédiat est donc de diminuer le retrait volumique dans une proportion directement liée à leur taux volumique T_V . Pour un matériau isotrope, le retrait peut être estimé par la relation :

$$R_V = (1-T_V) * R_{VO}$$
 [I-r6]

où R_V est le retrait du polymère chargé de fibres; et R_{VO} est le retrait du polymère non renforcé.

Cette formule suppose que le comportement global du polymère reste identique en présence des fibres à celui du polymère non chargé. Cette hypothèse est bien vérifiée expérimentalement (voir Chapitre II) au niveau macroscopique.

Toutefois, leur géométrie fortement anisotrope rend les fibres très sensibles aux écoulements, et accentue considérablement l'anisotropie des retraits liée aux orientations moléculaires.

A-4.1.3.2. Cas des charges pulvérulentes

Ce type de charges, parmi lesquelles les craies, ont des dimensions très réduites (de 0.5 à 5 μ m [38]). Tout comme les fibres de verre, leur nature minérale les rend insensibles aux effets thermiques mis en jeu en injection et donc au retrait. La relation [I-r6] s'applique donc aussi dans ce cas.

Leur principal effet est de limiter les taux de retrait volumique (comme précédemment) en améliorant l'isotropie (grâce à l'amélioration des propriétés rhéologiques du polymère).

J. KUBAT et M. RIGDAHL [39] ont montré que l'incorporation de charges métalliques (à base fer et de cuivre) dans différents polymères (PEbd, PP, PC) contribuait à réduire les contraintes internes et à minimiser légèrement le retrait au moulage.

Ils ont observé une réduction croissante du retrait et du post-retrait avec le taux de charges métalliques présentes. La réduction des contraintes internes est attribuée à l'amélioration de la diffusivité thermique des polymères dont la faible valeur est responsable des hétérogénéités de refroidissement et donc des retraits différentiels dans la pièce.

A-4.2 Influence des paramètres géométriques.

Ils sont liés à la conception du moule et de la pièce. La complexité et la diversité des formes réalisables en injection rend impossible toute étude exhaustive de ces deux types de paramètres.

Concernant la géométrie de la pièce, nous ne retiendrons ici qu'un cas particulièrement représentatif et largement transposable à tout type de pièce, à savoir l'influence de l'épaisseur.

A-4.2.1 Influence de l'épaisseur de la pièce

Le retrait au moulage est une fonction croissante de l'épaisseur de la pièce. La figure I-9 ci-dessous illustre ce comportement dans le cas d'un polymère amorphe (ABS) et d'un polymère semi-cristallin (PET).





L'allure de la courbe varie selon la nature cristalline ou amorphe du polymère.

Ce comportement confirme l'une des règles de base de la conception des pièces injectées en thermoplastiques qui est de maintenir une épaisseur constante. Or on peut trouver localement une sur-épaisseur qui induira des retraits différentiels et une déformation de la pièce.

Le cas d'un angle droit (voir figure I-10), très commun, montre l'importance et la nuisance causée par le comportement présenté.





Au niveau de l'angle, la pièce présente une épaisseur supérieure à celle des autres faces (dans un rapport 1,414). Il en résulte des conditions thermiques déséquilibrées créant des retraits différentiels, voire la formation d'une vacuole.

A-4.2.2 Influence du moule

Un moule d'injection a 3 fonctions technologiques :

* donner sa forme à la masse de polymère fondu;

* assurer le refroidissement homogène de la pièce;

* éjecter la pièce refroidie.

De nombreux défauts liés au moule peuvent modifier le comportement dimensionnel de la pièce :

* les défauts du moule lui-même :

- erreur de prévision du retrait à la conception;

- tolérances d'usinage;
- erreurs d'usinage;
- différences entre les deux parties du moule.

* les défauts d'usure, principalement lors de l'utilisation avec des matériaux abrasifs (polymères renforcés de fibres de verre) ou corrosifs (PVC par exemple).

* la déformation élastique du moule.

Lors de l'injection, la pression interne peut atteindre 1000 à 1500 bars et provoquer une déformation en flexion des plaques du moule. On peut alors envisager 3 types de défauts sur la pièce :

- des épaisseurs inégales induisant des retraits différentiels;

- des défauts d'écoulement pouvant modifier les états d'orientation moléculaire;

- des bavures par ouverture du plan de joint.

* les défauts du circuit de refroidissement :

- erreur de dimensionnement;

- erreur(s) de conception (implantation);

-usure des canaux (fuites, bouchage,...) réduisant l'efficacité du circuit.

A-4.3.Influence des paramètres de transformation .

A-4.3.1. Principaux paramètres de mise en oeuvre

La maîtrise des différents paramètres de mise en oeuvre réglables sur une presse d'injection doit permettre de compenser les défauts liés à la conception, à l'usure des outillages ou au déplacement de l'équilibre thermodynamique atteint lors du cycle de fabrication. L'effet d'un paramètre dépend toujours de la nature du polymère ainsi que de la géométrie de la pièce et de l'histoire thermomécanique de la matière. Il est donc impossible de présenter de façon précise et exhaustive l'influence de chaque réglage. Aussi, nous ne retiendrons ici que l'évolution générale du retrait au moulage en fonction des principaux paramètres de transformation (Fig. I-11).

Fig. I-11 : Evolution-type du retrait au moulage en fonction des principaux paramètres de transformation.



Les évolutions présentées dans la figure I-11 montrent que la phase de remplissage est d'importance secondaire comparativement aux conditions thermiques et à la phase de maintien.

Ce résultat, dépendant de la géométrie de la pièce notamment son épaisseur a été observé par certains auteurs [41,42] et servira de base à la définition des paramètres étudiés expérimentalement (Chap.II).

A-4.3.2 Approche simplifiée du retrait.

La présentation des facteurs d'influence nous a permis de souligner la difficulté de prévoir le retrait de façon générale en raison du nombre de ces paramètres et de leurs multiples interactions. De plus, les renseignements tirés de la littérature technique ne permettent pas toujours d'interpréter localement le comportement du polymère afin d'analyser sa "réponse dimensionnelle".

Il nous apparait nécessaire de présenter sous une forme simplifiée l'évolution du polymère au cours des différentes phases du cycle d'injection afin de pouvoir quantifier leur propre influence sur le retrait. Nous allons donc reprendre les différentes phases présentées au § A-1.3, et y préciser le comportement du polymère. La figure I-12 schématise la section d'une pièce vue dans le plan (longueur,épaisseur) et du seuil d'injection correspondant à une restriction du canal d'alimentation.

Au cours du remplissage, le polymère s'écoule à vitesse élevée dans l'empreinte. Le refroidissement s'amorce dès le contact entre le polymère fondu et le moule régulé à basse température. Le débit important, associé à la forte viscosité du polymère, engendre un autoéchauffement au passage du seuil, qui limite sa solidification et crée localement un régime thermique différent de celui des autres zones de la pièce.

Au cours de cette phase, les orientations moléculaires créées sont figées en peau.

Une fois l'empreinte remplie la pression augmente brutalement avant d'être maintenue à un niveau constant suivant une consigne imposée (niveau de pression de maintien).

La figure I-12 montre la structure simplifiée de la section de la pièce pendant cette phase.

Fig. I-12 : Section de la pièce en phase de maintien.



Le retrait volumique dû au refroidissement du polymère dans l'empreinte est compensé en permanence par un nouvel apport de polymère fondu grâce à la pression de maintien.

Le débit est alors très faible et la dissipation visqueuse au seuil s'atténue. Lorsque la solidification du seuil est accomplie, l'empreinte est isolée physiquement et présente (en général) une structure biphasique avec :

* une peau solidifiée dont les variations dimensionnelles ultérieures sont liées à la dilatation thermique et aux relaxations de contraintes internes; * un coeur encore fluide, dont le volume spécifique élevé subira une importante diminution lors du passage à l'état solide, induisant ainsi un retrait non compensable par les paramètres de transformation.

Ce retrait, ainsi que les conditions thermodynamiques initiales lors du bouchage du seuil (principalement le niveau de pression interne et la carte thermique de la pièce), déterminera la formation de vacuoles dans la pièce ou la déformation en flexion des couches supérieures.

DARLINGTON et al. [43] a proposé un modèle permettant de calculer la variation de pression dans l'empreinte au cours du "post-remplissage".

La prévision du retrait final à ce niveau est rendue complexe à cause de l'intervention de nombreux paramètres souvent inter-dépendants :

- * effet d'isolation thermique de la peau solidifiée;
- * auto-échauffement local dû à la cristallisation du polymère [44];
- * effet de la cinétique thermique;
- * piézo-dépendance des phénomènes régissant la cristallisation;
- * refroidissement dans l'air après éjection, modifiant les cinétiques de refroidissement et conditionnant une contraction de la pièce en raison de la dilatation thermique.

Ce schéma simplifié du comportement d'un polymère au cours d'un cycle d'injection met en évidence l'importance des phénomènes thermiques, l'effet compensateur de la pression de maintien sur le retrait et aussi les nombreuses interactions entre les différents paramètres en jeu.

Il montre en outre que l'analyse du retrait impose un examen plus approfondi des phénomènes physiques engendrés par le cycle d'injection qui affectent la morphologie et le comportement du polymère.

Nous allons donc étudier, sur la base de publications scientifiques, la relation ternaire Mise en oeuvre - Structure - Retrait, de manière à analyser les facteurs morphologiques conditionnant le retrait.

B. RELATION MISE EN OEUVRE / STRUCTURE / RETRAIT .

Il existe peu d'études spécifiques [41,45,46] consacrées au problème de la stabilité dimensionnelle des pièces injectées. Néanmoins, de nombreux travaux ont été menés sur les relations entre la mise en oeuvre et la structure du polymère, ainsi que sur les effets de la structure sur les propriétés.

Nous avons mis en évidence dans la première partie de ce chapitre, 3 familles de paramètres conditionnant la précision dimensionnelle d'une pièce. Au cours de la présente partie, nous nous attacherons à faire le point des recherches sur la relation mise en oeuvre / structure / retrait.

Nous considérerons ,sauf spécifié dans le texte, le cas d'un polymère semi-cristallin, en particulier le Polypropylène, désigné par "PP". Ce polymère, très utilisé dans le milieu industriel a fait l'objet de nombreux travaux et constitue la base de l'étude expérimentale présentée aux chapitres II et III. Une présentation spécifique de sa structure est détaillée au chapitre II.

Nous ne nous attacherons ici qu'aux problèmes volumiques, responsables des retraits unidirectionnels. Les défauts géométriques (gauchissements), bien qu'étroitement liés aux retraits font l'objet d'un développement particulier au chapitre III.

B-1.Cristallinité des polymères thermoplastiques.

B-1.1 Notion de cristallisation

L'étude des cinétiques de cristallisation des polymères thermoplastiques, et notamment celle du Polypropylène, a été menée par de nombreux auteurs.

Tout phénomène de cristallisation à partir de l'état fondu fait intervenir deux notions [26,27] :

* une germination;

* une croissance cristalline à partir des germes formés.

La nature des germes cristallins est mal connue. On distingue néanmoins 2 types de germes :

* les germes homogènes, constitués de fragments de polymère cristallin présents dans le liquide surfondu. Ce type de germination est décrite par différentes théories, dont :

- la théorie d' HOFFMANN et LAURITZEN, s'appuyant sur des germes parallélépipédiques à repliements de chaînes (Figure I-13 a);
- la théorie de ZACHMANN et PRICE, reposant sur des germes micellaires (Figure I-13 b);



•

Fig. I-13 : Exemples de germes homogènes [26]

* les germes hétérogènes qui sont d'une nature différente de celle du polymère. La théorie de BINSBERGEN [26] décrit ce type de germination qui peut être fréquemment rencontrée en injection. En effet, les polymères commerciaux contiennent de nombreux adjuvants susceptibles de jouer le rôle d'agents de germination affectant la cinétique de cristallisation et modifiant suivant leur nature, la température de cristallisation [47].

La croissance cristalline conduit généralement à des sphérolites, quoique des morphologies différentes telles que des gerbes ou des comètes peuvent apparaître sous certaines conditions, principalement en fonction du régime thermique imposé.

Cette phase est décrite par la théorie d'HOFFMANN-LAURITZEN qui imposent une surfusion pour permettre le développement des entités cristallines. Le calcul donne l'évolution de l'épaisseur de ces entités au cours du temps, et donc la vitesse de croissance.

Des théories globales ont été développées pour décrire la cinétique de transformation, intégrant les phases de germination et de croissance en tenant compte de la géométrie des entités formées. Parmi celles-ci, les théories d'AVRAMI et celle d'EVANS sont les plus connues. Elles ne s'appliquent qu'au cas isotherme et décrivent par conséquent assez mal le processus d'injection. La théorie d'EVANS a été modifiée par OZAWA de manière à décrire le cas anisotherme, à vitesse de refroidissement constante.

MALKIN et al. a développé un modèle de cristallisation globale basée sur une approche autocatalytique du problème dans le cas isotherme [48] puis anisotherme [49].

CAMPBELL et BARKER [50] ont étudié l'influence de la pression et des états de contraintes sur la germination du polymère.

B-1.2. Caractérisation de la cristallinité.

Plusieurs techniques sont utilisables :

La microscopie optique en lumière polarisée révèle les structures cristallines. En effet celles-ci sont biréfringentes et apparaissent clairement lors d'une observation entre analyseur et polariseur croisés (Figure I-14)

Fig. I-14 : Sphérolite de Polypropylène cristallisé à 140°C en étuve (x 230)



L'observation au microscope permet d'étudier les différentes morphologies, la taille des sphérolites, leur répartition dans une pièce ou encore l'effet d'une charge d'un renfort fibreux ou d'un mélange de polymères.
Toutefois, la morphologie ainsi révélée étant une association des entités cristallines de base, les lamelles, constituées de repliements de chaînes [51], et de zones amorphes occupant les espaces inter-lamellaires, les phases cristalline et amorphe d'un polymère sont indiscernables par voie optique (figure I-5 d'après [28]) car intimement liées.

On caractérise souvent un polymère semi-cristallin par son taux de cristallinité, rendant compte de la proportion de phase cristalline dans l'ensemble de l'échantillon étudié.

La définition de ce taux varie en fonction de la technique expérimentale mise en oeuvre pour le caractériser. VERDU [52] cite 4 techniques dont les plus couramment utilisées sont :

- la diffraction des rayons X;

- l'analyse enthalpique différentielle (DSC);

et de façon plus marginale :

- la spectrométrie Infra-Rouge (IR), citée également par d'autres auteurs dont SAMUELS [53]

- la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La densitométrie est également utilisée et citée en référence par certains auteurs [20,54-56]

B-2.Mise en forme et cristallinité.

Les théories exposées ci-dessus sont souvent difficilement transposables au procédé d'injection car elles sont établies pour des régimes thermiques bien maîtrisés et en dehors de toute autre contrainte extérieure.

Or, au cours de la transformation, le polymère subit des vitesses de refroidissement largement supérieures à celles que l'on peut reproduire en laboratoire. Des calculs de thermique donnent des vitesses de refroidissement de plusieurs centaines de °C/seconde dans les zones de peau alors que les vitesses maximales reproductibles en DSC ne dépassent pas 100°C/mn.

De plus, la cristallisation et par conséquent, la structure cristalline d'une pièce injectée, dépendent de nombreux paramètres de la transformation : écoulements (débits, contraintes de cisaillement),thermique, pression (compactage et maintien) et paramètres géométriques (surfaces libres [57], état de surface des outillages ...) Nous allons décrire les effets de ces différents facteurs sur la cristallinité d'une pièce injectée.

B-2.1 Influence d'un écoulement.

Nous avons vu au § A-4.1.2 que, lors d'un écoulement dans le moule, les chaînes macromoléculaires à l'état fondu (donc dans une conformation amorphe), s'orientent dans le sens de l'écoulement. Ce phénomène a plusieurs effets sur la cristallisation [20,33,58,59]:

- * augmentation du nombre de germes (homogènes), induisant une réduction de la taille des entités cristallines formées;
- * arrangement préférentiel des germes en lignes parallèles à la direction de l'écoulement;
- * croissance anisotrope des cristaux lamellaires, car les chaînes macromoléculaires participant à la croissance des lamelles se déposent perpendiculairement à la l'axe de croissance. L'orientation provoquant une élongation des chaînes parallèlement au flux, privilégie une croissance plus rapide perpendiculairement au plan de la pièce. (Figure I-15)

Fig. I-15 : Croissance cristalline perturbée par un écoulement.



De plus, pour des écoulements d'intensité croissante, on pourra trouver des morphologies différentes [33,54,58,60] (figure I-16) :

* sphérolites (Fig. I-16a) ;

- * sphérolites aplatis en ellipsoïdes (Fig. I-16b);
- * disques ayant une section axiale en forme de gerbe (Fig I-16c);

- * modèles de KELLER. Deux modèles ont été proposés pour le Polyéthylène en fonction de la contrainte appliquée:
 - aux contraintes moyennes, la morphologie consiste en un empilement de fines couches sphérolitiques, formées de cristallites radiales et torsadées (Fig. I-16d)
 - à forte contrainte, les torsades des lamelles disparaissent et la texture est caractérisée par le parallélisme entre l'axe cristallographique c et la direction de l'écoulement (Fig. I-16e)
- Fig. I-16 : Evolution des morphologies cristallines en fonction de l'intensité de l'écoulement dont la direction est verticale. (d'après [58])



B-2.2. Influence de l'état de surface du moule.

A l'échelle microscopique, la surface d'une pièce métallique usinée apparaît rugueuse et favorise beaucoup la germination [58,61]. Le nombre important de germes ainsi formés en surface limite considérablement l'espace disponible à la croissance des sphérolites qui tendent à croître prioritairement vers l'intérieur de la pièce. FITCHMUN et NEWMANN ont montré que ce phénomène est responsable de la transcristallinité [58].

B-2.3. Influence des conditions thermiques.

* Influence de la vitesse de refroidissement

De nombreuses études menées en laboratoire, notamment par MONASSE [26,27], montrent l'influence de la vitesse de refroidissement sur la température de cristallisation T_{C} dans le cas d'un Polypropylène et de copolymères Ethylène-Propylène;

Des vitesses de refroidissement élevées rencontrées près de parois en injection, abaissent considérablement T_C et affectent les cinétiques de cristallisation, conduisant à des morphologies de tailles et de nature variées (gerbes, comètes,...) [20,22,28,54,56].

* Influence de la température d'injection.

FRANBOURG et RIETSCH [62] ont étudié l'influence de la température d'injection sur les morphologies cristallines pour deux polymères semi-cristallins (le POM, Poly-Oxy-Méthylène et le PEEK, Poly-Ether-Ether-Ketone).

Ils ont montré que le niveau de la température d'injection par rapport à la température d'équilibre thermodynamique T_F° conditionne la germination et, par conséquent, la taille des entités cristallines obtenues.

La température d'équilibre thermodynamique T_F° est la température à laquelle fondrait un polymère 100% cristallin, exempt de tout défaut. Elle peut être déterminée par calcul théorique, ou expérimentalement par une méthode décrite au Chapitre II.

FRANBOURG [62] a observé différentes morphologies selon la température d'injection T°_{inj}.:

* $T^{\circ}_{inj.} < T^{\circ}_{F}$: sphérolites de petite taille et en grand nombre;

* T°_{ini} .> T°_F : sphérolites de forte taille moins nombreux.

Ces résultats sont également confirmés par les travaux de SCHULTZ [28] et sont liés à la fusion totale des germes homogènes à des températures supérieures à la température d'équilibre thermomécanique.

* Influence d'un gradient thermique.

Dans un gradient thermique, les entités cristallines en développement rencontrent des zones de températures différentes qui déforment le sphérolite qui devient alors parabolique [33,58,59]. Ce phénomène contribue à la formation des zones transcristallines où, en raison du rôle isolant de la peau solidifiée, le gradient thermique perpendiculaire à la surface de la pièce oriente les sphérolites vers le coeur.

En injection, les nombreuses interactions liant les effets thermiques et rhéologiques rendent délicate l'interprétation des structures observées. B-2.4. Influence de la pression.

TROTIGNON et VERDU ont étudié l'influence du niveau de pression sur le taux de cristallinité d'une pièce injectée en Polypropylène [63,64] qui conduit à deux observations :

* le taux global de cristallinité dans l'épaisseur d'une pièce décroît avec le niveau de pression de maintien [63], (Figure I-17). Cet effet est attribué à l'augmentation de la viscosité du polymère fondu pendant la phase de refroidissement sous pression.

Fig. I-17 : Profil de cristallinité dans l'épaisseur de pièce injectée [64].



* un minimum relatif du taux de cristallinité est enregistré sous la peau (Figure I-17) à une distance croissant avec le niveau de pression appliqué [64]. Les auteurs attribuent ce phénomène à l'effet de "trempe" du pic de pression de compactage conjugué au refroidissement. La répartition des pressions nonhomogène à la fin du remplissage, est rendue uniforme lors du compactage [65] par un processus de diffusion [66]. On pourra donc considérer que l'effet de trempe s'applique à toute la pièce. L'augmentation de la température de cristallisation liée à l'application d'une pression de 60 MPa est de l'ordre de 20°C.

Ce comportement a également été observé par l'auteur [67]. Lors de l'injection, cet effet apparait brusquement lors du pic de compactage, qui peut atteindre temporairement 100 MPa ou plus. Or, dès le remplissage, la solidification (c'est-à-dire la cristallisation) progresse vers le coeur de la pièce en suivant le lieu des points vérifiant :

$$T(x,y,z,t) = T_C(x,y,z,t)$$
[I-r7]

où x,y,z sont les coordonnées du point considéré;

t le temps;

 T_C la température de cristallisation dépendant de la vitesse de refroidissement, des effets de cisaillement et de pression.

Lors du compactage, la pression, initialement à une valeur (faible) P_0 au temps t_0 , passe rapidement à une valeur P_0 +dP au temps t_0 +dt. Le front de cristallisation se décale alors brusquement vers le coeur, car la relation (12) donnant sa position devient :

$$T(x,y,z,t+dt) \# T_C(x,y,z,t) + dT_C/dP$$
[I-r8]

Ainsi, une zone cristallise dans des conditions défavorables, similaires à celles d'une trempe, induisant des défauts nombreux dans la structure cristalline qui conduisent à un abaissement sensible du taux de cristallinité local.

B-3. Structure d'une pièce injectée

B-3.1. Caractérisation au microscope.

L'observation de la section transverse perpendiculaire à la direction d'écoulement) d'une pièce injectée révèle une structure en couches (Fig. I-18). La distinction entre les différentes couches repose sur la taille des sphérolites observés ou sur leur forme. Fig. I-18 : structure "coeur/peau" d'une pièce injectée en Polypropylène, observée au microscope optique entre polariseur et analyseur croisés.



Le nombre et la dimension des zones ainsi observées dépend des conditions expérimentales de mise en oeuvre et de la position de l'échantillon sur la pièce [20].

Plusieurs descriptions [20,54,56,59,63,69-71] ont ainsi été avancées, faisant intervenir entre 2 et 6 couches dans l'épaisseur de pièces injectées.

D'une manière générale, on observe toujours très facilement sur le Polypropylène 2 couches distinctes [20,54]:

- * la peau, ne présentant généralement pas de motif d'extinction en croix de Malte fréquemment observé sur les sphérolites. Toutefois, des mesures du taux de cristallinité en DSC [63,64] ont montré que la peau ne peut pas être considérée comme amorphe. La formation de ces structures a lieu lors du remplissage qui favorise la germination conduisant à des entités de faible taille difficilement observables en microscopie optique.
- * le coeur, constitué de sphérolites de taille croissant, vers le centre de la pièce. Il cristallise sous des conditions thermomécaniques limitant la germination et favorisant le développement de structures de forte taille.

D'autres approches, font intervenir des couches supplémentaires, attribuées aux écoulements de cisaillement [70], à la pression ou aux effets thermiques [56]

KANTZ et al.[72] ont observé que le retrait au moulage croît avec la taille de la couche de peau.

B-3.2. Profil de cristallinité.

Les structures observées au microscope résultent d'une histoire thermomécanique locale qui conditionne également l'état et de cristallinité d'orientation du polymère dans la pièce.

Le taux de cristallinité local dans une pièce injectée dépend principalement de la température du moule [56], du taux de cisaillement [56] et de la pression de maintien [63].

Il est faiblement influencé par la température d'injection: MENGES [56] cite une variation de 0,5 % pour une augmentation de 80°C de la température d'injection dans le cas du Polypropylène.

Les mesures du taux de cristallinité par densitométrie, souvent plus précises que celles obtenues en DSC, peuvent néanmoins conduire à une valeur erronée en raison de l'effet de densification sous pression observé par ISAYEV [73] et GREENER [55] sur des polymères amorphes (PS et PMMA). Ce phénomène tend à augmenter les densités mesurées et conduit à conclure à un taux de cristallinité croissant.

VERDU et TROTIGNON [63] ont montré, à partir de mesures faites en DSC, que plus la pression augmente, plus le taux de cristallinité diminue (Fig. I-19) et passe de 65% pour une pression de maintien nulle à 61% pour une pression de 800 bars.





B-3.3. Profil d'orientation moléculaire.

Une répartition complexe de l'orientation moléculaire est observée dans des pièces injectées en thermoplastiques amorphes [36,56].

MAVRIDIS et al. [36] ont étudié par voie numérique l'influence des écoulements sur l'orientation moléculaire finale dans une pièce injectée en Polystyrène. Ils ont montré que l'effet fontaine est responsable de maxima d'orientation enregistrés sous la peau.

MENGES [42,56] a étudié le profil des orientations moléculaires par biréfringence dans l'épaisseur de pièces injectées en PS (Figure I-20). Deux pics apparaissent sous la peau alors que l'orientation moyenne dans la direction d'écoulement décroît vers le centre de la pièce :

- * le premier pic est attribué à la restriction de section engendrée par la solidification du polymère en paroi et augmentant les contraintes de cisaillement;
- * le second pic est attribué à l'effet du compactage, intervenant alors que la couche solidifiée a atteint des zones internes [31].





KAMAL [20] a obtenu des résultats similaires sur du Polyéthylène, par une mesure d'orientation basée sur l'étude en DSC des thermogrammes de fusion. Ceux-ci font apparaître 2 maxima dont l'un (correspondant à la température la plus élevée) est attribué aux cristaux formés sous l'influence des orientations (Figure I-21).





Le premier pic correspond à la fusion des cristallites formées par le refroidissement sous pression. Par conséquent le rapport Q2/Q1 est une mesure indirecte des orientations cristallines dont le profil est donné par la figure I-22. Ce profil montre deux maxima dont le plus intense est situé juste sous la peau, le second à une profondeur plus importante est attribué au compactage induisant des contraintes de cisaillement intenses à l'interface polymère solide/polymère fluide.

Fig. I-22 : Répartition des "orientations" de la phase cristalline dans le PE [20]



L'orientation moléculaire dépend principalement de la température d'injection et de la vitesse de remplissage [42]. Une diminution de l'un de ces deux facteurs entraîne une augmentation significative de l'orientation. L'influence du profil de vitesse au front d'écoulement décroît avec l'épaisseur de la pièce.

SCHMIDT et al. [42] a utilisé une mesure des retraits pour caractériser les orientations moléculaires sur du Polystyrène, bien que le retrait ne soit pas directement lié aux orientations sur un point de vue purement physique.

MENGES et al. [56] a étudié l'influence de la vitesse d'injection, de la pression de maintien et de la température d'injection sur les orientations moléculaires dans une pièce à géométrie complexe (figure I-23) en Polypropylène.

Fig. I-23 : géométrie de la pièce étudiée [56]



Le tableau ci-dessous résume les tendances observées :

	Paramètre	Dir. Parallèle	Dir. Perp.	
Vitesse Inj.		Croissant ⁺	Croissant ^{#0}	
	Température Inj.	Décrois. ⁺⁺	Décrois.+	
	Pression Maint.	Croissant ⁺		

Tableau I-3 : Evolution du niveau d'orientation en fonction de différents paramètres (d'après [56])

symboles : #0 = évolution très faible + = évolution marquée ++ = évolution très forte

Les parties anguleuses rencontrées sur la pièce n'ont pas d'influence significative sur les orientations.

B-4. Influence de la mise en oeuvre sur le retrait

B-4.1 Cas de polymères non chargés

Afin de limiter la durée et le coût de la phase de mise au point d'un moule d'injection, certains auteurs [41,45,46,74-77] ont étudié la stabilité dimensionnelle de pièces en polymères thermoplastiques.

Deux types d'approches ont été développées :

- * la prévision des retraits linéaires à partir des diagrammes PVT (présentée par JOHANNABER [3]), qui est délicate pour 3 raisons majeures :
 - difficulté de traduire les retraits volumiques en retraits linéaires;
 - impossibilité de mesurer la température réelle du polymère à chaque instant et en tout point de la cavité;
 - impossibilité de connaître exactement les conditions de pressions locales lors de la solidification.
- * l'étude statistique de l'influence de différents paramètres sur le retrait. L'avantage de cette technique est d'intégrer un nombre important de variables au cours d'un nombre limité de manipulations et d'indiquer le poids de chacun des paramètres étudiés sur une grandeur donnée. Toutefois, les paramètres de base évoluant en même temps, il est délicat voire impossible de quantifier l'effet réel de chaque paramètre.

G. SALLOUM et al.[41] ont utilisé cette dernière méthode pour étudier l'influence de 8 paramètres de transformation sur le retrait de disques injectés en Polyéthylène Haute Densité (PEhd) :

- * les températures d'injection et du moule;
- * les pressions d'injection et de maintien;
- * les durées d'injection et de refroidissement;
- * la vitesse d'injection;
- * le profil de la pression de maintien.

Les auteurs ont observé une évolution *LINEAIRE* des retraits linéiques et volumiques en fonction des paramètres étudiés.

En outre, ils ont observé que la vitesse d'injection et le profil de pression et de vitesse ont un effet négligeable sur le retrait.

Les autres paramètres ont été classés par ordre décroissant d'influence mesurée :

1°/ Pression de maintien;

2°/ Temps de refroidissement;

3°/ Température du moule;

4°/ Pression de compactage;

5°/ Température d'injection.

Une étude ultérieure [45] menée par la même équipe sur une plaque injectée en PEhd a conduit à des résultats analogues, bien que l'effet mesuré de la température du moule ait été moindre.

L'écart observé entre ces deux études pourtant proches (seule la géométrie de la pièce évolue), montre la difficulté à généraliser les résultats à partir de la méthode employée. Néanmoins, le classement des paramètres étudiés confirme l'analyse simplifiée du retrait présentée au § A-4.3.2 où l'importance de la phase de maintien et des échanges thermiques dans le moule avaient été signalés.

H.W.COX et al. [78] a étudié l'influence du temps de remplissage (donc de la vitesse d'injection) sur différentes propriétés de la pièce moulée (éprouvette de traction ISO1), dont son retrait.

Il a observé une faible dépendance du retrait vis-à-vis de la vitesse d'injection pour la plupart des polymères étudiés (Polyamide 6-6, Polyamide 6-6 + 30% fibres de verre, PolyAcrylonitrile-Butadiène-Styrène), sauf dans le cas du Polypropylène pour lequel le retrait sur la longueur croît avec le temps de remplissage (Figure I-24)

Précision et Stabilité Dimensionnelles des Thermoplastiques Injectés.





Cet effet est attribué par COX et al. à une relaxation importante des orientations dans le sens d'injection pour des temps de remplissage croissants. Cette interprétation est en contradiction avec celle de SCHMIDT et MENGES [42] qui ont mesuré des orientations croissantes pour des vitesses d'injection décroissantes.

MENGES [76] a étudié l'influence de la géométrie sur le retrait de pièces et notamment l'effet d'un angle pouvant conduire à une variation de l'angle entre la direction de l'écoulement et celle de la mesure conduisant au calcul du retrait. La figure I-25 montre que pour 2 niveaux de pression de maintien, le retrait mesuré sur la longueur d'une pièce décroît avec l'angle entre cette direction et celle des orientations.



Fig. I-25 : Influence de l'angle entre la direction d'écoulement et la direction de mesure sur le retrait [76]

B-4.2. Cas des polymères renforcés.

Dans le cas de polymères renforcés de fibres de verre ou contenant une charge minérale quelconque, l'orientation propre des charges et leur distribution dans la pièce vont affecter l'équilibre général et provoquer des hétérogénéités du comportement [79,81].

VINCENT [81] a étudié l'orientation de fibres de verre au cours d'un écoulement. Il a montré que les fibres ont une orientation variant par rapport à la direction du flux, en fonction du type d'écoulement rencontré:

* sensiblement parallèle dans le cas d'un cisaillement (en peau);

* stable et parallèle lors de l'écoulement dans un convergent (figure I-26a)

Fig I-26a : orientation des fibres dans un convergent [81]



* stable et perpendiculaire lors d'un écoulement dans un divergent (figure I-26b)

Fig. I-26b : orientation des fibres dans un divergent [81]



VINCENT [81] a étudié l'orientation des fibres dans un disque injecté. Il a montré que les fibres sont généralement parallèles au plan du disque et que leur orientation dans ce plan varie dans l'épaisseur :

- * en peau, les fibres sont légèrement orientées dans le direction de l'écoulement (radiale);
- * sous la peau, (à environ 0,25 mm pour un disque de 2 mm d'épaisseur), l'orientation est assez marquée parallèlement à la direction de l'écoulement;

* au coeur, l'orientation est perpendiculaire à la direction d'écoulement.

Des modèles mathématiques ont été proposés [80,82] pour prévoir l'orientation et la distribution de fibres de verres dans une pièce injectée. Ils ne permettent toutefois pas de prendre en compte les interactions entre les fibres, ni de prévoir des orientations de fibres inférieures à 10° par rapport à la direction du flux pour un écoulement de cisaillement. Enfin ils ne permettent pas de prendre en compte les inversions d'orientations rapportées par FOLKES en fonction de la vitesse d'injection (Figure I-27)

Fig. I-27 : Inversion d'orientation pour 2 vitesses d'injection différentes.



C. CONCLUSIONS

La précision et la stabilité dimensionnelles de pièces injectées sont difficilement prévisibles par un modèle mathématique simple, en raison du nombre important de facteurs non indépendants modifiant localement ou globalement son comportement dimensionnel.

La compréhension des variations dimensionnelles d'une pièce nécessite la connaissance des conditions de transformation qui, en imposant une histoire thermomécanique (locale) donnée pour une géométrie (locale) donnée régissent la structure (locale) et donc le comportement (local) de la pièce.

Les modèles proposés dans la littérature sont soit difficilement transposables au cas général (étude statistique constituant un cas particulier), soit basé sur des hypothèses trop restrictives (approche par le diagrammes PVT).

L'étude paramétrique du retrait, développée au chapitre II a pour but de préciser et de quantifier les évolutions du retrait et du post-retrait de pièces de géométrie simple, injectées avec différents polymères semi-cristallins. Le choix des paramètres étudiés est étayé par une étude préliminaire effectuée sur un mélange commercial PPO/PA dont les résultats confirment les données de la littérature. Nous ne distinguerons ici que les effets de la phase de maintien et ceux des échanges thermiques lors de la mise en oeuvre.

Précision et Stabilité Dimensionnelles des Thermoplastiques Injectés.

Les retraits différentiels locaux responsables des gauchissement conduiront à une étude plus fine de la structure des pièces injectées présentée au Chapitre III.

1

- [1] DANIELI D., Techniques de l'Ingénieur, A3815, (1979)
- [2] CHATAIN M., DOBRACZYNSKI A., Techniques de l'Ingénieur, A-3812, (1986)
- [3] JOHANNABER F., "Injection Machines : A User's Guide", Hanser Publisher, (1982)
- [4] LABROSSE M., Techniques de l'Ingénieur, A-3520
- [5] DOMINGAUS H, Revue Mat. et Tech., N° 8,9,10,11 et 12, (1976)
- [6] AUSTIN C., SPE ANTEC, Vol.32, p. 1419-1422, (1986)
- [7] Plastiques Flash, nov. 1985
- [8] DEHAY G., LEBOUVIER D., Séminaire "Modélisation de l'Injection des Thermoplastiques", Ministère de la Recherche, (Oct. 1988)
- [9] LATROBE A., BUNG H., DAVIDOFF A., Séminaire "Modélisation de l'Injection des Thermoplastiques", Ministère de la Recherche, (Oct. 1988)
- [10] SCHMIDT T.W., MENGES G., SPE ANTEC, Vol.32, p.92-96, (1986)
- [11] PHILIPON S., VINCENT M., AGASSANT J.F., LATROBE A., Séminaire "Modélisation de l'Injection des Thermoplastiques", Ministère de la Recherche, (Oct. 1988)
- [12] BERNHARD M., HSU C., SPE ANTEC, Vol.33, p. 262-263, (1987)
- [13] SINGH K.J., WANG H.P., SPE ANTEC, Vol.28, p. 330-331, (1982)
- [14] OPOLSKI S.W., KWON T.W., SPE ANTEC, Vol.33, p. 264-268, (1987)
- [15] AUSTIN C., SPE ANTEC, Vol.31, p. 764-766, (1985)
- [16] THOMAS R., SPE ANTEC, Vol.32, p. 201-205, (1986)
- [17] WANG V.W., HIEBER C.A., non publié.
- [18] HUILIER D., TERRISSE J., LENFANT D., DETERRE R., Pubilcation EAHP, Stage EAHP-CEMEF-ENSTIMD, (1985)
- [19] CHUNG T.S., RYAN M.E., Pol.Eng.Sci., 21 (5), p. 271-275, (1981)
- [20] TAN V., KAMAL M.R., SPE ANTEC, Vol.22, p. 339-343, (1976)
- [21] LAFLEUR P.G., KAMAL M.R., Pol.Eng.Sci., 26 (1), p. 92-110, (1986)
- [22] LAFLEUR P.G., KAMAL M.R., SPE ANTEC, Vol.29, p. 386-389, (1983)

Précision et Stabilité Dimensionnelles des Thermoplastiques Injectés.

- [23] EL HADJ M., Publication SDRC, (1990)
- [24] GREENER J., Pol.Eng.Sci., 26 (12), p. 886-892, (1986)
- [25] HUILIER D., TERRISSE J., Séminaire "Modélisation de l'Injection des Thermoplastiques", Ministère de la Recherche, (Oct. 1988)
- [26] MONASSE B., Thèse de Doctorat, ENS Mines de PARIS, (1982)
- [27] MONASSE B., Thèse de Doctorat d'Etat, ENS Mines de PARIS, (1987)
- [28] SCHULTZ J.M., Pol.Eng.Sci., 24 (10), p. 770-785, (1984)
- [29] SCHAFER I., non publié
- [30] MENGES G., STITZ S., Rev.Gen.Caout. et Plast., 49 (9), p. 715-722, (1972)
- [31] WILLEY S.J., ULMER A.S., SPE ANTEC, Vol.32, p. 173-177, (1986)
- [32] FLEISCHMANN E., KOPPELMANN J., Journ.Appl.Pol.Sci., Vol.41, p. 1115-1121, (1990)
- [33] DUFOSSE C., Thèse de Doctorat, ENS Mines de PARIS, (1990)
- [34] AGASSANT J.F., AVENAS P., SERGENT J.P., "La Mise en Forme des Matières Plastiques", Lavoisier, 2ème Ed., (1989)
- [35] GOGOS C.G., HUANG C.F., SCHMIDT L.R., Pol.Eng.Sci., 26 (20), p. 1457-1465, (1986)
- [36] MAVRIDIS H., HRYMAK A.N., VLACHOPOULOS J., Journal of Rheology, 32 (6), p. 639-663, (1988)
- [37] KAMAL M.R., CHU E., LAFLEUR P.G., RYAN M.E., Pol.Eng.Sci., 26 (3), p. 190-196, (1986)
- [38] "Kenndaten für die Verarbeitung Thermoplastischer Kunstoffe THERMODYNAMIK Teil 1", Hanser Publisher, (1979)
- [39] KUBAT J., RIGDAHL M., Pol.Eng.Sci., 16 (12), p. 792-798, (1976)
- [40] Plastiques Modernes et Elastomères, p. 58-64, (Janv.-Fev. 1980)
- [41] SALLOUM G., CHARLAND D., SANSCHAGRIN B., SPE ANTEC, Vol.31, p. 177-180, (1985)
- [42] SCHMIDT L., OPFERMANN J., MENGES G., Pol.Eng.Reviews, 1 (1), p. 1-17, (1981)
- [43] DARLINGTON M.W., SCOTT A.J., SMITH A.C., Pol.Eng.Sci., 26 (18), p. 1282-1289, (1986)
- [44] KAMAL M.R., LAFLEUR P.G., Pol.Eng.Sci., 24 (9), p. 692-697, (1984)

Précision et Stabilité Dimensionnelles des Thermoplastiques Injectés.

- [45] GIRARD P., SALLOUM G., HEBERT L.P., SANSCHAGRIN B., SPE ANTEC, Vol.32, p. 151-154, (1986)
- [46] RABINOVITCH E.B., SPE ANTEC, Vol.33, p.659-663, (1987)
- [47] MERCIER J.P., Pol.Eng.Sci., 30 (5), p. 270-278, (1990)
- [48] MALKIN A.Y., BEGHISHEV V.P., KEAPIN I.A., BOGOV S.A., Pol.Eng.Sci., 24 (18), p.1396-1401, (1984)
- [49] MALKIN A.Y., BEGHISHEV V.P., KEAPIN I.A., BOGOV S.A., Pol.Eng.Sci., 24 (18), p.1402-1408, (1984)
- [50] CAMPBELL K.W., BARKER Jr R.E., Pol.Eng.Sci., 25 (17), p. 1097-1102, (1985)
- [51] MANDELKERN L., Polymer Journal, 17 (1), p. 37-351, (1985)
- [52] VERDU J., Techniques de l'Ingénieur, A-3270 (3)
- [53] SAMUELS R.J., Pol.Eng.Sci., 28 (13), p. 852-856, (1988)
- [54] FUJIYAMA M., WAKINO T., KAWASAKI Y., Journ.Appl.Pol.Sci., Vol.35, p. 29-49, (1988)
- [55] GREENER J., Pol.Eng.Sci., Vol.8, p. 534-542, (1986)
- [56] MENGES G., RIES H., WIEGMANN T., Kunstoffe 77, Vol.4, p.433-437, (1987)
- [57] BILLON N., HAUDIN J.M., Publication CEMEF
- [58] COTTO D., HAUDIN J.M., Mat. et Techniques, p. 9-16, (Juin 1988)
- [59] MANZIONE L.T., SPE ANTEC, Vol.33, p. 285-288, (1987)
- [60] HAUDIN J.M., Publication CEMEF
- [61] TROTIGNON J.P., LEBRUN J.L., VERDU J., Plast. Rubber Process. and Applications, 2
 (3), p. 247-251, (1982)
- [62] FRANBOURG A., RIETSCH F., Polymer Bulletin, Vol.24, p. 445-450, (1990)
- [63] TROTIGNON J.P., VERDU J., Journ.Appl.Pol.Sci., Vol.39, p. 1215-1217, (1990)
- [64] TROTIGNON J.P., VERDU J., Journ.Appl.Pol.Sci., Vol.34, p. 1-18, (1987)
- [65] CHUNG T.S., Pol.Eng.Sci., 25 (11), p. 772-777, (1985)
- [66] HIEBER C.A., VANDENENGEL G., CHIANG H.H., SPE ANTEC, Vol.32, p. 181-184, (1986)

[67]	DELBARRE P., Mémoire DEA, Université de LILLE I, (1988)
[68]	VAN KREVELEN, "Properties of Polymers", ELSEVIER Publ., (1976)
[69]	FLEISCHMANN E., ZIPPER P., JANOSI A., GAYMEYER W., KOPPELMANN J., SCHURZ J., Pol.Eng.Sci., 29 (12), p.835-843, (1989)
[70]	BOWMAN J., HARRIS N., BEVIS H., Journ. of Mat. Sci., Vol.10, p. 63-76, (1975)
[71]	HSIUNG C.M., CAKMAK M., WHITE J.L., Intern.Pol. Processing V, Vol.2, p. 109-123, (1990)
[72]	KANTZ M.R., NEWMAN H.D., STIGALE F.H., Journ.Appl.Pol.Sci., 25(5), p.271-278, (1985)
[73]	ISAYEV A.I., HARIHARAN T., Pol.Eng.Sci., 25 (5), p.271-278, (1985)
[74]	GEYER H., Kunstoffe, doc. HOECHST, (1971)
[75]	GAUVIN R., NGUYEN Q.X., CHALIFOUX J.P., Pol.Eng.Sci., 27 (7), p.524-528, (1987)
[76]	HOVEN-NIEVELSTEIN W.B., MENGES G., SPE ANTEC, Vol.29, p.737-738, (1983)
[77]	KURFESS W., non publié
[78]	COX H.W., MENTZER C.C., Pol.Eng.Sci., 26 (7), p.488-498, (1986)
[79]	KARGER-KOCSIS J., Int.Pol.Sci.Technology, 17 (1), p. T17-27, (1990)
[80]	HEGLER R.P., MENNIG G., SPE ANTEC, Vol.31, p. 781-785, (1985)
[81]	VINCENT M., Thèse de Doctorat, ENS Mines de PARIS, (1984)
[82]	HIRSCH A.E., SPE ANTEC, Vol.33, p. 297-299, (1987)

١

CHAPITRE II :

ETUDE PARAMETRIQUE DU RETRAIT

L'étude bibliographique précédente a mis en évidence de nombreux facteurs d'influence du retrait ayant des origines différentes. Une étude systématique et exhaustive de ces paramètres est impossible.

Le but de cette partie est d'analyser et de quantifier l'influence des principaux paramètres technologiques de transformation sur le retrait au moulage et sur le post-retrait.

Le choix de ces différents paramètres est établi sur la base de l'étude bibliographique présentée au Chapitre I et d'une étude préliminaire réalisée dans le cadre du "GIS Alliages" (Groupement d'Intérêt Scientifique) présentée en annexe A1.

Les matériaux étudiés a été définis par les termes du contrat avec RENAULT. Ils sont au nombre de 5 et peuvent être scindés en deux groupes :

- * le NORYL GTX (mélange PPO/PA), ayant servi de support à l'étude préliminaire citée précédemment;
- * 4 autres polymères intervenant dans le cadre de l'étude paramétrique. Ils se définissent à partir de 2 homopolymères :
 - un Polypropylène (référencé "PP");
 - un Polybutylène Téréphtalate (référencé "PBT").

Les 2 autres polymères en sont dérivés et comportent :

- un Polypropylène chargé de 20% de Talc, référencé "PPT"
- un mélange expérimental à base de Polybutylène Téréphtalate et de Polypropylène, référencé "PPX"

Le Polypropylène servira de base à l'étude et à l'analyse ultérieure des phénomènes observés. Il fera l'objet d'un développement bibliographique plus détaillé concernant sa structure et sa morphologie.

A . CONDITIONS EXPERIMENTALES

A-1. Matériaux

Cinq polymères semi-cristallins différents ont été étudiés. Le tableau ci-dessous indique leur nature et les références (désignation pour l'étude, origine)

Désign.	Nature	Origine	
NORYL GTX	Mélange	NORYL GTX General Electric	
РР	Homopolymère	PP 3050 MN1 APPRYL	
PPT	PP + 20% Talc	PP X0320 APPRYL	
PBT	Homopolymère	ORGATER TMNO ATOCHEM	
РРХ	PBT/PP	mélange expérimental.	

Tab. II-1 : Nature et origine des polymères étudiés

A-1.1 Le Polypropylène

A-1.1.1 Structures cristallines du Polypropylène

Le Polypropylène est une polyoléfine obtenue par polymérisation du Propylène :

$$n(CH_2 = CH - CH_3) \qquad ---> -(-CH_2 - CH_2) - n$$

Trois types d'arrangement des groupements méthyle CH₃ sont possibles de part et d'autre du zig-zag planaire constitué par la chaîne carbonée principale (figure II-1) :

- si les groupes sont toujours du même côté du plan de la chaîne, le polymère est dit isotactique;
- si les groupes sont répartis alternativement de part et d'autre de la chaîne, le polymère est dit syndiotactique;
- enfin, si les groupes sont répartis de façon aléatoire le long de la chaîne, le polymère est dit atactique.
 - Fig. II-1 : Stéréoisomères du Polypropylène [13,15]



Seul le Polypropylène isotactique a des applications industrielles nombreuses.

Le Polypropylène atactique est incapable de cristalliser en raison du défaut d'ordonnancement régulier des groupes méthyles et se présente sous forme d'un produit mou aux applications industrielles limitées [13]. Le Polypropylène syndiotactique, bien que cristallisant dans un système orthorombique [13,15], n'a pas d'applications industrielles [13].

Dans le cas du Polypropylène isotactique, la conformation de la chaîne est une hélice 3_1 c'est-à-dire possédant 3 motifs monomères par pas d'hélice. L'arrangement de ces chaînes en un réseau cristallin impose deux conditions :

- la structure cristalline doit être compatible avec la conformation de la chaîne, imposée par la tacticité;
- cette structure doit minimiser l'énergie potentielle du système.

Il existe deux conformations stables correspondant à une hélice 3_1 gauche et une hélice 3_1 droite de même énergie potentielle. Ce sont de chaînes énantiomorphes.

L'arrangement de ces chaînes peut conduire à 3 types de structures :

- monoclinique ou α (Figure II-2): c'est la structure la plus stable car la plus compacte. C'est aussi la structure la plus courante. Elle peut être obtenue à partir de l'état fondu ou en solution. C'est la seule structure bien caractérisée du Polypropylène.

NAPOLITANO et al [4] décrit 2 variantes de la phase monoclinique dont la transition de l'une à l'autre ne s'effectue qu'au cours d'un traitement thermique à haute température (> 150° C).

Fig. II-2 : Structure monoclinique du PP [1]



phase α : monoclinique, a = 6,65 Å b = 20,96 Å c = 6,5 Å $\beta = 99 \text{ }20 \text{ '}$

- hexagonale ou β : apparait à partir de l'état fondu entre 110°C et 132 °C [1,5]. Elle est métastable. Plusieurs facteurs favorisent son apparition :
 - * un gradient thermique;
 - * un cisaillement;
 - * certains agents de nucléation.

En outre, cette phase est facilement identifiable en microscopie optique car elle présente une forte biréfringence négative en lumière polarisée. triclinique ou \$: c'est la forme la moins connue. Elle apparait lors de cristallisation à haute pression (> 1000 bars) sous un refroidissement lent [1,2,6]. On peut également l'obtenir à partir de polymères de très bas poids moléculaire ou en solution.

A-1.1.2 Etude du Polypropylène en DSC.

Les phases amorphe et cristalline ont des propriétés physiques différentes. Ainsi, le comportement d'un polymère semi-cristallin dépend de la proportion présente de chacune de ces phases, c'est-à-dire du taux de cristallinité.

Le taux de cristallinité Xc en masse d'un échantillon de polymère mesuré à partir d'un thermogramme de fusion en DSC est défini par:

où :

DHf est l'enthalpie de fusion de l'échantillon DHo est l'enthalpie de fusion du cristal pur de $Mn = \infty$

La détermination exacte du taux de cristallinité d'un polymère impose donc la connaissance de DHo, non directement mesurable car il est expérimentalement impossible d'obtenir un polymère 100% cristallin.

Ce facteur peut être obtenu :

- soit par un calcul théorique basé sur l'analyse de la structure cristalline des chaînes;

- soit selon une méthode expérimentale proposée par MONASSE [1,2] consistant à extrapoler la droite donnant l'évolution de l'enthalpie de fusion mesurée en DSC en fonction de la température de cristallisation jusqu'à la température d'équilibre thermodynamique T_F^{O} .

La température d'équilibre thermodynamique est une caractéristique intrinsèque d'une phase cristalline en équilibre avec le polymère fondu. Plusieurs méthodes de détermination ont été proposées.

Nous avons utilisé la technique expérimentale décrite par MONASSE qui consiste à extrapoler la droite Tf = f(Tc) à Tf = Tc (où Tf est la température de fusion et Tc la température de cristallisation). Nous avons ainsi obtenu une enthalpie de fusion DHo de 132 J/g pour une température d'équilibre thermodynamique de 218°C. Ces valeurs sont en bon accord avec celles de la littérature.

En outre, cette étude préliminaire menée sur le Polypropylène a permis d'étudier l'influence de la vitesse de refroidissement sur la température de cristallisation (maximum du pic exothermique). La figure II-3 montre cette évolution.





Les vitesses de refroidissement admissibles en DSC sont largement plus faibles que celles rencontrées lors du cycle d'injection. Un calcul simple réalisé dans le cas du Polypropylène donne des valeurs de la vitesse de refroidissement de l'ordre de 5 à 10 °C/s en coeur et jusque plus de 100 °C/s en peau. La figure précédente montre que la température de cristallisation mesurée en DSC diminue sensiblement avec la vitesse de refroidissement et que dans le cas de l'injection on peut l'estimer constante et de l'ordre de 85°C.

A-1.2 Autres polymères étudiés.

A-1.2.1 Le Polybutylène Téréphtalate PBT.

Il est obtenu par polymérisation de l'acide téréphtalique et du butane diol 1,4. Ce mode de polymérisation le rend très sensible à l'hydrolyse.

Une étude en DSC similaire à celle menée sur le PP a permis de déterminer une valeur de l'enthalpie de fusion du cristal pur : DHo = 75,8 J/g.

Les échantillons de DSC ont été soumis aux cycles thermiques suivants :

 10°C/mn
 10 mn
 dT/dt

 25°C
 ----->
 100°C
 ----->
 280°C

La vitesse de refroidissement dT/dt est modifiée pour chaque essai et induit des conditions de cristallisations différentes. L'état de cristallinité est ensuite caractérisé lors de la fusion entre 100°C et 280°C à 10°C/mn.

Les thermogrammes de fusion font apparaître deux types de comportement variant avec la vitesse de refroidissement imposée:

* pour les basses vitesses de refroidissement (0,5°C/mn, 1°C/mn et 2°C/mn), on observe un pic endothermique précédant le pic principal de fusion (figure II-4).





La position de ce pic endothermique évolue avec la vitesse de refroidissement imposée : la température à laquelle apparaît son maximum décroît avec dT/dt. Il peut être assimilé à la fusion préalable d'une famille de cristallites de structure différant de celle majoritaire dans le PBT.

* pour les vitesses de refroidissement plus importantes (5°C/mn, 10°C/mn, 15°C/mn, 20°C/mn et 30°C/mn), le phénomène est inversé puisqu'on enregistre un pic exothermique avant la fusion principale (figure II-5).





La position de ce pic exothermique décroît avec la vitesse de refroidissement, la position du pic principal de fusion étant elle peu affectée par dT/dt. Il peut être assimilé à une cristallisation préalable à la fusion. Son origine et son mécanisme demanderaient une étude plus approfondie et plus spécifique du PBT.

A-1.2.2 Le mélange expérimental PBT/PP

Ce mélange désigné ici sous le terme "PPX" est constitué à 53% de PBT et à 47% de PP.

Sa densité mesurée par double pesée vérifie une loi des mélanges pondérée par les taux massiques de chacun des constituants. Elle est de 1,083.

Le thermogramme de fusion réalisé en DSC à 10°C/mn sur un échantillon cristallisé lors d'un refroidissement à 80°C/mn (figure II-6) montre la présence des pics de fusion du PBT (à 191°C) et du PP (à 161°C). D'autre part, ces pics sont totalement indépendants et la fusion du PP est achevée avant le début de celle du PBT.



Fig. II-6 : Thermogramme de fusion du PPX à 10°C/mn après cristallisation à 80°C/mn à partir de l'état fondu.

Un comportement analogue est observé lors d'un refroidissement où la cristallisation du PBT est accomplie avant le début de cristallisation du PP. Ce phénomène interviendra de façon prépondérante sur le comportement dimensionnel des pièces injectées en PPX.

Enfin, nous avons étudié les thermogrammes de fusion du PPX après cristallisation à différentes vitesses de refroidissement (1, 2, 5, 10, 15, 20, 30 et 50°C/mn).

La comparaison des enthalpies de fusion à 10°C/mn respectivement du PP et du PBT dans le mélange avec celles des homopolymères purs déterminées à 10°C/mn et après des conditions de cristallisation analogues permet de retrouver le taux massique de chaque composant du mélange. On vérifie ainsi que :

où :

$$DH1_i = tm_i * DH_i$$
 [II-r2]

DH1_i est l'enthalpie de fusion du composant i, dans le mélange après cristallisation dans des conditions données;

DH_i est l'enthalpie de fusion du polymère i seul, après cristallisation dans les mêmes conditions;

tmi est le taux massique du polymère i dans le mélange.

Cette relation montre l'absence totale d'intéractions entre les deux polymères dans le mélange. A l'échelle macroscopique, ce comportement se traduit par une mauvaise homogénéité du matériau après injection, conduisant à une structure stratifiée de la pièce injectée et un délaminage important entre les différentes couches (figure II-7).

Fig. II-7 : Fractographie d'une pièce injectée en PPX au microscope électronique à balayage (x75)



A-2. Conditions de mise en oeuvre.

L'étude préliminaire réalisée dans le cadre du GIS ALLIAGES (voir Annexe A-I) a permis de distinguer deux phases essentielles dans l'approche du retrait de pièces injectées : le maintien en pression et les échanges thermiques dans le moule.

En outre, elle a montré que l'effet de la phase de maintien est particulièrement sensible près du seuil d'injection, alors que les effets thermiques sont bien mis en évidence sur un moule présentant un parcours de coulée important.

Ainsi, nous étudierons l'influence de la phase de maintien sur l'éprouvette ISO1 du moule "grappe d'éprouvettes" de l'Ecole des Mines de Douai, et l'influence des conditions thermiques sur le moule "spirale" de RENAULT.

A-2.1 Moule "grappe d'éprouvettes"

La figure ci-dessous montre la géométrie du moule.



Fig. II-8 : Géométrie du moule "grappe d'éprouvettes"

L'éprouvette "ISO1", en forme d'haltère et destinée aux essais mécaniques définis par la norme NFT 51034 fera l'objet des mesures dimensionnelles. Cette empreinte est équipée de deux capteurs de pression permettant d'enregistrer l'évolution de la pression du polymère au cours du cycle. Leur implantation est précisée sur le schéma de la figure II-8. Les mesures standards de l'éprouvette définies par la norme serviront de base aux calculs des retraits. Les dimensions utilisées sont les suivantes :

Longueur totale	:	200 mm
largeur dans les têtes	:	20 mm
largeur au centre	:	10 mm
épaisseur	:	4 mm

Ce moule est monté sur une presse d'injection horizontale BILLION de type H280/90, ayant une force de fermeture maximale de 90 tonnes. Le processus est piloté par un VISUMAT 4000 à microprocesseur.

A-2.2. Moule "Spirale".

La figure II-9 montre la géométrie du moule.

Fig. II-9 : Géométrie du moule "Spirale".



La cavité est équipée de 3 capteurs de pression dont les emplacements sont précisés sur la figure II-9.

Les longueurs utilisées pour le calcul des retraits sont indiquées par zone sur la figure II-

9.

Les autres dimensions sont :

largeur : 40 mm épaisseur : 3 mm

Ces valeurs correspondent aux dimensions standards de la pièce et non aux dimensions réelles du moule. Ainsi, les valeurs calculées de retrait ne seront comparables que pour une dimension donnée. La comparaison des taux de retrait entre les différentes directions impose le choix d'un réglage de référence par rapport auquel la variation de retrait sera calculée.

Ce moule est monté sur une presse d'injection horizontale DK-CODIM ayant une force de fermeture maximale de 400 tonnes. Le processus est piloté par microprocesseur.
B. ETUDE PARAMETRIQUE DU RETRAIT AU MOULAGE DE PIECES INJECTEES.

Le retrait des pièces injectées dépend de nombreux paramètres relatifs à la nature du polymère, la géométrie de la pièce et du moule et aux conditions de transformation. S'il sait maitriser l'influence de chaque paramètre de transformation sur le retrait de la pièce, le transformateur peut espérer soit compenser une erreur de conception ou un défaut d'usure du moule, soit affiner et ajuster au mieux les dimensions de la pièce par rapport aux tolérances imposées.

Le but de cette partie est de quantifier l'effet des quatre paramètres de transformation choisis à l'étude bibliographique du Chapitre I, et de l'étude préliminaire présentée an Annexe I.

Les paramètres étudiés au cours de cette partie sont issus des conclusions de l'étude expérimentale précédente. De manière à pouvoir quantifier l'effet d'un paramètre donné, on fera évoluer son niveau de part et d'autre d'un point de référence, alors que tous les autres réglages resteront constants à leur niveau de base.

Le Polypropylène constituera l'élément principal de l'étude et servira de base au modèle présenté au § B-4. . Le comportement des autres polymères permettra de mettre en évidence d'éventuelles variations par rapport au cas du PP et serviront ainsi à conclure quant à une généralisation possible des modèles proposés.

B-1. Etude de la phase de maintien.

La phase de maintien en pression consécutive au remplissage de l'empreinte et au compactage (voir § A-3.2 du Ch.I) peut être régulée selon deux critères indépendants : la durée du maintien et le niveau de pression dans l'empreinte.

D'autres paramètres peuvent également la caractériser:

- le mode de basculement en phase de maintien (sur une consigne de course, de temps, de pression hydraulique ou de pression sur le polymère dans l'empreinte)
- le type de régulation adopté : consigne de pression hydraulique constante par palliers, ou consigne de pression matière constante par palliers.

Toutefois, dans le but de limiter le nombre de paramètres expérimentaux et en adoptant un mode d'injection le plus largement utilisé dans l'industrie, nous n'étudierons pas ces différents cas ici. En effet, leur application n'apporte qu'une modification du comportement général que nous nous attacherons à analyser ici.

Les consignes de pression utilisées correspondront donc à des niveaux de pression hydrauliques constantes.

B-1.1 Conditions expérimentales

Les mesures dimensionnelles sont effectuées sur l'éprouvette ISO1. Les valeurs utilisées pour les calculs de retrait correspondent à la moyenne d'au moins 5 mesures indépendantes réalisées sur 5 éprouvettes injectées dans les mêmes conditions.

Les conditions thermiques sont fixées pour toute l'étude de la phase de maintien. Elles sont établies suivant les préconisations des producteurs qui donnent une température d'injection de 260°C pour le PBT, le PPT et le PPX. Cette température est supérieure à celle indiquée par APPRYL pour le PP. Elle a été néanmoins choisie afin de permettre une comparaison directe avec les autres polymères et notamment le PPT et le PPX.

Les consignes de régulation thermique du moule sont de :

- * 20°C pour le PP et le PPT;
- * 60°C pour le PPX;
- * 80°C pour le PBT.

B-1.2 Influence de la durée du maintien

Par abus de langage, cette durée sera désignée par "temps de maintien". Elle est définie par l'intervalle t2-t3 explicité au §A-3.2 du Chapitre I.

Le niveau de pression de maintien de référence est fixé à 80 bars hydraulique pour tous les matériaux. Cette consigne correspond à des valeurs différentes de pression du polymère en fonction de la nature de celui-ci.

Les temps de maintien ont évolué entre 5 et 20 secondes avec un incrément de temps de 5 secondes. La durée de refroidissement sans pression est ajustée de manière à maintenir constante la durée totale du cycle.

La figure II-10 ci-dessous montre l'évolution du retrait sur la longueur en fonction du temps de maintien dans le cas du PPT, du PPX et du PBT.



Fig. II-10 : Evolution du retrait sur la longueur de l'ISO1.

Le retrait décroit fortement et de façon linéaire avec la durée du maintien avant de se stabiliser à un niveau constant après un temps critique caractérisé par une discontinuité de la courbe (vers 15 secondes pour PP et 10 secondes pour PBT et PPX).

B-1.2.1 Mesures dimensionnelles

Ce comportement se reproduit pour tous les matériaux étudiés et pour les 3 directions de mesure (longueur, largeur, épaisseur). De plus, pour un matériau donné, la discontinuité apparait à la même abscisse qui correspond au temps de bouchage du seuil. Celui-ci peut être mesuré expérimentalement à partir des enregistrements de pression dans l'empreinte (figure II-11)





Les temps de bouchage du seuil ont été déterminés à partir des diagrammes de pression pour les différents matériaux étudiés et sont reportés dans le tableau II-2.

Polymère	PP	PPT	PBT	РРХ
temps de bouchage (s)	14	13	7,7	7,7

Tab. II-2 : Temps de bouchage mesurés sur l'ISO1.

Ces valeurs montrent nettement l'influence de la nature du polymère. Les valeurs obtenues sont également indépendantes de la présence du talc dans le cas du PPT.

Les temps de bouchage, plus courts dans le cas des polymères à base de PBT s'expliquent par la plus faible surfusion à 260°C pour le PBT (de l'ordre de 80°C) par rapport au PP (de l'ordre de 150°C). Toutefois, les effets thermiques au seuil sont très complexes en raison des autoéchauffements dûs aux gradients de cisaillement et au réchauffement provoqué par l'afflux de matière chaude tout au long du maintien effectif (jusqu'au bouchage). Les temps mesurés expérimentalement ne peuvent donc pas être facilement prévus par calcul.

Enfin, le PPX a un comportement rigoureusement identique à celui du PBT, malgré sa forte teneur en PP (47%). Ce comportement s'explique par le fait le PBT dans le mélange cristallise et donc bouche le seuil, alors que le PP est encore au dessus de son point de fusion.

B-1.2.2 Evolution du temps de bouchage

Une étude expérimentale sur le PP a été effectuée de manière à quantifier l'influence des différents paramètres de transformation sur le temps de bouchage du seuil.

Le temps de figeage du seuil de l'ISO 1 a été déterminé pour:

- * 3 niveaux de pression hydraulique (65, 75 et 85 bars)
- * 3 températures d'injection (220, 235 et 250°C);
- * 3 températures de moule (25, 45 et 60°C).

Les figures II-12 à II-14 montrent l'évolution de ce temps en fonction des paramètres étudiés.





Précision et Stabilité Dimensionnelles des Thermoplastiques Injectés





Fig. II-14 : Evolution du temps de bouchage en fonction de la température du moule (ISO1 - PP).



* le temps de bouchage décroît avec la pression de maintien. Ce comportement est dû à la piézo-dépendance de la viscosité et s'identifie à l'effet de trempe présenté au §B-2.4 du chapitre I.

L'évolution semble linéaire sur la plage des pressions étudiée. Elle est en outre de faible amplitude (pente moyenne = -0,065 s/bar⁻¹)et sensiblement constante quelle que soit la température d'injection.

- * le temps de bouchage croît avec la température du moule. Cette évolution n'est plus linéaire et l'amplitude de la variation est importante puisque le temps de figeage passe de 11 secondes pour un moule à 25°C et une pression de 75 bars à 14,8 secondes pour le moule à 60°C.
- * le temps de bouchage croît linéairement avec la température d'injection, dans une proportion sensiblement identique à celle provoquée par la température du moule.

Cette étude montre la prédominance des effets thermiques sur le comportement du polymère au seuil, l'impact du niveau de pression de maintien étant de second ordre.

B-1.3 Influence du niveau de pression de maintien.

Les consignes de pression hydraulique évoluent autour du point de réglage défini précédemment (80 bars) pour chaque polymère, dans un intervalle d'amplitude de 40% de cette valeur.

Tous les autres paramètres sont maintenus constants.

Des enregistrements de pression dans l'empreinte permettent de contrôler que la durée du maintien est toujours supérieure au temps de bouchage du seuil en tenant compte de son évolution en fonction du niveau de pression de maintien appliqué.

Le tableau II-3 ci-dessous donne les consignes de pression appliquées pour chaque polymère et chaque réglage.

PP - PPX	65	70	75	80	85	90	95	100	-
ррт	64	68	72	76	80	84	88	92	96
PBT	80	85	90	95	100	105	110	-	-

Tab. II-3 : consignes de pression de maintien étudiées

Précision et Stabilité Dimensionnelles des Thermoplastiques Injectés

La figure II-15 montre la correspondance linéaire entre la consigne de pression hydraulique et la pression résultante sur le polymère sur le capteur 1 (près du seuil).



Fig. II-15 : Correspondance entre consigne hydraulique et pression mesurée sur le polymère.

B-1.3.1. Mesures dimensionnelles

Les figures II-16 à II-18 donnent l'évolution des retraits mesurés sur les trois directions pour les différents polymères étudiés.



Fig. II-16 : Evolution du retrait sur la longueur en fonction de la pression de maintien (ISO1 - PP).





Fig. II-18 : Evolution du retrait sur l'épaisseur en fonction de la pression de maintien (ISO1 - PP).



On constate :

- * une évolution décroissante et linéaire pour tous les polymères, avec des discontinuités pour le PBT liées à l'apparition de bavures à haute pression. Ces points ne sont pas pris en compte pour l'analyse qui suit.
- * une identité quasiment parfaite entre le comportement dimensionnel du PBT et celui du PPX qui contient pourtant 47% de PP. Ce phénomène est dû au fait que le PBT cristallise à très haute température (supérieure à la température de fusion du PP), et impose ainsi sa structure au mélange. Un résultat similaire avait été mis en évidence par la mesure du temps de bouchage du seuil.
- * la hiérarchie des polymères en terme de retrait est identique sur la longueur et la largeur, alors qu'elle s'inverse sur l'épaisseur. On a ainsi :

R(PPT) < R(PP) < R(PBT) = R(PPX) sur les longueur et largeur;

R(PBT) # R(PPX) < R(PPT) < R(PP) sur l'épaisseur.

Ce résultat confirme l'effet de minimisation du retrait par la charge minérale (talc).

* les valeurs de retrait obtenues sur les 3 dimensions sont très différentes et confirment les observations énoncées lors de l'étude préliminaire sur le NORYL GTX (voir Annexe A1).

Toutefois, les retraits ayant été calculés sur la base des dimensions nominales de l'éprouvette ISO1, et non en fonction des dimensions exactes du moule, toute conclusion basée sur une comparaison des valeurs absolues de retrait serait erronée.

On peut néanmoins transcrire les évolutions respectives du retrait sur la longueur, la largeur et l'épaisseur des pièces en terme de "retrait relatif" calculé à partir des dimensions de l'éprouvette correspondant au réglage de référence (consigne de pression hydraulique à 80 bars) par la formule suivante :

$$dR/Ro = 1 - D(P)/D(80)$$
 [II-r3]

avec :

D(P) = dimension mesurée pour le réglage à la pression P; D(80) = dimension mesurée à 80 bars

Les évolutions linéaires sont alors comparables (figure II-19 dans le cas du PPT), et mettent en évidence la variation importante du retrait sur l'épaisseur (de l'ordre de 2% autour du point de référence).



Fig. II-19 : Evolution du retrait relatif en fonction de la variation de pression par rapport au point de référence.

La pente des droites dR/Ro = f(P) exprime un gain, c'est-à-dire une sensibilité au retrait d'un matériau donné pour une variation donnée de la consigne de pression. Elle peut être assimilée à une "compressibilité unidirectionnelle" du polymère à l'état fondu. En effet, la compressibilité d'un corps est définie par :

$$b = 1/V (dV/dP) a T cst$$
 [II-r4]

Or, la pente des droites de la figure II-19 peut s'exprimer sous la forme :

$$P = 1/X (dX/dP) a T cst$$
[II-r5]

puisque la température du moule et du polymère sont maintenus constantes. La figure II-20 cidessous exprime la valeur de cette compressibilité unidirectionnelle calculée à partir des retraits sur la longueur de l'éprouvette ISO1.

où :



Fig. II-20 : "compressibilité" unidirectionnelle mesurée sur la longueur de l'ISO1.

Cette figure montre d'une part une compressibilité maximale pour le PP. D'autre part, la compressibilité du PPX suit de façon satisfaisante une loi des mélanges sur la longueur. On montre en effet que la compressibilité d'un mélange est donnée par une relation du type :

$$Xmél. = t1 X1 + (1-t1) X2$$
 [II-r6]

Xmél. = compressibilité du mélange (1+2)
X1 = compressibilité du composant 1
X2 = compressibilité du composant 2
t1 = taux volumique du composant 1

Toutefois, dans le cas du PBT, les mesures sur la largeur et l'épaisseur ayant été perturbées par l'apparition précoce de bavures (liée à une compressibilité plus faible de ce polymère), il est impossible de vérifier expérimentalement la loi des mélanges sur les grandeurs volumiques.

Seuls le PP et le PPT conduisant à des évolutions linéaires satisfaisantes sur les 3 directions permettent d'accéder à la mesure expérimentale du retrait volumique. La mesure expérimentale du volume des éprouvettes a été réalisée par double pesée dans l'air et dans l'éthanol (d=0,81) suivant le principe d'Archimède.

Précision et Stabilité Dimensionnelles des Thermoplastiques Injectés

Nous avons ainsi pu comparer l'évolution du volume réel mesuré des éprouvettes et l'évolution calculée à partir des mesures de retrait dans les 3 directions de l'espace en fonction d'une variation donnée de consigne de la pression de maintien. La figure II-21 ci-dessous montre la bonne adéquation de l'évolution des volumes mesurés avec celle des volumes calculés. L'écart existant entre les deux séries de valeurs peut être attribué à la géométrie de la pièce différant d'une plaque rectangulaire.





On vérifie ici que le retrait volumique peut être correctement approché par la somme des 3 retraits unidirectionnels sur une géométrie simple. Par conséquent, la valeur de retrait maximale obtenue sur l'épaisseur gouverne le retrait volumique.

B-1.3.2 Evolution des masses et densités

La masse des éprouvettes croît en fonction du niveau de pression de maintien appliqué (figure II-22). Les points expérimentaux portés sur ce diagramme correspondent à la moyenne arithmétique d'au moins 5 mesures sur 5 échantillons distincts d'une référence donnée.





Les masses croissent linéairement en fonction du niveau de pression de maintien.

Le cas du PBT est perturbé par l'apparition des bavures qui font dériver la caractéristique M = f(P) à partir de 105 bars. Seules les valeurs correspondant aux pressions inférieures seront prises en compte.

Le tableau II-4 ci-dessous reporte la pente k de chacune des droites M = f(P) pour les polymères étudiés.

Matière	PP	PPT	PPX	PBT	
Pente(*10 ⁻³ g/bar)	6,357	6,36	7,46	8,667	

Tab. II-4 : Variation de masse en fonction de la pression.

L'analyse de ces résultats montre que :

* le PPX suit une loi des mélanges pondérée par le taux massique de chacun de ses composants :

$$k(PPX) = 0.47 * k(PP) + 0.53 * k(PBT)$$
 [II-r7]

* le PPT a un coefficient sensiblement identique à celui du PP. Ce comportement montre que le talc est bien entendu totalement inerte vis-à-vis de la pression (incompressible) et par conséquent l'évolution de la masse de l'éprouvette est régie par l'évolution du PP.

Des mesures de densité ont été effectuées sur des éprouvettes ISO1 injectées à différents niveaux de pression de maintien. Les éprouvettes ont été découpées en tronçons de 20 mm de longueur, et la densité de chaque échantillon a été mesurée par double pesée. La précision des mesures par cette méthode est de 5 10^{-4} .

La densité mesurée pour chaque polymère est constante quelque soit le niveau de pression de maintien (figure II-23 dans le cas du PPT).



Fig. II-23 : Densité moyenne des éprouvettes en PPT injectées à différents niveaux de pression de maintien.

Le tableau II-5 ci-dessous donne la valeur moyenne des densités mesurées pour chaque polymère :

 Matière	РР	РРТ	PPX	PBT	
Densité	0,905	1,051	1,084	1,308	

Tab. II-5 : Densités mesurées sur les pièces injectées.

Remarque :

Ce résultat ne concerne que des mesures de densité sur une pièce prise de façon globale et n'exclut aucunement une évolution locale de la densité sur la pièce, notamment dans l'épaisseur.

En effet, à l'échelle microscopique, la densité rend compte de la cristallinité locale du polymère dans la pièce. Or, l'analyse bibliographique d'une part (voir § B-3.2. du chapitre I) et des mesures réalisées sur des pièces injectées en Polypropylène d'autre part, ont montré que le taux de cristallinité Xc évolue dans l'épaisseur. De plus, VERDU et TROTIGNON ont montré qu'il décroît avec la pression de maintien.

Ces évolutions de Xc sont de l'ordre de 5% en moyenne (VERDU et TROTIGNON ont mis en évidence une variation de Xc de 65% à 61% pour une pression de maintien évoluant entre 0 et 80 MPa). D'après les valeurs de densité de la phase cristalline ($d_c=0,932$) et de la phase amorphe ($d_a=0,850$) issues de la littérature, la variation résultante de la densité moyenne pour une variation de pression de 80 MPa est de 0,84%, soit dans le cas du PP, un écart proche de la précision des mesures expérimentales.

B-2. Etude des conditions thermiques.

<u>Remarque</u> : le comportement du PP dans ce cas a fait l'objet d'une étude particulière dans le cadre du GIS ALLIAGES. Elle ne sera pas reprise ici, les résultats confirmant le sens des observations faites sur le PPT, le PPX et le PBT.

Un grade du PBT renforcé de 30% en masse de fibres de verre courtes, désigné sous la référence PBT FV, est incorporé à l'étude. B-2.1. Conditions expérimentales.

Les pièces sont injectées dans le moule spirale de RENAULT, présenté au § A-2.2. .

La vitesse d'injection est ajustée à celle utilisée dans le cas de l'éprouvette ISO1 et la pression de maintien régulée sur une consigne de pression hydraulique constante pendant un temps supérieur au temps de bouchage du moule.

Le niveau de pression est choisi de façon à ce que, lors du passage en maintien, la pression mesurée sur le polymère au niveau du capteur situé près du seuil soit similaire à celle obtenue sur l'éprouvette ISO1 pour le réglage de référence de l'étude de la phase de maintien (80 bars hydrauliques).

La régulation thermique du moule est telle que la température mesurée par thermocouple dans la masse de chaque partie de l'outillage après stabilisation (au moins 20 cycles d'injection) pour une température donnée soit identique (à 2°C près) à la température de consigne servant de référence.

Les températures d'injection indiquées comme référence correspondent à la température de la dernière zone de chauffage du fourreau de la presse. La buse est régulée à 5°C au dessus de cette température de manière à éviter un point "froid".

B-2.2. Influence de la température du moule.

La température d'injection est fixée à la même valeur pour tous les polymères étudiés : 265°C.

Le tableau II-6 suivant indique les températures de consigne utilisées pour l'injection en fonction des différents polymères.

Cas	РРТ	РРХ	PBT	PBT FV
1	10 (12,5)	1	40 (40,9)	40 (40,5)
2	20 (20,4)	40 (40,8)	60 (59,8)	60 (60,3)
3	40 (41,7)	60 (60,2)	80 (81,9)	80 (80,8)
4	60 (59,4)	95 (93,4)	95 (93,2)	95 (93,0)

Tab. II-6 : Températures de consigne des différents lots. Entre parenthèses: températures mesurées (en °C) par des thermocouples insérés dans la masse du moule.

B-2.2.1 Mesures dimensionnelles.

Quel que soit le polymère étudié, on observe un retrait croissant dans toutes les directions en fonction de la température du moule. De façon analogue au comportement observé lors de l'étude du maintien en pression, la variation du retrait est nettement plus importante sur les épaisseurs que sur les autres dimensions.

Les mesures sur la largeur de la spirale ont été perturbées par la présence de toiles, notamment dans le cas du PBT et du PPX.

La figure II-24 ci-dessous illustre l'évolution croissante du retrait sur la longueur L2 pour les 4 polymères injectés.



Fig. II-24 : Retrait sur la longueur L2 en fonction de la température du moule (PBT, PPX, PBT FV, PPT)

Cette évolution est linéaire pour les retraits sur les longueurs et sur la gamme des températures étudiées.

Les charges minérales (talc et verre) ont 2 effets :

- * un effet stabilisateur, rendant quasiment nulle l'évolution du retrait en fonction de la température du moule;
- * un effet de réduction de la valeur absolue du retrait, dû à leur nature inerte., similaire à celui observé lors de l'étude de l'influence de la phase de maintien.

B-2.2.2 Influence du parcours d'écoulement.

Les mesures dimensionnelles effectuées sur les épaisseurs montrent :

* des taux de retrait plus importants dans le cas des polymères chargés (PPT et PBT FV). Ce résultat avait été acquis lors de l'étude précédente et montre que l'effet réducteur de retrait des charges minérales n'est valable que dans la direction de l'écoulement globalement confondue avec la direction d'orientation de ces charges; * une nette influence de la longueur d'écoulement (parcours de coulée) qui augmente considérablement le retrait. La figure II-25 illustre le cas du PPT. On note une influence plus sensible de la longueur d'écoulement induisant une variation de la température du polymère le long de la pièce que de la température du moule.

Fig. II-25 : Evolution du retrait sur l'épaisseur dans le cas du PPT en fonction du parcours de coulée et de la température du moule.



B-2.2.3. Evolution des masses et densités.

La masse des spirales injectées à des températures de moule différentes décroissent en fonction de ces températures (Figure II-26)



Fig II-26 : Evolution de la masse des spirales en fonction de la température du moule.

Des mesures de densité globales effectuées en différents points des spirales ne permettent pas de mettre en évidence une variation sensible en fonction de la température du moule, ni de la longueur d'écoulement. Ce comportement est similaire à celui qui a été observé sur les éprouvettes ISO en fonction de la pression de maintien.

Toutefois, la longueur de la pièce induisant des variations sensibles de la température du polymère, donc de sa viscosité et par conséquent de la répartition des pressions internes, il est ici impossible de vérifier expérimentalement une loi linéaire liant la masse au retrait volumique de la pièce.

B-2.3. Influence de la température d'injection.

La température du moule a été maintenue constante à un niveau dépendant des préconisations fournies par les producteurs pour chaque polymère. Le tableau II-7 ci-dessous précise ces réglages :

Polymère	PBT	PBT FV	РРТ	PPX	
Temp. (°C)	80	80	20	60	

Tab. II-7 : Consignes de température du moule

Les températures d'injection évoluent suivant les valeurs :

	PBT	PBT FV	РРХ	PPT	
1	240	240	240	220	
2	260	260	260	240	
3	280	280	280	260	
4	300	300	300	280	-

Tab. II-8 : Consignes de températures d'injection.

La pression de maintien et la vitesse d'injection sont maintenues au même niveau que pour l'étude précédente.

B-2.3.1 Mesures dimensionnelles.

Le retrait dans les 3 directions décroît avec la température d'injection, quel que soit le polymère étudié. La figure II-27 ci-dessous montre l'évolution du retrait sur la longueur L2 en fonction de la température d'injection pour tous les polymères.



Fig. II-27 : Evolution du retrait sur la longueur L2 en fonction de la température d'injection.

Les mesures dimensionnelles sur les épaisseurs le long de la spirale montrent l'influence prépondérante du parcours de coulée sur l'évolution du retrait. La figure II-28 ci dessous illustre cet effet dans le cas du PPT. L'ordre de grandeur des variations de retrait le long de la spirale est identique à celui observé pour des températures de moule variables (figure II-25).



Fig. II-28 : Evolution du retrait sur l'épaisseur en fonction du parcours de coulée et de la température d'injection.

Précision et Stabilité Dimensionnelles des Thermoplastiques Injectés

B-2.3.3 Evolution des masses et densités.

La masse des spirales croît de façon linéaire avec la température d'injection (figure II-29).



Fig. II-29 : Evolution de la masse des spirales en fonction de la température d'injection.

En outre, la mesure de densité globale des pièces ne fait apparaître aucune variation significative ni le long d'une spirale donnée, ni en fonction des différentes températures d'injection utilisées pour un matériau donné.

Néanmoins, comme dans le cas précédemment étudié, la géométrie de la pièce et l'influence manifeste du parcours de coulée induisant des variations sensibles des taux locaux de retrait ne permet pas de vérifier expérimentalement une loi linéaire liant la masse au retrait volumique des spirales.

B-3. Influence comparée des conditions d'injection.

B-3.1. Relation entre masse et retrait volumique.

Dans tous les cas, l'évolution de la masse des pièces est linéaire en fonction du paramètre étudié.

Chapitre II

De plus, la densité globale mesurée sur les pièces après stabilisation à 23°C est indépendante des variations des paramètres de mise en oeuvre.

Si on exprime la variation de masse M par rapport à la variation du paramètre X on a :

$$dM/dX = ro * dV/dX + V * d(ro)/dX$$
 [II-r8]

Xest le paramètre étudié (Pmaint.,T°moule ou T°inj.)dM/dXest la pente de la droite M = f(X)roest la masse volumique de la pièceVest le volume de la piècedV/dXsont respectivement la variation du volume d(ro)/dXet dela masse volumique (mesurée à 23°C)
en fonction du paramètre étudié.

Or la masse volumique étant constante on a :

$$d(ro)/dX = 0$$
 [II-r9]

d'où :

où :

$$dM/dX = ro * dV/dX$$
 [II-r10]

soit encore, en écrivant l'expression du retrait volumique Rv:

$$Rv = 1 - V/Vo$$
 [II-r11]

on a :

$$dM/dX = -ro * Vo * d(Rv)/dX$$
[II-r12]

On obtient donc une relation linéaire entre la masse d'une pièce et son retrait volumique.

B-3.2. Vérification expérimentale.

La relation précédente [II-r12] est bien vérifiée sur les éprouvettes ISO1, injectées dans des conditions de maintien variables (figure II-30).



Fig. II-30 : Evolution du retrait volumique en fonction de la masse des éprouvettes (PP,PPT,PPX)

En calculant la pente des droites M = f(P.matière) et de Rv = f(P.Matière) on obtient une valeur de Vo sensiblement identique dans les trois cas (0,1098 / 0,1257 / 0,1342), ce qui vérifie la relation [II-r12].

La géométrie des spirales empêche le calcul fiable du retrait volumique en raison des longueurs importantes mesurées et de l'influence du parcours de coulée sur le retrait, tant en fonction de la température du moule que de la température d'injection.

B-3.3. Comparaison des conditions d'injection.

A densité constante, on peut donc suivre l'évolution du retrait volumique d'une pièce en mesurant sa masse. Ce résultat peut présenter un intérêt pour le transformateur pour lequel une pesée est beaucoup plus rapide qu'une mesure dimensionnelle.

En outre, il permet de quantifier l'influence des différents paramètres de mise en oeuvre sur la masse, donc sur le retrait volumique global des pièces injectées.

Les mesures ayant été réalisées sur des pièces différentes, nous utiliserons des grandeurs adimensionnelles indépendantes de la géométrie de la pièce utilisée. Ainsi, pour chaque paramètre étudié, nous choisissons un réglage de référence, Xo et nous traçons la caractéristique :

dM/Mo = f(dX/Xo)

où :

Mo est la masse de la pièce pour le réglage Xo dM/Mo est la variation relative de masse pour le réglage X

dX/Xo est la variation relative du réglage étudié.

La pente de ces droites peut être définie comme une sensibilité de la masse, et par conséquent du retrait volumique, au paramètre X.

Le diagramme de la figure II-31 donne ces différentes "sensibilités" pour les polymères étudiés en fonction de la pression de maintien, de la température d'injection et de la température du moule.





On remarque une sensibilité quasiment constante pour tous les matériaux en fonction de la pression de maintien.

La sensibilité du PBT et du PBT FV à la température d'injection est nettement plus importante que celle du PP et du PPX. Ce comportement peut être attribué à la température de cristallisation plus haute dans le cas du PBT, réduisant l'intervalle où le polymère est à l'état fondu et donc où le retrait dû au refroidissement est possible.

B-4. Analyse du retrait en injection.

Le retrait est dû au changement d'état du polymère qui passe de l'état fondu à l'état solide en subissant une diminution importante de son volume spécifique lors d'un refroidissement.

Or, au cours d'un cycle d'injection, ce refroidissement du polymère s'opère dès son contact avec le moule, et vient par conséquent se superposer aux différentes phases du cycle (remplissage, compactage, maintien, refroidissement sans pression).

Aussi, une prévision fine du retrait de pièces injectées nécessite-t-elle une modélisation du cycle entier, intégrant la géométrie de la pièce et des lois de comportement capables de rendre compte de la réponse du polymère aux contraintes thermomécaniques de la transformation. Un tel calcul sort du cadre de cette étude expérimentale. De plus, il est réalisé par certains logiciels commercialisés ou en cours de développement.

L'objectif du modèle proposé ci-après est d'expliquer l'anisotropie des retraits d'une part et leur évolution en fonction des paramètres de transformation étudiés afin de mettre en évidence l'origine du comportement observé. Les valeurs absolues obtenues, bien que compatibles avec les ordres de grandeur généralement observés, ne peuvent pas être considérés comme exacts en raison des hypothèses restrictives formulées à la base du calcul. Le raisonnement et les valeurs numériques utilisées correspondent à une plaque d'épaisseur $2.e^{O}_{2}$ injectée en Polypropylène.

B-4.1. Principe du calcul.

Au cours du refroidissement dans le moule la pièce présente une structure biphasique constituée d'une peau solide à pression interne nulle et un coeur fondu maintenu sous pression (figure II-32).





Tant que la pression maintenue au coeur de la pièce est effective, le retrait est rigoureusement nul, puisque la pièce a exactement les dimensions du moule. Le retrait final, mesuré après stabilisation de la pièce à la température de mesure Tmes = 23°C peut donc être attribué aux variations dimensionnelles des 2 phases constituant la pièce.

On considérera que :

- * la peau solidifiée subit une contraction thermique simple entre la température moyenne y régnant lors de l'annulation de la pression dans le coeur et Tmes ;
- * le coeur subit un retrait volumique noté Rv^O dû à la transition de phase entre l'état fondu et l'état solide. Ce retrait sera supposé isotrope. Par conséquent, les retraits unidirectionnels R; qu'il engendre dans chaque direction i sont identiques et :

$$R_{i} = Rv^{0}/3 \qquad [II-r13]$$

Ainsi, la prévision du retrait impose la connaissance de 2 inconnues :

- * la position du front de cristallisation à chaque instant dans la pièce;
- * l'instant t(P=0) où la pression interne s'annule au coeur de la pièce.

B-4.2 Calcul de la position du front de solidification.

B-4.2.1 Hypothèses du calcul.

Afin de simplifier le problème, nous ne considérerons ici qu'une section perpendiculaire à la direction de l'écoulement. Ainsi, nous nous affranchissons de l'effet du parcours de coulée auquel le retrait est très sensible (voir § B-2.2.2. et B-2.3.2.).

Les hypothèses de base du calcul sont les suivantes :

 [1] : à t=0, toute la section de la pièce est à une température homogène, égale à la température d'injection et elle est mise en contact avec un moule parfaitement régulé. La température d'interface Ti qui s'établit instantanément aux parois est donnée par :

$$T_{i} = \frac{b_{m} \cdot T_{moule} + b_{p} \cdot T_{polymère}}{b_{m} + b_{p}}$$
[II-r14]

où :

bm (respectivement bp) est l'effusivité thermique du moule (respectivement du polymère)

$$b = \sqrt{k.\rho.C_p} \qquad [II-r15]$$

avec :

avec: k = conductivité thermique ρ = masse volumique C_p = capacité calorifique

- Tmoule (respectivement Tpolymère) est la température du moule (respectivement du polymère)
- [2] : on néglige les effets d'orientation ainsi que l'exothermie de la cristallisation.
- [3] : la température de cristallisation Tcr dépend de la vitesse de refroidissement et de la pression :
 - * Tcr décroît avec la vitesse de refroidissement et atteint une asymptote vers 85°C (voir § A-1.1.2 du présent chapitre);
 - * Tcr croît avec la pression et dTcr/dP = 4,5 10⁻⁷ °C/Pa (voir Chap.I, § B-2.4).

Les vitesses de refroidissement calculées permettent de considérer qu'au cours du refroidissement la valeur de base de Tcr est constante et égale à 90°C, le terme correcteur fonction de la pression est calculé pour chaque cas en supposant que la pression est homogène et uniforme la zone de coeur de la section considérée.

[4] : on suppose qu'aucun écoulement n'intervient lors du refroidissement

On résout ainsi l'équation de la chaleur dans la section considérée, qui, compte tenu des hypothèses formulées, s'écrit :

$$\rho.C_{p} \frac{dT}{dt} = k.\Delta T$$
 [II-r16]

où :

 ρ , C_p et k sont définis précédemment Δ = Laplacien

A chaque instant, la position du front de solidification est déterminée par :

$$T (x1,x2,t) = Tcr (dT/dt,P)$$
 [II-r17]

où Tcr est la température de cristallisation, dépendant de la vitesse de refroidissement dT/dt et de la pression P.

La figure II-33 montre un exemple de résultat obtenu dans le cas d'une température d'injection de 250°C et d'un moule à 30°C.





Précision et Stabilité Dimensionnelles des Thermoplastiques Injectés

B-4.2.2 Conséquences des hypothèses.

Le moule étant idéalement régulé et la section ayant une température initiale supposée constante dans toute sa surface, la vitesse de propagation des fronts de cristallisation émanant de chaque paroi du moule est identique à chaque instant dans toutes les directions.

Ainsi, la solidification de la section sera accomplie lorsque le front de cristallisation se déplaçant sur la plus petite dimension (en général l'épaisseur) aura atteint le centre.

A partir des notations explicitées par la figure II-34, on peut exprimer le retrait sur chacune des 2 directions étudiées notées e_1 et e_2 .





Chapitre II

Dans chaque direction i, on note :

e ^o i la dimension du moule; e ^s i la dimension de la peau e ^f i la dimension du coeur	}	à t(P=0)
e ⁰ '; la dimension de pièce	}	lors de la
e ^s '; la dimension de la peau	}	mesure à
e ^f ; la dimension du coeur	Ì	Tmes

Le retrait sur l'épaisseur, noté R_2 est donné par :

$$R_2 = 1 - (e^{s_2} + e^{f_2}) / e^{o_2}$$
 [II-r18]

En tenant compte des remarques précédentes, le retrait sur la dimension 1 s'exprime par :

 $R_1 = 1 - (e^{s_1} + e^{f_1}) / e^{o_1}$ [II-r19]

or,

et

$$e_{1}^{f_{2}} = e_{2}^{f_{2}} + (e_{1}^{o} - e_{2}^{o})$$
 [II-r20]

En effet, suivant la direction 1, seule la zone de dimension $(e_2^{o} - e_1^{s}) = (eo2 - e2s)$ subit un retrait volumique $Rv^{o}/3$. Le reste de la dimension $(e_1^{o} - e_2^{o})$ est inerte en terme de retrait sur la direction 1 car sa solidification est provoquée exclusivement par la cristallisation se déplaçant dans la direction e_2 .

Le retrait R_1 s'exprime donc simplement en fonction de R_2 par:

$$R_1 = (e_2^0 / e_1^0) * R_2$$
 [II-r21]

Par analogie, on obtiendrait une relation similaire entre le retrait sur l'épaisseur et la longueur en remplaçant les indices 1 et 3 dans la formule [II-r21].

Ces remarques montrent que :

 $e^{s_{1}} = e^{s_{2}},$

* La valeur absolue du retrait dans une direction donnée est liée à la géométrie de la pièce. Le retrait le plus intense étant toujours enregistré sur la plus petite dimension.

Ces résultats ont été également obtenus expérimentalement, bien que la relation [II-r21] soit moins bien vérifiée lorsque l'on considère le retrait sur la longueur R3 où les hypothèses de non écoulement dans la section et de température homogène à l'instant initial sont fausses.

et :

* Le retrait volumique R_v est proche du retrait sur l'épaisseur R_2 . En effet, on a :

$$R_v \# (1 + e^0_2 * (1/e^0_1 + 1/e^0_3)) * R_2$$
 [II-r22]

et, dans le cas de l'éprouvette ISO1, en notant respectivement 1,2,3 les directions sur la largeur, l'épaisseur et la longueur, on a :

$$e^{0}_{2}/e^{0}_{1} = 1/5$$
 et $e^{0}_{2}/e^{0}_{3} = 1/50$

Dans la suite de cette présentation, nous n'effectuerons que le calcul du retrait sur l'épaisseur (noté R₂), les autres valeurs de retrait se déduisant par la relation [II-r21].

B-4.3 Mesure expérimentale de t(P=0)

Le temps auquel la pression s'annule dans l'empreinte, t(P=0) est accessible expérimentalement grâce aux enregistrements de pression au cours du cycle. La figure II-35 en donne la définition, ainsi que celle de tP, qui correspond au temps nécessaire pour que la pression au coeur s'annule à partir du temps de bouchage tb.

Fig. II-35 : Définition de t(P=0) dans le diagramme P = f(tps).



Remarque :

En toute rigueur, la valeur de t(P=0) déterminée expérimentalement ne correspond à l'annulation réelle de la pression dans le coeur, mais à un état d'équilibre des forces s'exerçant sur la peau qui peut être assimilée à une poutre d'épaisseur es1 soumise à un champ de pression homogène sur sa face inférieure.

En pratique, ce temps correspond exactement au début de l'établissement d'un retrait effectif dans le moule. Il sera pris comme référence dans le calcul et on considérera que la pression interne est nulle.

t(P=0) est la somme du temps de bouchage tb, dont les évolutions en fonction des conditions de mise en oeuvre ont été présentées au § B-1.2.2) et de tP dont les variations en fonction des paramètres étudiés sont les suivantes :

* Evolution de t(P=0) en fonction de la Pression de Maintien.

Fig. II-36 : Evolution de t(P=0) en fonction du niveau de pression de maintien pour 3 températures d'injection et T°moule=25°C.



t(P=0) croît linéairement avec le niveau de pression de maintien : l'évolution décroissante du temps de bouchage en fonction de ce paramètre (due à la piezodépendance de la viscosité) est donc en partie compensé.

- * Evolution de t(P=0) en fonction de la température d'injection.
 - Fig. II-37 : Evolution de t(P=0) en fonction de la température d'injection pour 3 niveaux de pression et T°moule=25°C.



t(P=0) croît linéairement avec la température d'injection sur la plage étudiée. Sa variation est un peu plus sensible que dans le cas de la pression de maintien.
* Evolution de t(P=0) en fonction de la température du moule.





Bien que nous ne disposions que de 3 points expérimentaux, l'évolution ne semble plus linéaire, mais reste croissante. On observe une variation très importante de t(P=0): de l'ordre de 7 à 8 secondes (soit 40% de la valeur moyenne) alors qu'elle est de 2 à 3 secondes pour les autres paramètres.

B-4.4. Calcul du retrait dans l'épaisseur.

Par abus de langage, nous désignerons par "peau" la couche solidifiée d'épaisseur es2 à t(P=0) et par "coeur" la couche d'épaisseur $e_2^f = e_2^o - e_1^s$ à t(P=0), même après refroidissement à Tmes = 23°C.

Le retrait total R_2 a 2 composantes liées à la déformation de ces 2 couches, et que nous allons détailler

B-4.4.1. Composante liée à la peau

On suppose que la déformation de la peau n'est liée qu'à la contraction thermique entre la température moyenne y régnant à t(P=0) et Tmes= 23° C.

On suppose que le gradient thermique est linéaire et défini par le schéma de la figure II-39.



Fig. II-39 : Gradient thermique dans la peau à t(P=0).

Ainsi la dimension e^S'₂ de la peau après refroidissement est:

$$e^{s_{2}} = e^{s_{2}} * (1 - \alpha * (Tmoy - Tmes))$$
 [II-r23]

B-4.4.2. Composante liée au coeur fondu.

Le retrait volumique lié au changement d'état du polymère peut être obtenu à partir d'un diagramme PVT en considérant les valeurs du volume spécifique à la température moyenne régnant dans le coeur à t(P=0) et à Tmes.

Ce mode de détermination néglige les effets de la vitesse de refroidissement relativement basse lors de l'établissement d'un diagramme PVT, ainsi que d'éventuels gradients de cisaillement. Toutefois, ceux-ci sont limités dans la zone considérée.

On obtient ainsi une valeur de Rv⁰ = 14,8 %.

De plus, nous avons supposé que ce retrait est isotrope, ce qui revient à négliger les effets d'orientation moléculaire dans le coeur.

Cette hypothèse est vérifiée expérimentalement (figure II-40). En effet, le profil d'orientation de la phase cristalline du PP mesuré par dichroïsme Infra-Rouge (voir le Chapitre III pour la description du protocole expérimental), révèle une orientation faible et décroissante dans la zone de coeur.

En outre, ce profil montre une forte valeur de la fonction d'orientation P2<cos Θ > au voisinage de la paroi causée par l'effet fontaine qui soumet un élément de polymère fondu situé au coeur de la pièce à un écoulement élongationnel intense provoquant une orientation importante dans la direction du flux, avant de le transférer vers la paroi où le refroidissement rapide empêche toute relaxation. On note également un second maximum relatif de P2<cos Θ > lié à la pression de maintien.





Ainsi, on peut exprimer la dimension e^{f_2} du coeur à Tmes par:

$$e_{2}^{f} = e_{2}^{f} * (1 - Rv^{0}/3)$$
 [II-r24]

Il en résulte que l'expression du retrait sur l'épaisseur R2 s'écrit :

$$R_{2} = \frac{e_{2}^{S}}{e_{2}^{0}} \cdot \alpha \cdot \left(\frac{T_{m} + T_{cr}}{2} - T_{mes}\right) + \frac{e_{2}^{f}}{e_{2}^{0}} \cdot \frac{R_{v}^{0}}{3}$$
[II-r25]

où:

 e^{s}_{2} et e^{f}_{2} sont définis précédemment et obtenus par le calcul de thermique; e^{0}_{2} est la 1/2 épaisseur de la pièce; α est le coefficient de dilatation thermique du polymère à l'état solide; Tm est la température du moule; Tcr est la température de cristallisation; Tmes = 23 °C; $Rv^{0} = 0.148$.

B-4.5. Evolution du retrait en fonction des conditions de mise en oeuvre.

En tenant compte des évolutions enregistrées de t(P=0), nous avons calculé le retrait dans l'épaisseur d'une pièce en Polypropylène en utilisant la relation [II-r25].

Les valeurs absolues obtenues, bien que compatibles avec les ordres de grandeur généralement observés, ne peuvent être considérées comme rigoureusement exactes en raison des hypothèses multiples émises à l'origine du calcul.

Toutefois, les évolutions prévues du retrait correspondent aux résultats expérimentaux. Ainsi :

> * le retrait diminue avec la pression de maintien qui limite pourtant le temps de bouchage contribuant à un retrait plus important..

De plus, le calcul ne tient pas compte de la compressibilité du matériau qui favorise la limitation du retrait: en effet, la masse introduite dans l'empreinte croît avec la pression, et la densité globale de la pièce étant constante, elle implique un volume croissant avec la pression et donc un retrait moindre.



Fig. II-41 : Evolution prévue du retrait sur l'épaisseur en fonction de la pression de maintien.

* Le retrait diminue avec la température d'injection.





- * Le retrait augmente avec la température du moule. Ce résultat est la conséquence directe de la dilatation de la couche de peau en fonction de la température du moule.

Elle explique l'évolution décroissante de la masse des pièces en fonction de Tmoule, puisque, à densité constante, le volume occupé étant croissant, la masse diminue.

Fig. II-43 : Evolution prévue du retrait en fonction de la température du moule.



B-4.6. Conclusions.

L'étude expérimentale du retrait en injection a montré une évolution linéaire et décroissante en fonction de la pression de maintien et de la température d'injection et une évolution linéaire et croissante en fonction de la température du moule.

En outre, la variation du temps de maintien a mis en évidence l'importance du temps de bouchage du seuil, très sensible aux paramètres de mise en oeuvre (pression, températures) et à la nature du matériau. Une évolution linéaire a été établie entre le retrait volumique des pièces injectées et leur masse, impliquant une densité moyenne constante.



Sur la base des observations expérimentales, un modèle simple a été proposé afin d'analyser l'évolution du retrait en fonction des conditions de mise en oeuvre. Ce calcul, basé sur une résolution de l'équation de la chaleur prend en compte de façon macroscopique la variation dimensionnelle de la peau solidifiée et du coeur encore fondu lors du retour à pression nulle dans l'empreinte t(P=0).

Il confirme les tendances observées et permet d'identifier leur origine. Ainsi :

- * le retrait décroissant en fonction de la pression de maintien peut être attribué à une diminution du coeur fondu à t(P=0), ainsi qu'à la compressibilité du polymère expliquant l'augmentation de la masse de la pièce;
- * la diminution du retrait en fonction de la température d'injection est liée à la minimisation du coeur fondu à t(P=0), due à l'augmentation du temps de bouchage et de du temps nécessaire au retour à pression nulle dans la cavité du moule;
- * l'augmentation du retrait en fonction de la température du moule est due à la dilatation de la peau solidifiée. Cet effet est prépondérant et compense la diminution du coeur induite par l'augmentation du temps de bouchage et de t(P=0).



C. ETUDE DU POST-RETRAIT DE PIECES INJECTEES.

C-1. Conditions expérimentales.

Un traitement thermique appliqué à une pièce injectée provoque un post-retrait dont l'amplitude est liée aux conditions de transformation de la pièce, à la nature du polymère et aux conditions de l'étuvage.

L'étude du post-retrait revêt un intérêt particulier dans le contexte industriel où la plupart des pièces produites seront utilisées à des températures supérieures à la température ambiante ou seront soumises à un étuvage rigoureux, lors du passage en chaîne de peinture par exemple. C'est ce dernier cas qui a été simulé sur les éprouvettes ISO1 et les spirales. Cette finalité de l'étude a fixé les paramètres du recuit qui a été défini à 140°C pendant 45 minutes pour tous les polymères (PPT, PPX, PBT et PBT FV).

L'effet du traitement thermique a été étudié par deux moyens différents :

- * mesure du post-retrait sur les pièces ayant servi à l'étude du retrait après le recuit;
- * mesure en continu de l'évolution dimensionnelle d'échantillons prélevés dans ces pièces, grâce à un dilatomètre.

C-2. Mesure du post-retrait sur pièces.

Les post-retraits calculés à partir des mesures dimensionnelles effectuées sur les éprouvettes ISO1 soumises au traitement thermique sont constants, quelque soit le niveau de pression de maintien appliqué lors de la mise en oeuvre.

Le post-retrait sur la longueur des spirales (figure II-44) décroît avec la température du moule. Cette variation est du même ordre de grandeur que la variation (croissante) du retrait en fonction de ce paramètre.

100

Fig. II-44 : Evolution du post-retrait sur la longueur des différentes zones des spirales en fonction de la température du moule lors de la transformation.



Les post-retraits mesurés sur les longueurs des spirales croissent avec la température d'injection (figure II-45).

De plus les post-retraits mesurés sur les longueurs et les largeurs sont positifs, indiquant une diminution globale des dimensions de la pièce, alors qu'ils sont négatifs sur les épaisseurs, traduisant un gonflement dans cette direction.



Fig. II-45 : Evolution du post-retrait sur les longueurs des différentes zones des spirales en fonction de la température d'injection.

L'évolution est beaucoup plus faible que dans le cas de températures de moule croissantes.

De plus, les post-retraits mesurés sur les épaisseurs des spirales transformées à différentes températures d'injection sont sensiblement constants, alors qu'ils sont croissants sur les spirales injectées à des températures de moule différentes (figure II-46), traduisant dans ce cas une sensibilité accrue à la longueur d'écoulement.





C-3. Mesures en dilatométrie.

C-3.1. Conditions expérimentales.

Un essai en dilatométrie permet d'enregistrer la variation dimensionnelle sur la longueur d'un échantillon prélevé sur un pièce injectée en fonction de la température.

On a alors accès à des informations non mesurables à partir des seules mesures de post-retrait, n'indiquant qu'une déformation résiduelle sur les pièces.

Les essais ont été réalisés sur des échantillons de 25 mm de long et 10 mm de large, prélevés soit sur les éprouvettes ISO1 pour l'étude de la phase de maintien, soit sur les spirales pour l'étude des conditions thermiques. La figure II-47 précise la localisation des échantillons étudiés sur chaque type de pièce.

où :



Fig. II-47 : Position des échantillons de dilatométrie.

Ces échantillons sont soumis à une rampe de température de 2°C/mn entre 23°C et 140°C.

On enregistre dL/Lo au cours du traitement thermique, Lo étant la longueur initiale de l'échantillon à 23°C.

Lors du cycle, à la température T, la longueur de l'échantillon L(T) s'écrit :

$$L(T) = Lo + dL(T)$$
 [II-r20]

et la variation de dimensionnelle dL(T) peut être mise sous la forme :

$$dL(T) = dL\alpha(T) + dLc(T)$$
 [II-r21]

- $dL\alpha(T)$ est un terme de dilatation pure:

$$dL\alpha(T) = Lo * \alpha * dT \qquad [II-r22]$$

 α étant le coefficient de dilatation thermique, caractéristique du polymère.

dLc(T) est un terme correspondant à une relaxation de contraintes internes.

Si l'on soumet le même échantillon de polymère au même cycle thermique, on enregistrera alors dL'(T) = dL' α (T), puisque la relaxation étant accomplie, le polymère ne subit plus qu'une dilatation pure, qui lui est caractéristique, donc reproductible.

De plus, si l'on impose une vitesse de chauffage et de refroidissement identiques lors d'un essai, les courbes dilatométriques se superposent, montrant la réversibilité du phénomène. On pourra donc simuler un refroidissement dans des conditions données à partir de la courbe de dilatation enregistrée lors d'un chauffage dans les mêmes conditions.

On vérifie en effet que, sur un échantillon de PBT soumis 3 fois au même traitement thermique, les évolutions dimensionnelles mesurées lors des 2ème et 3ème passages sont identiques (figure II-48).





On vérifie en outre que, pour des échantillons différents, même moulés dans des conditions de température ou de pression différentes, les courbes de déformation thermique des éprouvettes relaxées (après un premier passage) se superposent parfaitement.

Ainsi, les essais de dilatométrie nous permettent de déterminer 2 grandeurs :

- le terme de déformation lié à la relaxation de contraintes internes (dLc(T)), déterminé par différence entre les caractéristiques d'un échantillon avant et après relaxation.

Cette exploitation des essais de dilatométrie sera utilisée pour la détermination du profil des contraintes internes dans l'épaisseur des pièces injectées et présentant un gauchissement (voir Chapitre III). - l'estimation du post-retrait, en simulant à partir d'un essai de dilatométrie le retour à température ambiante, grâce à la courbe dL/Lo = f(T) pour un échantillon relaxé (figure II-49).





Les valeurs de post-retrait estimées à partir de cette méthode ne tiennent pas compte :

- des effets transitoires observés lors de l'amorce d'un refroidissement réel. Toutefois, ces effets sont de faible amplitude et peuvent être négligés par rapport aux autres déformations;
- l'effet de maintien prolongé en température.

Toutefois, les valeurs obtenues dans ce cas sont compatibles avec les mesures de post-retrait sur pièces.

C-3.2. Influence des conditions d'injection.

Les résultats obtenus en dilatométrie confirment les mesures de post-retrait sur pièces injectées.

On observe ainsi que :

- * le comportement dilatométrique au cours d'un traitement thermique donné est indépendant du niveau de pression de maintien appliqué lors de l'injection (figure II-50).
- Fig. II-50 : Evolution dilatométrique sur des éprouvettes de PPX injectées à différents niveaux de pression de maintien (65 bars, 75 bars, 95 bars)



Ce résultat confirme également celui obtenu sur les spirales injectées en NORYL GTX, lors de l'étude préliminaire réalisée dans le cadre du GIS ALLIAGES (voir Annexe 1).

* le post-retrait décroît en fonction de la température du moule

* le post-retrait croît en fonction de la température d'injection.

Chapitre II

Ce dernier résultat s'applique également à la variation des post-retraits entre les différentes zones d'une même spirale. La figure II-51 ci-dessous montre l'évolution dilatométrique enregistrée sur une spirale en PBT à deux distances différentes du seuil. L'écart par rapport à la caractéristique de dilatation pure de la courbe dL/Lo = f(T) est plus importante près du seuil que dans une zone éloignée où le polymère arrive avec une température inférieure. Le post-retrait résultant y sera plus faible que près du seuil.

Fig. II-51 : Comportement dilatométrique en fonction de la distance au seuil sur une spirale en PBT (T°inj.=260°C, T°moule=95°C).



C-4. Conclusion.

L'effet d'un traitement thermique sur les dimensions d'une pièce injectée dépend de la nature du polymère, des conditions de mise en oeuvre et des caractéristiques du traitement appliqué.

L'étude expérimentale réalisée ici permet de mettre en évidence des comportements communs à tous les polymères considérés et donc généralisable à l'ensemble des polymères thermoplastiques semi-cristallins :

> * le post-retrait est indépendant du niveau de pression de maintien appliqué pendant l'injection;

- * le post-retrait décroît en fonction de la température du moule;
- * le post-retrait croît (faiblement) en fonction de la température d'injection.

Ces comportement indiquent l'origine purement thermique des phénomènes responsables du post-retrait, qui peuvent être attribués à des relaxations de contraintes internes.

Les contraintes internes dans les pièces injectées ont deux composantes :

- * les contraintes d'origine thermique, liées au refroidissement rapide du polymère à partir de l'état fondu;
- * les contraintes d'écoulement qui génèrent des orientations moléculaires, et par conséquent un comportement anisotrope de la pièce.

L'étude de ces deux composantes des contraintes internes sera présentée au Chapitre III.

Toutefois, le post-retrait est souvent attribué à des phénomènes de recristallisation du polymère au cours du recuit, induisant une augmentation de la masse volumique. Or, un tel cas n'est possible que si l'on atteint des températures suffisantes pour amorcer une fusion même partielle du polymère. Il est évident que lors d'un traitement thermique à 140°C, le polypropylène amorce largement son pic de fusion (figure II-52). On peut alors envisager des phénomènes d'épaississement des lamelles cristallines, et donc une modification de la structure du polymère, notamment de l'état d' orientation.



Fig. II-52 : Thermogramme de fusion d'un échantillon de PP prélevé sur une pièce injectée.

Dans le cas du PBT en revanche, le début du pic de fusion mesuré en DSC n'apparait pas avant 170°C, et par conséquent aucun phénomène de recristallisation ne peut être mis en jeu. Les variations dimensionnelles sont donc uniquement imputables à des relaxations de contraintes d'origine thermique.

Le chapitre III développera ce point sur des éprouvettes en PP. L'évolution du post-retrait et des orientations moléculaires sera discutée en fonction du traitement thermique appliqué.

Chapitre II

- [1] BURFIELD D.R., LOI P.S.T., DOI Y., MEJZIK J., Journ.Appl.Pol.Sci., Vol.41, p.1095-1104, (1190)
- [2] MEILLE S.V., BRUCKNER S., PORZIO W., Macromolecules, Vol.23, p. 4114-4121, (1990)
- [3] MARIGO A., MAREGA C., ZANETTI R., PAGANETTO G., SCHMIDT S., ZACHMANN H.G., Makromol.Chem., Vol.191, p.1967-1971, (1990)
- [4] NAPOLITANO R., PIROZZI B., VARRIALE V., Journ.Pol.Sci., Part B : Pol.Physics, Vol.28, p.139-147, (1990)
- [5] BU H.S., AYCOCK W., CHENG S.Z.D., WUNDERLICH B., Polymer, Vol.29, p. 1485-1494, (August 1988)
- [6] SAMUELS R.J., "Structured Polymer Properties", Wiley Publ., P.211, (1974)
- [7] STANGE N., Composites, N°3, p.225-230, (Mai-Juin 1990)
- [8] AWAYA H., Polymer, Vol.29, p.591-596, (April 1988)
- [9] STOKLASA K., TOMIS F., Plasty a Kaucuk, 26 (8), p.249, (1989)
- [10] Plastiques Modernes et Elastomères, p.58-64, (Janv.-Fev. 1980)
- [11] OLIVEIRA M.J., HEMSLEY D.A., British Pol.Journ., Vol.19, p.31-36, (1987)
- [12] BRENNAN W.P., JARRETT R.M., WILLIAMS C.J., SPE ANTEC, Vol.24, p. 392-395, (1978)
- [13] LAPEYRE H., Techniques de l'Ingénieur, A-3320
- [14] BONGKEE CHO, Pol.Eng.Sci., 25 (18), p. 1139-1144, (1985)
- [15] MONASSE B., Thèse de Doctorat, ENS Mines de PARIS, (1982)
- [16] MONASSE B., Thèse de Doctorat d'Etat, ENS Mines de PARIS, (1987)

Précision et Stabilité Dimensionnelles des Thermoplastiques Injectés.

CHAPITRE III:

CARACTERISATION DU GAUCHISSEMENT Les défauts dimensionnels rencontrés en injection des thermoplastiques sont de 2 natures non indépendantes :

* le retrait et le post-retrait, étudiés précédemment;

* le gauchissement qui affecte la géométrie de la pièce, et dont l'origine est attribuée à l'action de contraintes internes résultant des conditions de mise en oeuvre.

L'étude précédente a montré que les variations du retrait au moulage peuvent être correctement décrites sur la base de grandeurs macroscopiques du matériau. Les défauts géométriques eux résultent de l'action locale de retraits différentiels générant des contraintes internes. Leur analyse impose une caractérisation plus fine de la structure locale de la pièce.

A - LES CONTRAINTES RESIDUELLES EN INJECTION.

Le gauchissement des pièces injectées est dû à l'action de contraintes internes induites par la transformation.

Ces contraintes résiduelles sont généralement attribuées à deux causes principales [42] :

- * les contraintes résiduelles d'écoulement ;
- * les contraintes d'origine thermique.

Le couplage entre ces deux composantes rend très complexe l'approche des problèmes qu'elles induisent, notamment le gauchissement des pièces injectées.

Toutefois, de nombreux auteurs ont tenté d'en mesurer l'intensité et le profil dans les pièces injectées.

A-1. Les contraintes résiduelles d'écoulement.

Au cours de l'écoulement du polymère dans un moule, apparaissent des contraintes de cisaillement et des contraintes normales qui ne peuvent pas être intégralement relaxées. En effet, en raison du refroidissement intense imposé à la matière, le temps de relaxation croît très vite (exponentiellement au voisinage de la solidification).

Ces contraintes d'écoulement créent des orientations moléculaires, dont la mesure ne révèle qu'un état d'entropie figée.

Les orientations moléculaires ne participent pas activement à la déformation de la pièce en cas de gauchissement, mais elles induisent des anisotropies locales des propriétés du matériau (module d'Young, dilatation, ...) qui favorisent le déséquilibre des efforts mis en jeu.

STRUIK [38] assimile les orientations moléculaires à des contraintes internes car leur relaxation, entraînant une augmentation de l'entropie figée, s'accompagne d'une diminution de l'enthalpie, comparable à celle provoquée lors d'une relaxation de contrainte.

De nombreux auteurs ont déterminé le profil des orientations moléculaires par différentes méthodes expérimentales dont les plus courantes sont présentées au § A-2.

On observe généralement un profil complexe dans l'épaisseur avec des maxima sous la peau, attribués à la phase d'écoulement ainsi que dans la zone cristallisée sous pression où, malgré des déformations de faible amplitude, les fortes viscosités conduisent à des orientations intenses [43].

ISAYEV [42] a montré que les contraintes d'écoulement figées sont positives et généralement inférieures d'une décade aux contraintes d'origine thermique (voir figure III-1).

Fig. III-1 : Comparaison des profils de contraintes résiduelles d'écoulement (courbe 1), des contraintes totales résiduelles dans les directions parallèle (2) et perpendiculaire au flux (3) avec le profil de contraintes d'origine thermique dans un échantillon de PS trempé de 170°C à 30°C, à 2 distances différentes du seuil (190 mm et 463 mm). [42]



Le niveau de contraintes résiduelles d'écoulement décroît avec la distance au seuil (figure III-1).

A-2. Les contraintes d'origine thermique.

Elles sont attribuées au refroidissement hétérogène dans l'épaisseur d'une pièce injectée. En effet, au cours d'une trempe, le profil de température est parabolique, et si l'on suppose les différentes couches du matériau indépendantes (figure III-2), on obtient un profil de retraits parabolique.

En réalité, pour une pièce dont l'épaisseur est très petite devant les autres dimensions, on peut admettre que le retrait est uniforme, d'où la création d'un profil de contraintes internes parabolique.



retrait indépendant des différentes couches



Fig. III-2 : Illustration du profil de contraintes d'origine thermique dans l'épaisseur [43].

Ces contraintes, correspondant à un terme enthalpique peuvent être relaxées à basse température. Elles ont notamment été mises en évidence lors des mesures de post-retrait sur les pièces injectées (cf Chapitre II, § C).

D'une manière générale, les résultats de la bibliographie montrent que :

- * le profil de contraintes d'origine thermique est parabolique, avec une composante de compression en peau et de tension à coeur. Ce résultat a été observé aussi bien sur des polymères amorphes (PS [1-8], PC [9-12], PVC [13]) que sur des semicristallins (PP [14-20], PA 6, PE [21,22]) même dans le cas d'un PP renforcé de fibres de verre [23]. RUSSEL et BEAUMONT ont mesuré des valeurs de -6,5 MPa en peau (compression) et 3,5 MPa à coeur sur du PA 6. Ces valeurs correspondent aux ordres de grandeurs généralement rencontrés.
- * la température du moule a principalement pour effet de diminuer les contraintes compressives en peau.
- * la température d'injection a peu d'influence sur le profil [6] dans le cas de pièces en PS.
- * MENGES [46] a observé sur du PS que le niveau des termes compressifs en peau augmente avec la durée du maintien
- * Le niveau de pression d'injection et le niveau de pression de maintien [19] n'ont quasiment aucune influence sur le profil obtenu.

- A-3. Mesure expérimentale des contraintes résiduelles.
 - A-3.1. Mesure des orientations moléculaires.

Si l'on assimile un polymère orienté à un ensembles d'unités structurales, l'orientation de chaque unité peut être définie par 3 angles d'Euler (Θ, Φ, Ψ), dans un repère orthogonal d'axes xyz, z étant l'axe d'étirage (voir figure III-3).



Fig. III-3 : Définition des angles d'Euler (d'après [25]).

L'orientation globale dans le polymère est décrite par une fonction de distribution d'orientation $P(\Theta, \Phi, \omega)$.

Dans le cas d'un film étiré, on peut admettre que l'orientation est partielle dans la direction z, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'orientation préférentielle dans le plan perpendiculaire (x,y). La distribution des chaînes se fait alors de façon symétrique autour de l'axe z, et la fonction $P(\Theta, \Phi, \varphi)$ peut être réduite à la fonction $P(\Theta)$ qui rend compte de la fraction de chaînes orientées dans le sens de l'étirage, Θ étant l'angle entre la direction d'étirage et l'axe de la chaîne [24,25,37].

On explicite la fonction de distribution d'orientation $P(\Theta)$ par :

$$P(\theta) = \sum_{n=0}^{\infty} (n + \frac{1}{2}) \cdot P_n(\cos\theta) \cdot \langle P_n(\cos\theta) \rangle$$
[III-r1]

et les fonctions d'orientation $\langle Pn(\cos \theta) \rangle$ sont données par :

$$\langle P_{n}(\cos\theta) \rangle = \int_{0}^{n} r(\theta) \cdot P_{n}(\cos\theta) \cdot \sin\theta \cdot d\theta$$
 [III-r2]

Méthode	Structure Caractérisée	Fonction(s) d'orientation
Biréfringence	Or.globale	<p2(cos θ)=""></p2(cos>
Diffraction X	Or. Cristalline	ts les termes
Dichroïsme IR	Or. Amorphe et Cristalline	<p2(cos θ)=""></p2(cos>
Spectro. RAMAN	Or. Amorphe et Cristalline	<p2(cos θ)="">; <p4(cos θ)=""></p4(cos></p2(cos>
RMN large Bande	Or.globale	<pi(cos θ)="">, i e {2,4,6,8}</pi(cos>
Polarisation de Fluorescence	Or. Amorphe	<p2(cos θ)="">, <p4(cos θ)=""></p4(cos></p2(cos>

Certaines de ces fonctions peuvent être obtenues par des techniques spectroscopiques (voir tableau III-1 ci-dessous).

Tab. III-1 : Fonctions d'orientation obtenues par différentes techniques expérimentales (d'après [24-26]).

Ces techniques ont été étudiées et appliquées par de nombreux auteurs, notamment pour la caractérisation de l'orientation dans le cas de fibres ou film mono-orientés [27-37].

Des mesures basées sur la relaxation à haute température ont été également largement développées [13,38-40].

SAMUELS [14,31,37] a également déterminé l'orientation moléculaire sur des fibres en Polypropylène et en Poly-Ethylène-Téréphtalate grâce à des mesures de module sonique.

Nous utiliserons le dichroïsme Infra-Rouge, qui permet de distinguer l'orientation amorphe de l'orientation cristalline.

a

- A-3.2. Mesure des contraintes d'origine thermique.
 - A-3.2.1. le pelage de couches.

Un échantillon soumis à un profil de contraintes internes équilibré ne subit aucune déformation. Si on prélève une couche d'épaisseur zl sur sa face supérieure, on provoque un déséquilibre des tensions internes et donc un moment qui engendre le gauchissement de la pièce.

TREUTING et READ [41] ont exprimé la valeur de la contrainte résiduelle à partir de la mesure des rayons de courbure enregistrés sur la pièce gauchie en fonction de l'épaisseur de polymère enlevé :

$$\sigma_{x}(\underline{Y}_{1}) = \frac{\underline{E}}{6(1-\nu^{2})} \cdot \left\{ (\underline{b}+\underline{Y}_{1})^{2} \cdot \left[\frac{d\rho_{x}(\underline{Y}_{1})}{d\underline{Y}_{1}} + \frac{\nu \cdot d\rho_{x}(\underline{Y}_{1})}{d\underline{Y}_{1}} \right] + 4 (\underline{b}+\underline{Y}_{1}) \cdot \left[\rho_{x}(\underline{Y}_{1}) + \nu \cdot \rho_{x}(\underline{Y}_{1}) \right] - 2 \int_{\underline{Y}_{1}}^{\underline{b}} \left[\rho_{x}(\underline{Y}) + \nu \cdot \rho_{x}(\underline{Y}) \right] d\underline{Y} \right\}$$
(III-r3]
(Pec $\sigma_{x}(\underline{Y}_{1}) : \text{ contrainte longitudinale}$
 $\underline{Y} = \pm \mathbf{b} : \text{ surfaces initiales de l'échantillon}$
 $\underline{Y} = \underline{Y}_{1} : \text{ nouvelle surface après chaque pelage}$
 $\underline{E} : \text{ module élastique (supposé constant)}$

: coefficient de POISSON

 ρ_x et ρ_z : rayons de courbure (longitudinal et transversal)

Cette méthode a été appliquée par de nombreux auteurs [4,41-43] et conduit généralement à un profil parabolique.

A-3.2.2. Méthode du trou incrémentale.[44]

Elle permet de déterminer, pour un état de contraintes planes, des contraintes résiduelles superficielles sur une profondeur de quelques millimètres.

D'une manière générale, le procédé consiste à enregistrer les déformations élastiques avant et après perçage d'un trou, puis à déduire par le calcul l'état de contraintes résiduelles dans la région correspondante.

Le trou est réalisé en plusieurs passes successives et l'on mesure à l'aide de jauges les déformations à sa périphérie.

Une méthode dérivée est également utilisée, qui consiste à percer un trou dans une pièce avant de l'immerger dans un solvant (par exemple du n-heptane sur du Polystyrène [45]) qui provoque le crazing révélant un état de contrainte de tension. Cette méthode ne donne aucun renseignement sur les états de contraintes de compression. A-3.2.3. Méthodes de relaxation.

Il a été montré que la cinétique de fluage et de relaxation est lié à l'intensité des contraintes internes qui se relaxent.

Deux approches ont été développées par LI (d'après [42]) et par KUBAT et RIGDAHL [40].

Elles ne sont toutefois pas applicables à l'étude de la répartition des contraintes internes dans l'épaisseur de la pièce.

Au cours de la partie expérimentale, nous présenterons une méthode de mesure des contraintes internes, basée sur leur relaxation au cours d'un traitement thermique. Cette technique est présentée en annexe A2.

Précision et Stabilité Dimensionnelles des Thermoplastiques Injectés

B - CARACTERISATION DU GAUCHISSEMENT SUR DISQUES INJECTES

Dans le but d'étudier l'origine structurale du gauchissement de pièces injectées, nous avons moulé des disques en Polypropylène isotactique dans un moule présentant une dissymétrie de refroidissement afin de provoquer leur déformation.

Des mesures dimensionnelles révèlent un gauchissement croissant en fonction du déséquilibre thermique imposé dans le moule.

L'observation en microscopie optique en lumière polarisée de la structure de la section des disques montre une dissymétrie évoluant avec les réglages expérimentaux.

B-1. Conditions expérimentales.

B-1.1. Géométrie de la pièce et du moule.

Les disques injectés ont une épaisseur de 2 mm et un rayon de 80 mm. L'alimentation se fait par carotte centrale de diamètre à la base 8 mm (voir figure III-4).

Fig III-4 : Géométrie du moule disque et répartition des canaux de refroidissement.



Ce moule est équipé de 5 capteurs de pression disposés selon le schéma de la figure III-4.

De plus, 3 thermocouples situés à 0,5 mm de la paroi et placés en vis-à-vis des capteurs de pression permettent d'enregistrer l'évolution de la température au cours du cycle. Deux thermocouples, insérés dans la masse de chacune des parties du moule en donnent la température moyenne qui est retenue pour caractériser le réglage étudié.

L'empreinte est montée sur la presse de type BILLION H280/90 du laboratoire. Le processus d'injection est contrôlé par un VISUMAT 4000 à microprocesseur.

Les pièces sont injectées en Polypropylène homopolymère isotactique de référence PP 3050 MN1 fourni par APPRYL utilisé précédemment lors de l'étude paramétrique du retrait en injection.

Ce polymère sera désigné dans la suite du texte par "PP".

B-1.2. Conditions de mise en oeuvre.

B-1.2.1 Réglages standards.

Seule la régulation thermique du moule évolue au cours de l'étude.

Les autres paramètres sont maintenus constants et fixés à :

- * Pression de Maintien :65 bars (hydraulique)
- * temps de maintien :10 secondes
- * Température d'injection :250 °C
- * Temps de refroidissement :30 secondes

B-1.2.2. Régulation thermique du moule.

De manière à provoquer un gauchissement, les deux flasques du moule sont régulées à des températures différentes. On note DT l'amplitude thermique dans le moule.

Par convention, les disques sont référencés selon la nomenclature suivante : PP T1/T2/n

où :

T1 est la température de consigne imposée sur la face fixe du moule; T2 est la température de consigne imposée sur la face mobile du moule; n est le numéro d'ordre du disque dans la série considérée.

On définit alors DT par : DT = T1 - T2

Le tableau III-2 ci-dessous donne les températures réelles de chacune des parties du moule pour chaque référence.

Les valeurs indiquées correspondent à la mesure donnée par le thermocouple inséré dans la masse du moule après établissement de l'équilibre thermique. Celui-ci est obtenu après environ 20 cycles consécutifs sans interruption. Il est de plus contrôlé par l'enregistrement du signal de chaque thermocouple au cours des cycles.

Réf. Essai	T° réelle P. Fixe (°C)	T° réelle P.Mobile (°C)	DT (°C)	
10/10	21	14	+7	
10/30	21	29	-8	
10/50	21	52	-29	
10/80	21	72	-51	
30/10	32	15	+17	
50/10	51	15	+36	
65/10	63	15	+48	
80/10	78	16	+62	

Tab III-2 : Températures sur chaque face du moule pour les différents réglages.

On remarque que, pour une même consigne, les températures d'équilibre sont supérieures sur la face fixe. Ce comportement est dû à l'effet de la carotte d'injection qui constitue un point chaud permanent dans cette partie du moule au cours d'une grande partie du cycle.

L'amplitude thermique sera caractérisée par les valeurs réelles de DT.

L'homogénéité de la carte thermique a été contrôlée sur des disques injectés grâce à une thermographie infra-rouge. Celle-ci révèle des isothermes circulaires et concentriques sur la pièce (voir figure III-5).



Fig. III-5 : Thermographie Infra-Rouge d'un disque PP 10/50 (côté froid - 10 secondes après éjection).

Les zones les plus froides sont bien sûr à la périphérie du disque, la carotte apparaissant comme un point chaud. L'amplitude thermique sur un rayon croît avec la température maximale imposée dans le moule : elle est de 5°C pour la série PP 10/30 et de 13°C pour PP 10/80. Toutefois, cette variation peut être attribuée au refroidissement du disque dans l'air après éjection, la mesure ne pouvant être réalisée que 10 secondes après la sortie du moule.

B-2. Mesures dimensionnelles sur les disques.

B-2.1 Montage métrologique.

Les disques sont stabilisés 8 jours en atmosphère contrôlée (23°C et 50% d'Humidité Relative) avant de subir des mesures dimensionnelles. Celles-ci consistent à mesurer l'altitude de points à la surface du disque. Or, en raison de la faible rigidité en flexion des disques (bas module du PP et épaisseur de 2mm), ainsi que de la faible amplitude du gauchissement observé, toute mesure basée sur un capteur à contact (micromètre, banc de mesurage à effort d'appui constant) engendre un fluage sur la pièce donnant lieu à une déformation rémanente supplémentaire qui invalide la reproductibilité des mesures.

Ainsi nous avons basé notre montage expérimental sur un capteur sans contact (LASER) monté sur une machine à mesurer tridimensionnelle selon le schéma de la figure III-6.



Fig. III-6 : Montage expérimental pour la mesure du gauchissement des disques.

Le capteur LASER délivre une tension proportionnelle à sa distance de l'objet réfléchissant. Le signal obtenu dépend du matériau visé (nature chimique, couleur et état de surface) et nécessite un étalonnage préalable.

On mesure ainsi la variation d'altitude de la face supérieure du disque sur 8 rayons et pour 8 points de chaque rayon. La carotte d'injection ayant été éliminée, la fixation de la pièce sur le montage se fait à cet emplacement. Arbitrairement, nous considérerons que les premiers points de mesure enregistrés à 15 mm du centre, situés sur 2 rayons colinéaires définissent une droite contenue dans le plan de déplacement des bras Ox et Oz de la machine à mesurer tridimensionnelle. Cet axe servira de ligne de base à partir de laquelle l'altitude des autres points sera calculée et permet notamment un dégauchissage du montage.

La position angulaire du disque est repérée grâce à l'empreinte des capteurs de pression correspondant à la partie fixe du moule.

B-2.2. Résultats expérimentaux.

Les disques présentent un faible gauchissement et les déformations maximales enregistrées n'excèdent pas 3 mm sur la périphérie.

Le profil est sensiblement constant sur les 8 rayons étudiés, montrant une déformation en cône. Après avoir vérifié la reproductibilité de cette géométrie sur tous les disques et quelles que soient les conditions de mise en oeuvre, nous limitons la mesure à un seul rayon choisi arbitrairement et identique pour tous les disques. Les mesures préliminaires sur les différents rayons ne mettent en évidence aucune influence de la géométrie du circuit de refroidissement. Ce résultat confirme les observations en thermographie infra-rouge révélant des isothermes concentriques et circulaires après éjection.

Nous caractérisons l'influence de l'amplitude thermique imposée dans le moule sur le gauchissement des disques en traçant l'évolution de la flèche maximale enregistrée sur la périphérie des pièces, à 75 mm du seuil d'injection, sur le rayon choisi pour l'étude (voir figure III-7).





La déformation s'inverse avec le signe de DT, et l'incurvation des disques est orientée vers la face chaude.

En outre, on observe un gauchissement non nul pour le réglage "équilibré" 10/10. Un tel comportement a été rapporté par DENIZART [43] sur plusieurs polymères (PP, PS et PA + Fibre de Verre).

Il distingue dans son analyse 2 modes de déformation (voir figure III-8):

- * l'un relatif aux conditions symétriques de refroidissement, attribué au retrait des pièces et à l'influence de leur coefficient de dilatation thermique à l'état solide;
- * l'autre relatif au refroidissement asymétrique dans le moule.



Fig. III-8 : Voilage de disques en PP observés par DENIZART [43]

De plus, il est quasiment impossible de contrôler la déformation engendrée lors de l'ouverture du moule et de l'éjection. La figure III-9 ci-dessous, illustre les efforts appliqués au disque au cours de ces phases:

> * à l'ouverture du moule, la carotte d'injection tend à rester liée à la partie fixe, tandis que le disque est entraîné par la partie mobile. On impose donc des efforts au niveau de la carotte, où la température encore élevée rend le polymère facilement déformable.

* à l'éjection, le disque est déformé dans le même sens à cause des efforts antagonistes développés par les éjecteurs et par les forces d'appui de la pièce encastrée dans le moule.

1. Fin du Cycle d'Injection 2.º Ouverture du Moule





3. Moule Ouvert / Ejection



Fig. III-9 : Déformation schématique du disque à l'ouverture du moule et à l'éjection.

La combinaison de ces différents effets contribue à déformer la pièce en lui donnant une flèche résiduelle orientée vers la face mobile, conduisant à une flèche de 0,5 mm.

En outre, les forces d'appui de la pièce dans l'empreinte sont liées au retrait qui dépend de la température du moule. Ainsi, la déformation imposée n'est pas identique pour tous les réglages. Elle est de plus difficilement contrôlable.

B-3. Etude de la structure des disques.

B-3.1. Observation au microscope optique.

On prélève des coupes microtomes (e # 25 μ m) sur un rayon du disque perpendiculairement au plan de la pièce.

Les coupes observées au microscope optique polarisant, entre polariseur et analyseur croisés révèlent une structure dissymétrique, caractérisée notamment par la présence d'une ligne sombre dans la zone de coeur, et dont la position se décale par rapport à l'axe géométrique de la pièce en fonction de l'amplitude thermique imposée entre les faces du moule.

Précision et Stabilité Dimensionnelles des Thermoplastiques Injectés.
La figure III-10 montre la structure d'un disque PP 10/80 à 40 mm du seuil d'injection.



Fig III-10 : Structure de PP 10/80 à 40 mm du seuil d'injection.

B-3.2. Caractérisation de la dissymétrie de structure.

De manière à quantifier l'évolution de la structure des disques en fonction du DT réel imposé dans le moule, nous avons défini un coefficient Delta e rendant compte de l'écart relatif entre la position de la ligne noire repérée par rapport à la face chaude et le milieu géométrique du disque dans l'épaisseur (voir figure III-11).

Delta e est donné par :

Delta e = 1/2 - L / H

où :

L est la distance de la ligne noire à la face chaude; H est l'épaisseur de la pièce. [III-r4]



Fig. III-11 : Définition de Delta e.

La mesure de L et de H pour les disques étudiés a été réalisée par deux techniques différentes :

- * micrométrie optique;
- * analyse d'image.

Ces deux méthodes expérimentales conduisent à une précision similaire (# 0,3 %) et donnent des résultats identiques.

Une étude préliminaire a permis d'étudier la variation de Delta e en fonction de la position angulaire des échantillons prélevés sur le disque et ne montre aucune évolution significative sur les 8 différents rayons étudiés. Ce résultat confirme les observations en thermographie Infra-Rouge.

En revanche, les mesures effectuées sur un rayon donné en fonction de la distance au seuil montrent une diminution significative de Delta e à partir de 55 mm du seuil. Ce comportement est attribué au refroidissement du polymère lors de l'injection. Il a pu être vérifié par une simulation (voir figure III-13).



Enfin, la figure III-12 montre l'évolution de Delta e en fonction de l'amplitude thermique imposée dans le moule à 3 distances différentes du seuil d'injection.

Fig III-12 : Evolution de Delta e en fonction de DT à 3 distances différentes du seuil.

On note une forte croissance de Delta e avec DT (polynôme d'ordre 2). Ce comportement est plus marqué près du seuil (30 mm et 45 mm) qu'au delà de 55 mm.

La position de la ligne noire est assimilée au lieu de rencontre des deux fronts de cristallisation émanant de chacune des deux faces du moule.

Afin de vérifier la cohérence des résultats expérimentaux obtenus, nous avons repris le calcul de refroidissement présenté au § C-5 du chapitre II et la position estimée de la ligne noire est définie par l'intersection des isothermes de cristallisation émanant de chaque face régulée à une température différente.

La figure III-13 ci-dessous donne l'évolution obtenue de Delta e en fonction de DT. En outre, nous avons reconduit le calcul pour 3 températures d'injection différentes (250°C, 225°C et 200°C) afin de contrôler l'effet du refroidissement du polymère au cours du remplissage.

Les valeurs absolues obtenues sont sensiblement différentes des résultats expérimentaux en raison des hypothèses très restrictives liées au calcul. Toutefois, elles permettent de confirmer l'origine de la ligne noire observée.



Fig. III-13 : Variations du Delta e calculé en fonction de DT pour 3 températures initiales différentes.

B-4. Conclusion

Les résultats présentés ici montrent que le gauchissement des disques injectés en PP croît avec l'amplitude thermique imposée entre les deux faces du moule.

Une observation de la structure des pièces dans leur section a révélé une dissymétrie évoluant également avec DT. Elle est caractérisée par une ligne noire qui matérialise le lieu de rencontre des fronts de solidification issus de chaque face du moule.

Toutefois, l'évolution de la position de cette ligne noire ne suffit pas à prévoir le gauchissement qui est attribué à l'action des contraintes internes.

Au cours de la partie suivante, nous allons donc nous attacher à déterminer chacune de leurs composantes : les orientations moléculaires et les contraintes d'origine thermique afin de préciser l'origine structurale du gauchissement des pièces.

C - DETERMINATION EXPERIMENTALE DES CONTRAINTES RESIDUELLES.

L'analyse bibliographique présentée dans la partie A de ce chapitre a montré que les contraintes résiduelles dans une pièce injectée sont de 2 types :

- * les contraintes d'entropie figée qui peuvent être caractérisées par la mesure des orientations moléculaires;
- * les contraintes d'origine thermique.

Nous avons donc déterminé chacune de ces composantes de l'état de contrainte total grâce à 2 méthodes expérimentales :

- * la mesure de dichroïsme Infra-Rouge pour caractériser l'orientation moléculaire du PP;
- * une méthode de dilatométrie, développée dans le cadre de cette étude, permettant d'accéder au profil des contraintes d'origine thermique dans l'épaisseur d'une pièce injectée.

C-1. Mesures d'orientation moléculaire.

C-1.1. Principe du dichroïsme Infra-Rouge.

La méthode de mesure des orientations moléculaires par dichroïsme Infra-Rouge (IR) donne accès au second moment de la fonction de distribution d'orientation globale, ou facteur d'orientation, dans le matériau. Elle permet en outre de différencier l'orientation des phases amorphe et cristalline dans l'échantillon.

Les relations permettant de passer de la mesure expérimentale du rapport dichroïque à la fonction d'orientation reposent sur certaines hypothèses restrictives, notamment celle de l'état de mono-orientation.

L'absorption d'une radiation IR par une macromolécule dépend de 2 angles liés à sa structure et généralement notés α et Θ (voir figure III-14).

Le premier angle, α , décrit la direction du moment de transition dipolaire par rapport à l'axe de la chaîne.

Le second angle Θ caractérise le degré d'anisotropie du polymère. Dans le cas d'une orientation uniaxiale, Θ est l'angle entre l'axe de la chaîne et la direction d'étirage.



Fig. III-14 : Définition des angles α et Θ [37].

Le second moment de la fonction de distribution des orientations, noté P2<cos Θ > est relié à Θ et à α par la relation :

$$\langle P_2(\cos\theta) \rangle = \frac{3 \langle \cos\theta \rangle - 1}{2}$$
 [III-r5]

soit encore :

$$\langle P_2(\cos\theta) \rangle = \frac{2.\cot g^2 \alpha + 2}{2.\cot g^2 \alpha - 1} \cdot \frac{D-1}{D+2}$$
 [III-r6]

où D est le rapport dichroïque défini comme le rapport entre les absorbances mesurées lorsque la direction de polarisation du faisceau IR est parallèle (A//) et perpendiculaire A(++) à l'axe de la déformation macroscopique:

$$D = ----- \qquad [III-r7]$$

La figure III-15 ci-dessous montre le principe du dichroïsme IR.



Fig. III-15 : Principe du dichroïsme IR [36]

Le rapport dichroïque sera donc maximal dans le cas où la direction du vibrateur PQ est parallèle à celle du champ électrique du faisceau IR polarisé.

Le facteur d'orientation P2<cos Θ > évolue donc entre deux valeurs limites qui sont :

- * P2<cos Θ > = 1 pour une orientation parfaitement parallèle à la direction de polarisation;
- * P2<cos Θ > = -0,5 pour une orientation parfaitement perpendiculaire à la direction de polarisation.

Une valeur nulle de la fonction d'orientation correspond à une distribution isotrope, ou à un angle $\theta = 54,7^{\circ}$ [18].

C-1.2 Le spectre IR du Polypropylène.

Le spectre d'absorption du Polypropylène a été étudié par de nombreux auteurs [29,37] qui ont notamment déterminé l'attribution de chaque pic. Le tableau III-3 ci-dessous explicite ces attributions.

Frequency (cm ⁻ⁱ)	Species	Phase	Polarization	Assignment	
809	Ξ	С	<u> </u>	CH ₂ rocking - C-C chain stretching + C-CH stretching	
341	A	Ċ	. 1	CH ₂ rocking - C-CH, stretching	
899	3	C	1	CH ₃ :ocking + CH ₂ :ocking + CH bending	
941	Ξ	C	1	CH ₁ rocking - C-C chain stretching	
973	Å	Ä		CH, rocking + C-C chain stretching	
. 998	A	C	Ĩ.	CH3 rocking + CH2 wagging + CH bending	
1045	A	С	u	C-CH ₁ stretching - C-C chain stretching - CH bending	
1104	Ξ	C	<u>1</u>	C-C chain stretching + CH ₃ rocking + CH ₂ wagging - CH twisting + CH bending	
1168	A	C	11	C—C chain stretching + CH3 rocking - CH bending	
- 1220	 	C	<u>1</u>	CH ₂ twisting + CH bending + C-C chain stretching	
1256	A	A, C	1	 CH bending + CH₂ twisting + CH₃ rocking 	
. 1377	E	A, C		CH ₃ symmetric bending ~ CH ₂ wagging	

Tab. III-3 : Attribution des bandes caractéristiques du Polypropylène [29].

La relation [III-r6] donnant l'expression de la fonction d'orientation P2<cos Θ > en fonction du rapport dichroïque D fait apparaître deux termes, l'un mesurable (D), l'autre dépendant de α et caractéristique de la structure.

La valeur de α peut être calculée théoriquement à partir de la conformation de la chaîne, soit déterminée expérimentalement si l'on connaît la valeur de α :

> * soit pour une bande pure de même nature (cristalline ou amorphe, et polarisée de la même façon);

* soit pour deux bandes parmi les 3 suivantes :

- cristalline pure d'orientation fc
- amorphe pure d'orientation fa
- mixte d'orientation fm

Pour un échantillon soumis à un étirage connu, les trois bandes étant polarisées de la même façon, on peut écrire :

$$fm = Xc * fc + (1 - Xc) * fa$$
 [III-r8]

où Xc est le taux de cristallinité du polymère.

Nous étudierons plus particulièrement les bandes :

- 973 cm⁻¹ pour la phase amorphe. Aucune valeur de α n'est donnée dans la littérature;
- 998 cm⁻¹ pour la phase cristalline pour laquelle on trouve une valeur de $\alpha = 18^{\circ}$ [15] d'où Do = 2 cotg² $\alpha = 18,94$ et (Do+2)/(Do-1) = 1,167
- 1168 cm⁻¹ dont l'attribution varie en fonction des auteurs. JASSE et KOENIG [29] lui attribuent une origine purement cristalline sans préciser α , alors que VANSCO et al [15] la considèrent comme mixte avec $\alpha = 0^{\circ}$ d'où (Do+2)/(Do-1) --> 1.

Notons qu'à partir de cette affectation et en utilisant la relation [III-r8], les valeurs expérimentales du rapport dichroïque des bandes 998 cm⁻¹, 1168 cm⁻¹ et 973 cm⁻¹ ne permettent pas de déterminer l'angle α de la phase amorphe.

C-1.3. Profil d'orientation dans les disques injectés.

Des échantillons de 10 mm x 6 mm x 2 mm sont prélevés sur un rayon du disque à 35 mm du seuil d'injection (voir le schéma de la figure III-4). Cette distance a été choisie de manière à rester dans une zone de structure "stable", la position de la ligne noire dans l'épaisseur variant sensiblement au delà de 55 mm du seuil.

L'orientation moléculaire est déterminée par dichroïsme IR mesuré sur des coupes microtomes d'épaisseur 25 µm découpées parallèlement au plan du disque.

Le spectre d'absorption IR est obtenu grâce à un spectromètre à transformée de Fourier de marque PERKIN ELMER (type 1720 X).

Avant toute mesure, on vérifie la loi de BEER-LAMBERT, qui s'exprime par :

$$A = e * c * d$$
 [III-r9]

où :

A est l'absorbance;

e est le coefficient d'extinction molaire; c est la concentration pour un groupement donné; d est l'épaisseur de l'échantillon.

Cette loi exprime la proportionnalité entre l'absorbance et l'épaisseur du matériau, à une longueur d'onde donnée. C-1.3.1. Comparaison du profil d'orientation des phases amorphe et cristalline.

Bien que ne connaissant pas la valeur exacte de l'angle α de la bande 973 cm⁻¹ qui permet de calculer précisément la fonction d'orientation de la phase amorphe, on peut comparer le profil d'orientation des phases amorphe et cristalline en traçant le rapport (D-1)/(D+2) en fonction de la position dans l'épaisseur.

Celle-ci est exprimée par y/e, e étant l'épaisseur totale de l'échantillon. On s'affranchit ainsi des effets de la température du moule sur l'épaisseur (retrait variable).

La figure III-16 montre l'évolution de l'orientation dans l'épaisseur d'un disque "PP 10/10" déterminée par l'étude de la bande 973 cm⁻¹ pour la phase amorphe, et de la bande 998 cm⁻¹ pour la phase cristalline.



Fig. III-16 : Profil d'orientation des phases amorphe et cristalline dans PP 10/10.

Les profils sont rigoureusement identiques (aux valeurs absolues près) et sont une conséquence de la structure du Polypropylène où la phase amorphe et la phase cristalline sont intimement liées dans les entités "cristallines". Le profil général de cette évolution sera discuté au paragraphe suivant.

C-1.3.2. Evolution du profil d'orientation en fonction de la dissymétrie thermique dans le moule.

La figure précédente ayant montré l'identité d'évolution entre les phases amorphe et cristalline dans le disque, nous ne nous intéresserons ici qu'à la bande 998 cm-1 pour laquelle nous avons une valeur de a qui permet de calculer la fonction d'orientation P2<cos θ >.

La figure III-17 ci-dessous donne l'évolution de cette fonction sur différents disques.

Fig. III-17 : Evolution de la fonction d'orientation dans l'épaisseur pour différentes conditions de mise en oeuvre.



Cette figure révèle un profil constant et positif, traduisant une orientation parallèle à la direction du flux.

On peut le décomposer (sur une demi-épaisseur) en 4 zones :

- * zone 1 : l'orientation croît sous l'effet des contraintes de cisaillement engendrées par l'écoulement du polymère lors du remplissage. Elle s'étend jusqu'à environ 150 μm sous la surface;
- * zone 2 : l'orientation décroît rapidement, et correspondant à la phase de compactage. L'évolution de P2<cos Θ > peut être affectée à l'effet de trempe de la pression de compactage, qui décale brutalement l'isotherme de cristallisation vers l'intérieur de la pièce (effet d'augmentation de la température de cristallisation, de l'ordre de 47 °C pour une variation de pression de 100 MPa) et "fige" des états d'orientation en train de se relaxer après l'arrêt de l'écoulement. Cette zone s'étend sur une profondeur de 150 à 200 μ m;
- * zone 3 : l'orientation croît sensiblement sous l'effet de la pression de maintien. Cet effet de la pression a été rapporté par plusieurs auteurs [27,46];
- * zone 4 : de relaxation où P2<cos Θ > décroît rapidement jusqu'à s'annuler à l'emplacement de la ligne noire dont la matérialisation est une conséquence optique de l'orientation nulle.

On peut remarquer que les valeurs de P2<cos Θ > sont sensiblement identiques dans les zones 1 et 3, bien que cette dernière ne donne lieu qu'à des écoulements de très faible amplitude.

DENIZART [43] attribue ce phénomène à l'augmentation importante de la viscosité à l'approche de la cristallisation qui provoque des contraintes plus intenses.

On peut également rapprocher les profils de la figure III-18 à celui obtenu sur une éprouvette ISO1 (figure II-39), obtenue dans des conditions de pression de maintien, de débit et de température d'injection identiques à celles des disques étudiés ici.

On remarquera que la valeur de la fonction d'orientation dans la zone attribuée à la pression de maintien sont sensiblement identiques dans les deux cas : $P2<\cos \Theta > \# 0,20$.

En revanche, l'orientation moléculaire est nettement plus intense dans le cas de l'ISO 1 (P2<cos Θ > # 0,60) que dans le cas des disques (P2<cos Θ > # 0,25). Ce comportement peut être attribué à l'effet fontaine apparaissant lors du remplissage de l'ISO1 et absent dans le cas du disque.

Enfin, la figure III-17 permet d'étudier l'influence de la température du moule sur le profil d'orientation moléculaire. On observe ainsi que :

* quelle que soit la température du moule :

- les valeurs absolues de P2<cos Θ > sont sensiblement constantes;
- les zones de peau 1 et 2 définies précédemment ont une épaisseur constante.

* la position de la ligne noire évolue de façon significative avec les températures des deux faces du moule. Les résultats obtenus corroborent parfaitement les mesures effectuées en microscopie optique (voir § B-3 du présent chapitre).

* dans le cas d'une température de paroi élevée (consigne à 80°C), le comportement dans la zone 1 est modifié : l'orientation a une valeur maximale en surface et décroît régulièrement jusqu'à la zone 3. On remarquera que dans ce cas, le température d'interface entre le moule et le polymère à 250°C est de 95°C, soit à un niveau supérieur à celui qui est déterminé en DSC pour les hautes vitesses de refroidissement. Il n'y a donc pas solidification en paroi, malgré une forte augmentation de la viscosité qui contribue à accroître la valeur de P2<cos Θ > au voisinage du moule.

C-1.4. Conclusion.

Les mesures d'orientation par dichroïsme IR permettent de caractériser la dissymétrie de structure observée au microscope optique. En outre, elles expliquent l'origine de la "ligne noire" qui correspond à un état d'orientation nulle.

Elles montrent que seuls la position de la ligne noire et le comportement en paroi (dans le cas d'une température de paroi élevée) sont affectées par les conditions thermiques imposées dans le moule.

Les fonctions d'orientation déterminées confirment donc la dissymétrie structurale précédemment observées. Toutefois, elles caractérisent un état d'entropie figé qui ne peut être responsable que d'une anisotropie locale des propriétés du polymère sans intervenir directement dans le gauchissement permanent de la pièce.

Nous allons donc étudier la répartition des contraintes internes d'origine thermique afin de compléter l'analyse de l'état de contraintes internes des disques injectés.

C-2. Mesure des contraintes d'origine thermique.

Au cours de l'étude paramétrique présentée au chapitre II, les mesures de post-retrait effectuées en dilatométrie ont montré que si l'on applique plusieurs fois le même traitement thermique au même échantillon, celui-ci acquiert une déformation résiduelle (post-retrait) lors du premier recuit, tandis que son évolution dimensionnelle reste identique au cours des autres cycles et correspond à un terme de dilatation thermique pure. Cette variation dimensionnelle est attribuée à une relaxation de contraintes internes d'origine thermique et permet de mesurer l'état de contrainte initial.

Le dispositif expérimental utilisé alors, enregistrant la déformation globale de la pièce ne donne accès qu'à une valeur moyenne de contrainte interne.

Or, la bibliographie ainsi que les mesures précédentes réalisées sur nos disques, montrent l'importance du gradient de structure et du profil de contraintes dans l'épaisseur de la pièce.

Aussi, nous avons adapté la méthode dilatométrique à des coupes microtomes (épaisseur # 25 μ m) dont la dilatation est enregistrée au cours de plusieurs cycles thermiques. Nous pouvons ainsi mesurer le post-retrait sur chaque coupe, et par conséquent son état de contrainte, et obtenir finalement le profil des contraintes internes d'origine thermique.

C-2.1. Dispositif expérimental.

La figure III-18 montre schématiquement les différentes phases de la manipulation.

S'appuyant sur une mesure Dilatométrique en Analyse d'Image, ce montage expérimental sera désigné par la suite par DAI.

Fig. III-18 : Principe de la Dilatométrie par Analyse d'Image.



On prélève un échantillon de 10 mm x 5 mm à 40 mm du seuil d'injection, sur le rayon portant la trace des capteurs de pression.

Cet échantillon est découpé en la melles de 25 μ m prélevées au microtome, parallèlement au plan du disque.

Sur chaque coupe étudiée, on prélève un rectangle d'environ 1mm x 0,5 mm, placé ensuite entre deux lamelles de verre dans une platine chauffante sous un microscope optique en transmission.

Un système d'analyse d'image permet l'acquisition et le traitement de l'image de 512 x 512 pixels. L'échantillon est positionné de manière à ce que seule sa largeur soit incluse dans l'écran et fasse l'objet de la mesure. Sa longueur, volontairement choisie trop grande le fait sortir du champ de la caméra (voir figure III-19).



Fig. III-19 : Principe de la mesure dilatométrique au microscope.

Au cours du traitement thermique, on enregistre la surface S de l'échantillon à l'écran dont la variation dS/S s'écrit :

$$dS/S = dx/x + dy/y$$
[III-r10]

Or, la mesure de l'aire couverte par l'échantillon s'effectue en imposant un masque virtuel selon l'axe y, d'une hauteur de 500 pixels. Il s'ensuit que dy/y = 0 et, par conséquent, la mesure de dS/S donne directement la dilatation suivant l'axe x.

La figure III-20 ci-dessous montre l'évolution dimensionnelle enregistrée au cours de 3 traitements thermiques successifs entre 30°C et 100°C à 5°C/mn, imposé au même échantillon prélevé sur un disque PP 10/10.



Fig. III-20 : Comportement dilatométrique d'une coupe microtome au cours de 3 traitements thermiques successifs.

De façon similaire au résultat de la figure II-48, on observe une relaxation entre le premier recuit et les suivants.

Lors du premier traitement thermique, on peut exprimer la déformation dx/x par:

$$(dx/x)_1 = (dx/x)_{dil_1} + (dx/x)_{cont_1}$$
 [III-r11]

où :

 $(dx/x)_{dil.}$ est un terme de dilatation pure; $(dx/x)_{cont.}$ est un terme lié à l'action des contraintes thermiques.

Au cours des traitements thermiques suivants, la déformation enregistrée reste identique et correspond à la dilatation thermique du polymère. Celle-ci ne dépend que de la nature et de la structure du matériau, qui n'est pas affectée par le traitement thermique imposé (cf § C-3. pour la vérification expérimentale).

Ainsi la déformation enregistrée du recuit d'ordre (n+1) s'écrit :

$$(dx/x)_{n+1} = (dx/x)_{dil}$$
 [III-r12]

Aussi, par différence entre les 2 premiers enregistrements, on peut déterminer le terme $(dx/x)_{cont.}$ qu'il est alors possible de tracer en fonction de la température (figure III-21).



Fig. III-21 : Evolution de (dx/x)_{cont.} en fonction de la température.

On observe une relaxation effective dès 65°C.

Des mesures réalisées sur de nombreuses coupes issues de disques différents et prélevées à différentes profondeurs ont montré que la relaxation est toujours accomplie avant 75°C. Aussi, afin de limiter la durée des manipulations, nous considérerons les valeurs de $(dx/x)_1$ et de $(dx/x)_2$ à 80°C.

La contrainte est alors calculée en supposant que :

* le matériau est homogène.

- * la coupe n'induit aucune contrainte supplémentaire (voir la vérification expérimentale en Annexe 2);
- * étant donnée la symétrie du problème, et les contraintes étant exclusivement liées au gradient thermique dans l'épaisseur, les états de contrainte sont identiques dans les directions x et y.

On exprime alors la contrainte σx dans la direction x par :

$$\sigma_{xx} = \frac{E}{1 - \nu} \cdot \epsilon_{xx} \qquad \text{[III-r13]}$$

où :				
	σxx	=	contrainte dans la direction x;	
	Е	=	Module d'Young considéré à T = 80°C	
	nu	=	coefficient de Poisson = 0,33	
	ε xx	=	déformation dans la direction x;	
et où:			$\varepsilon_{xx} = (dx/x)_2^2 - (dx/x)_1$	[III-r14]
vu.	$(dx/x)_i$	=	déformation à 80°C lors du traitement i;	

Remarque :

La relation [III-r14] conduit à une valeur positive (respectivement négative) lorsqu'on relaxe une contrainte de tension (respectivement de compression), et reste ainsi homogène avec les données de la littérature.

C-2.2. Etude de l'état de contrainte dans PP 50/10.

Nous allons ici présenter un exemple d'application de la méthode développée précédemment. L'étude est menée sur un disque PP 50/10 selon la procédure décrite auparavant.

Les mesures présentées concernent l'évolution dans la direction de l'écoulement.

La figure III-22 montre le profil dilatométrique $(dx/x)_1$ obtenu dans l'épaisseur de PP 50/10 (à 40 mm du seuil) lors du premier traitement thermique entre 30 et 100°C. Les valeurs portées en ordonnée correspondent à la déformation à 80°C.



Fig. III-22 : Profil dilatométrique dans PP 50/10 lors du 1er traitement thermique.

On observe :

- * un pic sous la peau au voisinage de chaque face de la pièce. Ce pic correspond à une diminution de la dilatation.
- * une évolution de type parabolique au coeur, avec un minimum relatif centré sur la position de la ligne noire (à y/e = 46%)

La figure III-23 montre l'évolution dilatométrique $(dx/x)_2$ à 80°C lors du deuxième traitement thermique sur les mêmes échantillons prélevés dans PP 50/10.



Fig. III-23 : Profil dilatométrique à 80°C dans PP 50/10 lors du 2ème traitement thermique.

On observe cette fois :

- * des pics sous cutanés, d'intensité similaire à celle des pics enregistrés dans cette zone lors du premier recuit;
- * une valeur sensiblement constante en coeur, autour de la valeur moyenne $(dx/x)_2 = 0.75$ %, ce qui donne un coefficient de dilatation thermique entre 30°C et 80°C de 1.5 10^{-4} °C⁻¹. Cette valeur est tout à fait compatible avec celles de la littérature dans la cas du PP.



Par différence entre les 2 courbes et en appliquant la relation [III-r13], on obtient le profil des contraintes internes dans l'épaisseur montré par la figure III-24.

Fig. III-24 : Profil de contraintes internes dans PP 50/10

On observe :

- * un état de contraintes de compression en peau, et de tension au coeur, ce qui est homogène avec les résultats de la littérature.
- * des valeurs absolues obtenues évoluant entre -5 MPa en peau et +3 MPa au coeur qui sont également en bon accord avec la littérature.
- * un profil parabolique, dont le maximum est décalé par rapport au plan moyen de la pièce et se trouve centré sur la position de la ligne noire étudiée précédemment.
- * La valeur de la contrainte en peau dépend de la température de la paroi et on observe une contrainte compressive moins intense sur la face chaude que sur la face froide. Ce comportement correspond à l'évolution du post-retrait en fonction de la température du moule.

C-2.3 Conclusions.

La répartition des contraintes internes obtenues précédemment sur un disque PP 50/10 confirme l'importance de la dissymétrie structurale observée au microscope et révélée par les mesures d'orientations moléculaires.

Pour des raisons de temps, et du fait de la longueur des essais nécessaires pour déterminer un tel profil de contraintes, nous n'avons pas pu étudier en détails d'autres disques.

Néanmoins, des mesures ponctuelles ont pu être effectuées sur d'autres pièces et ont confirmé le déplacement du minimum de dilatation lors du 1er traitement thermique avec celui de la ligne noire.

En outre, le comportement en peau évolue également nettement avec la température de la paroi.

Les pics sous-cutanés enregistrés lors du second traitement thermique, correspondent aux pics d'orientation moléculaire présents dans cette zone. Notons qu'une augmentation de l'orientation moléculaire conduit effectivement à une diminution de la dilatation thermique.

On peut toutefois s'étonner de constater qu'alors que les valeurs de $P2<\cos \Theta$ > sont similaires au voisinage de la peau et au coeur du disque, on enregistre une valeur constante et plus "élevée" du coefficient de dilatation au coeur. Ce comportement peut être attribué à la morphologie des cristallites, très différentes dans ces deux zones et conduisant à des comportements thermiques distincts. L'étude expérimentale développée au paragraphe suivant précisera cette hypothèse.

C-3. Indépendance des contraintes mesurées.

Le profil de contraintes d'origine thermique étant déterminé sur la base d'un recuit, il est nécessaire de contrôler que la structure du polymère n'est pas affectée lors du chauffage. Sans cela, les dilatations mesurées ne peuvent plus être exclusivement attribuées à la relaxation de contraintes d'origine thermique, mais correspondraient à leur couplage avec une relaxation d'orientation moléculaire.

Nous avons donc procédé à deux vérifications expérimentales :

- * évolution du profil d'orientation moléculaire sur des disques soumis à différents recuits;
- * évolution de l'orientation moléculaire de coupes microtomes prélevées à 3 profondeurs différentes dans un disque PP 10/10 et soumis également à différents recuits.

C-3.1. Effet d'un recuit sur l'orientation moléculaire de disques PP 10/10.

On soumet 3 disques injectés dans un moule équilibré (PP 10/10) à 3 traitements thermiques différents.

On mesure ensuite l'orientation moléculaire des phases cristalline (bande 998 cm⁻¹) et amorphe (bande 973 cm⁻¹) afin de mettre en évidence une éventuelle évolution morphologique lors des recuits correspondant à :

- * la température de mesure servant à la détermination des contraintes (80°C);
- * la température maximale atteinte lors du traitement thermique (100°C), pour contrôler une éventuelle évolution entre le premier et le second traitement;
- * une température largement supérieure à celles de l'essai (140°C) et incluse dans le pic de fusion du Polypropylène déterminé par DSC, de manière à observer l'évolution des orientations sur une pièce subissant des modifications morphologiques prouvées.

Les profils d'orientation obtenus sont comparés à celui d'un disque de référence n'ayant subi aucun traitement thermique.

La figure III-25 ci-dessous montre les profils d'orientation obtenus en étudiant la bande cristalline 998 cm⁻¹.



Fig. III-25 : Evolution de la fonction d'orientation dans l'épaisseur de disques PP 10/10 soumis à divers traitements thermiques.

Précision et Stabilité Dimensionnelles des Thermoplastiques Injectés

On n'observe aucune évolution significative de l'orientation pour les recuits à une température inférieure à 100°C.

Le passage à 140 °C induit une légère augmentation de P2<cos Θ >, notamment en peau. Ce comportement peut être attribué à la fusion des cristallites "imparfaits" présents dans cette région, qui participent alors à un épaississement de lamelles existantes et plus stables, et orientées dans la direction du flux.

Afin de vérifier que les évolutions dimensionnelles mesurées en DAI ne sont pas liées à une relaxation de l'orientation de la phase amorphe, nous avons tracé également le profil d'orientation (à une constante multiplicative près) déterminée par mesure du dichroïsme sur la bande 973 cm⁻¹ (figure III-26).



Fig. III-26 : Profil d'orientation de la phase amorphe dans les disques PP 10/10 soumis à divers traitements thermiques.

De façon analogue au comportement de la phase cristalline, on ne constate aucune modification significative du profil d'orientation de la phase amorphe. Celui-ci reste très proche du profil de la phase cristalline.

C-3.2. Influence d'un traitement thermiques sur coupes microtomes.

L'étude précédente ne révèle aucune modification de l'état d'orientation des disques dans les limites des températures imposées en DAI.

Toutefois, en raison de la masse des échantillons, donc de leur inertie thermique, et des conditions de continuité imposées dans la matière lors du chauffage d'un disque entier, on peut supposer que les essais en DAI s'appliquant à des coupes microtomes indépendantes les unes des autres peuvent occasionner des comportement locaux différents selon la structure ou la morphologie de la couche considérée.

Aussi, nous avons étudié l'évolution de la fonction d'orientation de 3 coupes microtomes prélevées dans 3 zones différentes de l'épaisseur d'un disque PP 10/10, et soumises à des recuits entre 80°C et 165°C.

Les échantillons sont prélevés :

- * à 57 μm sous la surface, soit dans la zone de cisaillement cristallisée lors du remplissage (y/e # 3%);
- * à 322 μm sous la surface, soit au minimum d'orientation à la frontière entre la zone 2 et la zone 3 définies au § C-1.3.2., (y/e # 15%);
- * à 575 μ m sous la surface, soit au maximum d'orientation de la zone 3 attribuée à l'effet de la pression de maintien (y/e # 30%).

La fonction d'orientation de chaque échantillon est mesurée à 23°C.

Chaque coupe est alors soumise au cycle suivant :

- * chauffage jusque Tr à 10°C/mn entre lames de verre et en platine chauffante;
- * maintien à Tr pendant 10 minutes;
- * refroidissement à l'air entre lames de verre;
- * mesure du rapport dichroïque à 23°C.

où Tr est la température de recuit fixée à : 80°C, 100°C, 120°C, 140°C, 155°C et 162 °C.

La figure III-27 ci-dessous montre l'évolution de P2<cos Θ > en fonction de la température de recuit pour les 3 coupes étudiées.



Fig. III-27 : Evolution de la fonction d'orientation sur 3 coupes microtomes prélevées à des profondeurs différentes en fonction de la température de recuit.

On observe :

- * aucune évolution significative entre 23°C et 80°C;
- * une augmentation progressive à partir de 100°C jusque 120°C où le comportement des différentes lamelles se différencie :
 - la première coupe (p = 57 μ m) subit une forte augmentation de l'orientation jusque 155°C, avant d'entamer une relaxation lors du recuit à 162°C;
 - la seconde coupe (p = 322 µm) est stable plus longtemps (jusque 140 °C) avant d'avoir un comportement analogue à la première, quoique dans des proportions moindres;
 - la dernière coupe subit une croissance continue et modérée de l'orientation, sans amorcer de relaxation à 162°C.

L'augmentation de la fonction d'orientation est dû à un phénomène d'épaississement des lamelles cristallines stables lors de la fusion précoce de cristaux imparfaits. Ceux-ci sont plus nombreux au voisinage de la paroi où les conditions de refroidissement notamment, ainsi que les forts gradients de cisaillement nuisent à une croissance sphérolitique parfaite, et donnent lieu à une population hétérogène de cristallites se traduisant par un pic de fusion élargi et aplati en DSC.

On peut associer à la figure III-27 la distribution des températures de fusion dans l'épaisseur de la pièce mesurées en DSC et définies au maximum du pic de fusion lors d'un chauffage à 10°C/mn entre 25°C et 200°C (figure III-28).



Fig. III-28 : Evolution de la température de fusion dans l'épaisseur du disque PP 10/10 étudié.

Cette courbe montre des bas points de fusion près de la paroi (Tf # 158 °C pour y/e = 3%, et Tf # 160°C pour y/e = 15%) qui expliquent la relaxation enregistrée sur les deux premières coupes lors du recuit à 162°C. En revanche, Tf # 163°C pour y/e = 30 % empêchant ainsi la relaxation à 162°C.

La faible masse (# 1 mg) des échantillons testés en DSC (coupes microtomes) empêche une analyse correcte des thermogrammes, et seules les températures de fusion sont exploitables.

C-3.3. Conclusions.

Les deux études précédentes montrent l'indépendance des mesures réalisées en DAI et les mesures d'orientation moléculaire effectuées en dichroïsme IR. Le profil obtenu en DAI et présenté à la figure III-24 est donc uniquement lié aux contraintes internes d'origine thermique.

Nous avons ainsi mis en évidence une dissymétrie de structure caractérisée par la présence d'une ligne noire qui correspond au maximum des contraintes internes d'origine thermique.

Nous allons maintenant présenter un calcul simple qui permet de rendre compte du gauchissement de la pièce sous l'effet d'un tel état de contraintes.

C-4. Calcul prévisionnel du gauchissement.

C-4.1. Hypothèses.

* Le profil des contraintes est parabolique dans l'épaisseur de la pièce .

* Dans le cas d'une régulation symétrique du moule (voir figure III-29), la valeur de la contrainte en paroi (z=z0 et z=-z0) est s0. Elle est identique sur les 2 faces et la valeur maximale des contraintes s1 est obtenue au centre de la pièce (z=0).

Fig. III-29 : Hypothèses de base du calcul.



* La dissymétrie thermique dans le moule induit un déplacement du maximum des contraintes internes vers la face chaude d'une valeur z_n (voir figure III-30), comme l'a montré l'étude expérimentale.

On suppose que la face d'abscisse $z = -z_0$ est maintenue à la même température, alors que l'autre face, d'abscisse $z = z_0$ est régulée à une température supérieure.

On admet que le profil des contraintes internes reste parabolique, équilibré et maximal en z_n comme le montre la figure III-31.



Fig. III-30 : Dissymétrie du profil de contraintes internes liée à l'échauffement d'une des deux faces.

On peut alors calculer la valeur de la contrainte σ_2 définie par :

$$\sigma_2 = \sigma(z = +z_0)$$
 [III-r15]

et correspondant au côté chaud.

C-4.2. Expression des contraintes et de la déformée.

La contrainte dans l'épaisseur $\sigma(z)$ s'écrit :

$$\sigma(z) = k_2 \cdot z^2 + k_1 \cdot z + k_0$$
 [III-r16]

$$k_{2} = \frac{\sigma_{0} - \sigma_{1}}{(z_{0} + z_{n})^{2}}$$
 [III-r17]

$$k_1 = 2 \cdot (\sigma_1 - \sigma_0) \cdot \frac{z_n}{z_0 + z_n}$$
 [III-r18]

$$k_0 = \sigma_1 + (\sigma_0 - \sigma_1) \cdot \frac{z_n}{z_0 + z_n}$$
 [III-r19]

On en déduit l'expression de la contrainte σ^2 définie par la relation [III-r20] :

$$\sigma_2 = \sigma_1 + (\sigma_0 - \sigma_1) \cdot \frac{z_0 - z_n}{z_0 + z_n}$$
 [III-r20]

Le profil de contraintes ainsi défini induit un moment Mx défini par :

$$M_{x} = \int_{-z_{0}}^{+z_{0}} z \cdot \sigma(z) \cdot dz$$
 [III-r21]

soit,

$$M_{x} = \frac{2}{3} \cdot z_{\pi} \cdot (z_{\theta} + z_{\pi}) \cdot (\sigma_{\theta} + 2 \cdot \sigma_{\tau})$$
[III-r22]

Enfin, en considérant la déformation du disque est uniquement liée à l'action des contraintes internes d'origine thermique, dont on a défini le profil précédemment, on peut exprimer le rayon de courbure R du disque par :

$$R = \frac{E}{12 (1 - \nu)} \cdot \frac{e^3}{M_{\chi}}$$
 [III-r23]

La flèche f obtenue s'exprime en fonction du rayon de courbureR et du rayon du disque r par :

$$f = R - \sqrt{R^2 - r^2} \qquad [III-r24]$$

C-4.3. Confrontation avec les résultats expérimentaux.

Les valeurs de zn sont les valeurs expérimentales déterminées selon les méthodes présentées au § B-3.1. du présent chapitre.

Elles sont résumées dans le tableau III-4 suivant avec les valeurs des autres grandeurs calculées précédemment ($\sigma 2$, Mx et f) en prenant $\sigma 0 = -4.5$ MPa et $\sigma 1 = 3.25$ MPa, d'après les valeurs expérimentales issues de la figure III-24 :

Réglage	10/10	10/30	10/50	10/65	10/80	
DT [*] (°C)	7	17	36	48	62	
zn (μm)	46	54	71	89	129	
σ2 (MPa)	-3,197	-2,993	-2,581	-2,174	-1,363	
Mx (N.m/m)	0,064	0,075	0,101	0,129	0,194	
f (mm)	1,17	1,38	1,86	2,37	3,57	

Tab. III-4 : Valeurs calculées de $\sigma 2$, Mx et f à partir des données expérimentales.

La valeur de σ^2 calculée ($\sigma^2 = -2,581$ MPa) est en bon accord avec la valeur expérimentale déduite de la courbe de la figure III-24.

La flèche calculée à 80 mm du centre du disque croît avec l'amplitude thermique imposée dans le moule (voir figure III-31).



Fig. III-31 : Evolutions relatives des flèches calculée et expérimentale en fonction de DT à 75 mm du seuil d'injection et avec les valeurs précédentes de σ_0 et σ_1 .

Le calcul rend bien compte des résultats expérimentaux et montre que l'évolution de la flèche en fonction du déséquilibre thermique dans le moule peut être décrite de façon satisfaisante à partir du déséquilibre de structure mis en évidence dans la section des pièces.

Il montre que le gauchissement des disques est uniquement imputable à à la dissymétrie du profil des contraintes internes.

Une vérification expérimentale a été menée sur des pièces obtenues en compression et trempées dans l'eau entre deux plaques métalliques d'épaisseurs différentes de manière à provoquer un déséquilibre thermique lors du refroidissement. Elles présentent un fort gauchissement dû au profil des contraintes internes d'origine thermique alors les orientations moléculaires sont constantes et de très faible amplitude ($<P_2(\cos \theta) > # 0,05$).

Toutefois, le modèle présenté ne tient pas compte de la déformation importante enregistrée sur un disque injecté dans un moule équilibré et qui semble constante quelle que soit l'amplitude thermique imposée d'après la figure III-31. Enfin, il est à noter que le résultat satisfaisant de la figure III-31 est intimement lié à la valeur des contraintes $\sigma 0$ et $\sigma 1$, qui sont des valeurs expérimentales dans ce cas.

Ainsi, en considérant une valeur de $\sigma 1 = 3$ MPa au lieu de $\sigma 1 = 3,25$ MPa, et en conservant $\sigma 0 = -4,5$ MPa, les courbes expérimentale et calculée divergent assez fortement notamment pour les DT élevés (voir figure III-32).



Fig. III-32 : Evolutions relatives des flèches calculée et expérimentale en fonction de DT à 75 mm du seuil d'injection et avec $\sigma 0 = -4,5$ MPa et $\sigma 1 = 3$ MPa.

C-5. Conclusions.

L'observation au microscope optique en lumière polarisée de la section de disques injectés dans un moule à régulation thermique asymétrique a révélé une structure dissymétrique dans l'épaisseur des pièces.

Cette dissymétrie est caractérisée sur nos pièces par une ligne noire, correspondant à un état d'orientation isotrope. Sa position évolue avec l'amplitude thermique imposée dans le moule en se décalant de plus en plus vers la face chaude. Des mesures expérimentales de l'orientation moléculaire ont confirmé cette dissymétrie structurale. En outre, on pu vérifier que le profil d'orientation de la phase amorphe est identique à celui de la phase cristalline.

Une technique de mesure des contraintes internes d'origine thermique a été développée sur la base d'une mesure dilatométrique sur des échantillons microtomes prélevés dans l'épaisseur du disque. Elle conduit à un profil de contraintes parabolique maximal à l'emplacement de la ligne noire observée au microscope.

Une étude spécifique a prouvé l'indépendance des mesures d'orientation et de contrainte par voie dilatométrique.

Un modèle simple, basé sur l'évolution de la dissymétrie de structure dans l'épaisseur, permet de rendre compte de façon satisfaisante de la variation de la flèche en fonction des paramètres de régulation thermique du moule.

Toutefois, ce calcul n'explique pas les déformations résiduelles enregistrées sur les disques injectés dans un moule équilibré qui peuvent être attribuées soit à des contraintes d'origine différente (écoulement, effets de dilatation, retrait, géométrie du disque), soit à une déformation induite à l'éjection.

Précision et Stabilité Dimensionnelles des Thermoplastiques Injectés

CONCLUSION

Les défauts dimensionnels observés sur les pièces injectées en polymères thermoplastiques peuvent être classés en deux groupes :

* les défauts volumiques (retrait et post-retrait), affectant les cotes de l'objet;

* les défauts géométriques (gauchissement), affectant la planéité ou le respect des formes imposées par le concepteur.

L'analyse bibliographique présentée au Chapitre I a mis en évidence de nombreux paramètres d'influence du retrait des pièces injectées. Nous en avons isolé deux familles prédominantes constituées des conditions de maintien (niveau de pression et durée d'application) et des échanges thermiques (température du moule et d'injection).

Les mesures expérimentales ont conduit à des résultats conformes à ceux de la littérature qui peuvent être résumés sommairement par :

* le retrait décroît avec la pression de maintien et la température d'injection;

* il augmente avec la température du moule.

L'étude de l'influence du temps de maintien a mis en évidence l'importance du comportement au seuil d'injection dont le bouchage constitue un seuil critique au-delà duquel les dimensions de la pièce n'évoluent plus.

Un modèle simple de calcul du retrait a été proposé sur la base d'un calcul de refroidissement simple du polymère dans le moule, et prenant en compte l'évolution respective du temps de bouchage du seuil et du temps nécessaire à l'annulation de la pression interne dans l'empreinte.

Malgré des hypothèses très simplificatrices, ce calcul rend compte de la variation du retrait en fonction des 3 paramètres cités précédemment. Il montre en outre que l'augmentation du retrait avec la température du moule est imputable au terme de dilatation thermique de la peau solidifiée.

Une relation linéaire a pu être établie entre le retrait volumique d'une pièce injectée et sa masse, impliquant une densité globale constante sur la pièce. La vérification expérimentale a pu être réalisée sur 3 polymères différents (PP, PPT et PPX).
Elle a permis de définir une sensibilité du retrait à chaque paramètre de transformation, qui a montré l'importance des conditions thermiques imposées lors de la transformation et notamment de la surfusion appliquée au polymère (cas du PBT).

Les mesures dimensionnelles après un traitement thermique ont montré que :

- * le post-retrait est indépendant de la pression de maintien appliquée au cours du cycle;
- * le post-retrait croît faiblement avec la température d'injection;
- * le post-retrait décroît sensiblement avec la température du moule.

Des mesures dilatométriques ont permis d'assimiler le post-retrait à une relaxation de contraintes d'origine thermique, alors que le traitement thermique imposé n'affecte pas les orientations moléculaires.

Ce principe, reporté à l'étude locale du comportement de coupes microtomes prélevées dans l'épaisseur d'une pièce injectée, a servi de base à l'élaboration d'une technique de mesure des contraintes internes d'origine thermique. Cette méthode expérimentale a été désignée sous le label "DAI". Son principal avantage est de donner une image fine du profil des contraintes internes dans l'épaisseur d'une pièce.

Ces contraintes constituent la principale cause du gauchissement des pièces injectées, dont l'origine structurale a pu être identifiée.

Des disques injectés en Polypropylène dans un moule à régulation thermique hétérogène de façon à créer leur gauchissement, ont révélé une structure stratifiée dissymétrique caractérisée par une ligne noire observée au microscope optique et mise en évidence par la mesure du profil d'orientation moléculaire dans l'épaisseur par dichroïsme Infra-Rouge. La position de cette ligne évolue en fonction de l'amplitude thermique imposée entre les deux faces du moule.

Les contraintes d'origine thermique obtenues par DAI révèlent un profil parabolique avec des termes de tension à coeur et de compression en peau et dont le maximum est centré sur la ligne noire citée précédemment.

Un modèle, prenant en compte la forme du profil des contraintes d'origine thermique, ainsi que le décalage de son maximum en fonction des conditions thermiques imposées dans le moule permet de rendre compte de façon satisfaisante de l'évolution de la déformée.

Toutefois, une déformation mise en évidence sur des pièces injectées dans des conditions thermiques équilibrées montre une source supplémentaire, non prise en compte par notre calcul et indépendante des contraintes mesurées. De plus, notre approche du gauchissement des disques injectés fige les paramètres de transformation, dont l'influence est non négligeable (effets de la pression, de la vitesse et de la température d'injection).

- [1] IACOPI A.V., WHITE J.R., J.Appl.Pol.Sci., 33, pp 577-606, (1987)
- [2] TAMMA K.K., RAILKAR S.B., Pol.Eng.Sci., Vol.29, 2, p. 100-106, (1989)
- [3] LARSON R.G, KHAN S.A., RAJU V.R., Journ. of Rheology, 32 (2), p. 145-161, (1988)
- [4] AGASSANT J.F., DENIZART O., VINCENT M., Séminaire "Modélisation de l'Injection des Thermoplastiques", Ministère de la Recherche, PARIS (12/10/1988)
- [5] BRONAIKOV S.V., VETTEGREN V.I., KALBINA N.S., KORZHAVIN L.N., FRENKEL S.Y., Int.Pol.Sci.and Techn., 17 (1), p. T94-96, (1990)
- [6] RAAB M., Plasty a Kaucuk, 26 (8), p.235, (1989)
- [7] STRUIK L.C.E., Pol.Eng.Sci., 18 (9), p. 799-811, (1978)
- [8] MAVRIDIS H., HRYMAK A.N., VLACHOPOULOS J., Journ. of Rheology, 32 (6), p. 639-663 ,(1988)
- [9] IACOPI A.V., WHITE J.R., J.Appl.Pol.Sci., 33, pp 607-623, (1987)
- [10] TRZNADEL M., Journ. Macromol. Sci., Phys., B28 (3-4), p. 285-300, (1989)
- [11] TRZNADEL M., PAKULA T., KRYSWESKI M., Polymer, Vol.29, April, p. 619-625, (1988)
- [12] HORNBERGER L.E., DEVRIES K.L., Pol.Eng.Sci., 27 (19), p. 1473-1478, (1987)
- [13] FORGACS P., HEDVIG P., Journ.Pol.Sci., Polymer Symposium 58, pp 77-84 (1977)
- [14] SAMUELS R.J., Journ.of Macromol.Sci., Phys., B8 (1-2), p. 41-82, (1973)
- [15] VANSCO G.J., BRUCE G.D., WEATHERLY G.C., Pol.Communications, Vol.31, p. 272-274, (1990)
- [16] VERDU J., TROTIGNON J.P., Journ.Appl.Pol.Sci., Vol.39, p. 1215-1217, (1990)
- [17] SAMUELS R.J., Pol.Eng.Sci., Vol.28, 13, p. 852-856, (1988)
- [18] RYBNIKHAR F., Journ.Appl.Pol.Sci., Vol.38, p. 1479-1490, (1989)
- [19] TROTIGNON J.P., VERDU J., Journ.Appl.Pol.Sci., Vol.34, p. 1-18, (1987)
- [20] TROTIGNON J.P., VERDU J., Journ.Appl.Pol.Sci., Vol.34, p. 19, (1987)

- [21] LEUNG W.P., CHOY C.L., CHANGHUA XU, ZONGNENG QI, RENJE WU, journ.Appl.Pol.Sci., Vol. 36, p. 1305-1324, (1988)
- [22] BOLDIZAR A., JACOBSSON S., HARD S., Journ.Appl.Pol.Sci., Vol.36, p. 1567-1581, (1988)
- [23] FUJIYAMA M., WAKINO T., Journ.Appl.Pol.Sci., Vol.42, p. 2749-2760, (1991)
- [24] WARD I.M., Journ.Pol.Sci., Polymer Symposium 58, pp 1-21, (1977)
- [25] DUPUIS J., Thèse de Doctorat, Université de LILLE I, (1986)
- [26] FONTANILLE M., Techniques de l'Ingénieur, A-3042, p. 8-10
- [27] WILEY S.J., ULMER A.S., SPE ANTEC, Vol.32, p.173-177, (1986)
- [28] TAN V., KAMAL M.R., SPE ANTEC, Vol.24, p. 340-343, (1978)
- [29] JASSE B., KOENIG, Journal of Macrom.Sci., Rev.Macromol.Chemistry, C17, p. 61, (1979)
- [30] SAMUELS R.J., Journ.Appl.Pol.Sci., Vol. 26, p. 1383-1412, (1981)
- [31] SAMUELS R.J., Pol.Eng.Sci., 16 (5), p. 327-333, (1976)
- [32] PEPPER R.E., SAMUELS R.J., SPE ANTEC, Vol. 33, p. 556-561, (1987)
- [33] SAMUELS R.J., Pol.Eng.Sci., 25 (14), p. 864-874, (1985)
- [34] TROTIGNON J.P., VERDU J., LEBRUN J.L., Plast. and Rubber Proc. and Applications, 2 (3), p. 247-251, (1982)
- [35] MAY M., Journ.Pol.Sci., Pol.Symposium, p. 23-42, (1977)
- [36] FONTANILLE M., Techniques de l'Ingénieur, A-3042
- [37] SAMUELS R.J., "Structured Polymer Properties", Wiley, New York, (1974)
- [38] STRUIK L.C.E., Polymer, Vol. 29, August, p. 1347-1353, (1988)
- [39] LONG S.D., WARD I.M., Journ.Appl.Pol.Sci., Vol.42, p. 1921-1929, (1991)
- [40] KUBAT J., RIGDAHL M., Intern.Journ.Pol.Mat., Vol.3, p 287-299, (1975)
- [41] TREUTING R.G., READ Jr W.T., Journ.Appl.Physics, 22 (2), p. 130-134, (1951)
- [42] ISAYEV A.I., CROUTHAMEL D.L., Pol.Plast.Technol.Eng., 22 (2), p. 177-232, (1984)
- [43] DENIZART O., Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de PARIS, sept. 1990

- [44] PICAUD J., Mat. et Techniques, p. 9-14, (janv.-Fev. 1990)
- [45] SCHMIDT L., OPFERMAN J., ME[45] SCHMIDT L., OPFERMAN J., MENGES G., Pol.Eng. Reviews, Vol.1, 1, p. 1-17, (1981)
- [46] MENGES G., RIES H., WIEGMANN T., Kunstoffe 77, Vol.4, p. 433-437, (1987)

Précision et Stabilité Dimensionnelles des Thermoplastiques Injectés

ANNEXE I : *ETUDE PRELIMINAIRE*

GIS ALLIAGES

A-I.1. But de l'étude - Conditions expérimentales

Le but de cette étude est de déterminer l'influence de différents paramètres de transformation sur le retrait et le post-retrait de pièces injectées.

La géométrie des pièces étudiées est la spirale carrée présentée au §A-2 du chapitre II.

Le polymère ayant servi de base à l'étude est un mélange PPO/PA désigné sous sa référence commerciale "NORYL GTX" et présenté au §A-1 du chapitre II.

A-I.1.1 Conditions de moulage des spirales.

Quatre paramètres de transformation ont été étudiés :

- * la Pression de maintien ("P maint.")
- * la Vitesse d'injection ("Vinj")
- * la Température du moule (T°moule'')
- * la Température d'injection ("T°mat")

Le tableau A-I.1 ci-dessous explicite les combinaisons des niveaux de ces différents paramètres conduisant à 11 réglages différents, référencés "A" à "K".

Les spirales ayant été injectées par les soins de RENAULT, nous ne considérerons pour l'analyse des mesures dimensionnelles que les valeurs de consignes affichées dans le tableau A-I.1.

L'évolution simultanée de plusieurs paramètres (notamment pour les réglages "A", "I", "J", et "K" ainsi que le nombre limité (2 ou 3) de niveaux étudiés empêchent une analyse spécifique de l'influence de l'un ou l'autre de ces paramètres.

Seul un dépouillement qualitatif sera possible à partir des résultats des mesures, et permettra de classer les paramètres de mise en oeuvre par ordre d'influence. Ce résultat servira à étayer le choix des paramètres de transformation étudiés de façon quantitative.

REF	F	maint.			Vinj.		9	['moule	2	T·m	at
A	x			x			x			x	
В		x			X		x			x	
с		x			x			x		x	
D		x		x				x		x	
E		x				x		x		x	
F	x				x			x		x	
G			x		x			x		x	
H		x			x				x	x	
I			x			x			x	x	
J		x			x				x		x
K			x			х			x		x

A4_4

Tableau :: Caractéristiques générales des différentes réglages :

- A : Pmaint, Vinj et T'moule mini
- B : moule froid
- C : conditions standards
- D : vitesse d'injection mini
- E : vitesse d'injection maxi
- F : P maintien mini
- G : P maintien maxi
- H : moule chaud
- I : moule chaud + Vinj max + Pmaint max
- J : moule chaud + matière chaude

K : moule chaud Pmaint max Vinj max T * mat max

A-I.1.2 Traitements thermiques imposés aux spirales.

Les spirales sont séparées en 3 lots qui sont soumis à différents traitements thermiques. Les cycles de mesures et d'étuvages sont explicités ci-dessous pour les différents lots:

Lot 1 M 23°C - TT 5H/120°C - M 23°C				
Lot 2	(M23°C)- TT 30mn/140°C - M 23°C - TT 30mn/140°C - M 23°C			
Lot 3	(M23℃)- TT 1H/80℃ - M 23℃ - TT 24H/80℃ - M 23℃			

Tableau A-I.2 : Cycles de mesures et d'étuvages pour les différents lots

Légende :

M 23°C = mesure dimensionnelle après stabilisation 24 H à 23°C et 50% HR (M23°C)= mesure non réalisée car identique à la première;

TT X/Y = Traitement thermique en étuve pendant X heures ou minutes et à la température Y °C indiquée.

A-I.2 Mesures dimensionnelles

A-I.2.1 Mesures réalisées.

Les mesures sont effectuées sur les 3 dimensions de la pièce et donnent lieu à un calcul du retrait et du post-retrait après traitement thermique pour chacune de ces directions.

Les valeurs de retrait sont calculées à partir de la dimension mesurée (moyenne de 5 mesures indépendantes) par rapport à la dimension standard donnée dans §A-2.2 du chapitre II suivant la formule :

RETRAIT (en %) = $(1 - Dm/Ds) * 100$	[AI-r1]
--------------------------------------	---------

avec Dm = dimension mesurée Ds = dimension standard De même, le post-retrait est calculé à partir des dimensions mesurées après stabilisation à 23°C sur les pièces ayant subi un traitement thermique et leurs dimensions mesurées avant ce traitement thermique :

POST-RETRAIT (en %) =
$$(1 - Dm_{ap}/Dm_{av}) * 100$$
 [AI-r2]

avec

Dm_{ay} = dimension mesurée avant le traitement thermique

étudié; Dm_{ap} = dimension mesurée après le traitement thermique étudié.

A-I.2.2 Précision des mesures.

Pour les valeurs de retrait, la précision de mesure ne dépend que de l'incertitude liée à l'instrument de mesure et de la dimension étudiée. Cette précision est donnée par :

$$P (en \%) = Im/Dn * 100$$
 [AI-r3]

où :	P = précision de la mesure en %
	Im = incertitude de mesure (en mm)
	Dn = dimension nominale (en mm)

Pour les valeurs de post-retrait, étant donnée la définition utilisée, l'incertitude de mesure intervient sur la dimension prise avant traitement thermique ainsi que sur celle après traitement thermique. On a :

P (en %) # 2 *
$$(Im/Dm_1)$$
 * 100 [AI-r4]

où : P = précision de la mesure en % Im = incertitude de mesure (en mm) Dm1 = dimension mesurée avant le traitement thermique

Théoriquement, la précision de mesure d'un post-retrait est directement liée à la valeur de la dimension mesurée avant l'étuvage, et doit donc évoluer avec chaque réglage étudié (A,B,C,...K). Mais en raison de la faible incertitude de mesure (5.10⁻ mm), ramenée aux dimensions mesurées, la précision reste identique pour chaque réglage et pour une mesure donnée.

Dimension mesurée	Dn (mm)	Incertitude de mesure (mm)	Précision sur les retraits	Précision sur les post-retraits
Ll	230	5/100 ^e	0,022 %	0,044 %
L2	280	5/100 ^e	0,018 %	0,036 %
L3	125	5/100 ^e	0,040 %	0,081 %
largeurs	40	5/100 ^e	0,125 %	0,251 %
épaisseurs	3	0,002	0,067 %	0,133 %

Le tableau A-I.3 ci-dessous donne les valeurs des précisions sur chaque dimension mesurée.

Tableau A-I.3 : précision des mesures sur chaque dimension.

A-I.3 Analyse des résultats.

A-I.3.1 Evolution du retrait.

On note une variation importante des valeurs de retrait ainsi que de leur amplitude sur les différentes dimensions mesurées (voir Tableau A-I.4).

	Min. (%)	Max. (%)	Amplitude (%)
Longueur	1,28	2,09	0,81
Largeur	1,55	2,71	1,16
Epaisseur	-1,80	2,50	4,30

La figure A-I.1 montre l'évolution des retraits mesurés sur les 3 dimensions et sur chaque zone étudiée des spirales.

Remarque : Les écarts importants sur les épaisseurs peuvent s'expliquer par l'ouverture du moule lors de l'injection. Ce défaut se matérialise par la présence de bavures sur les pièces et notamment des valeurs négatives des retraits près du seuil.

Ces bavures rendent très délicate l'interprétation des résultats sur les épaisseurs car en raison de l'ouverture manifeste du moule, la dimension nominale utilisée pour le calcul du retrait est erronée et évolue d'un réglage à l'autre. En outre, la valeur réelle de cette dimension est non mesurable.

D'autre part, leur présence sur les bords des spirales ont pu gêner la mesure des largeurs, pour lesquelles on ne distingue aucune évolution nette suivant la distance au seuil.

Ainsi, en raison de ces remarques, seuls les retraits mesurés sur les longueurs sont réellement exploitables. La figure A-I.1 montre une nette influence du parcours de coulée qui conduit à des niveaux de retrait sensiblement plus forts loin du seuil alors que les valeurs mesurées jusque 545 mm sont d'un niveau comparable.

Toutefois, le retrait tel qu'il est défini par la relation [AI-r1] dépend de la dimension prise en référence et il est délicat de comparer des taux de retrait correspondant à des portions de longueur nominale différentes. Ainsi, dans le but de comparer l'influence de chaque combinaison de réglages, il est préférable de convertir les valeurs obtenues en un "facteur d'influence" défini par :

avec Rmes = Retrait mesuré sur la dimension étudiée RMax = Retrait maximal mesuré sur la dimension étudiée Rmin = Retrait minimal mesuré sur la dimension étudiée

Ce facteur évolue entre 100 pour le réglage conduisant au retrait le plus faible et 0 pour celui menant au retrait le plus élevé. Il permet ainsi rapidement de classer chaque réglage en faisant abstraction des effets géométriques (effet de la longueur).

La valeur importante de l'erreur sur la longueur L1 (près du seuil) est due à la faible dispersion des valeurs de retrait (0,19%) et à une incertitude de mesure plus importante que sur les autres dimensions mesurées (0,04%, voir Tab.A-I.3).

L'influence de chaque paramètre de transformation a été étudiée en portant les valeurs obtenues pour F sur les différentes zones étudiées (L1,L2 et L3) pour les réglages ne différant que par la variation du paramètre étudié. On a ainsi une image de l'effet de :

- * la pression de maintien en comparant F, C, et G;
- * la vitesse d'injection en comparant D, C et E;
- * la température du moule en comparant B, C et H;
- * la température d'injection en comparant H et J d'une part et I eu K d'autre part. Notons que la température d'injection n'intervient jamais de façon indépendante et que les conclusions issues des comparaisons citées ci-dessus peuvent être modifiées par des effets de synergie (notamment pour le couple (I,K) correspondant au niveau haut de tous les paramètres);
- * la combinaison (Pression de maintien, Vitesse d'Injection, Température du Moule) dont les niveaux haut et bas sont étudiés (A,I).



La figure A-I.2 montre l'évolution de F pour ces différents cas.





AI-3.2. Influence des traitements thermiques

Les différentes spirales ont été soumises aux traitements thermiques présentés dans le tableau A-I.2.

Les remarques formulées précédemment concernant la validité des mesures sur les largeurs et les épaisseurs sont encore justifiées ici, et conduisent à limiter l'analyse des résultats aux mesures effectuées sur les longueurs (L1,L2 et L3).

De manière à pouvoir comparer les traitements thermiques entre eux, et compte-tenu des remarques énoncées précédemment concernant l'impossibilité de comparer directement des valeurs de post-retrait issues d'éléments de zones différentes et de longueur nominales différentes, nous avons transcrit les valeurs de post-retrait en un facteur F' pour chaque zone, défini de façon analogue à celui introduit pour l'analyse des retraits :

$$R_{Max}(Li) - R_{Mes}(Li)$$

F'(Li) = ------ * 100 [AI-r6]
$$R_{Max}(Li) - R_{Min}(Li)$$

avec :

 $i = \{1, 2, 3\}$

R_{Max}(Li) = Post-Retrait Maximal mesuré sur la dimension Li (toutes mesures confondues);

R_{Min}(Li) = Post-Retrait Minimal mesuré sur la dimension Li (toutes mesures confondues);

R_{Mes}(Li) = Post-Retrait mesuré sur la dimension Li

Les résultats obtenus ne permettent qu'une approche qualitative du problème. Toutefois, on peut classer les différents traitements thermiques imposés en fonction de leur effet (croissant) sur les post-retraits mesurés sur les longueurs :

- * le premier traitement de 30' à 140°C et celui de 1H à 80°C sont d'effet limité et sensiblement identiques (post-retrait moyen sur L2 de 0,12%);
- * le second traitement de 30' à 140°C et celui de 24H à 80°C (post-retrait moyen sur L2 de 0,20%);
- * le traitement de 5H à 120°C conduisant à un post-retrait moyen de 0,41% sur L2.

De manière à comparer l'effet des recuits sur les différents paramètres de transformation, nous en avons établi un classement sur la base des coefficients "F'" calculés précédemment. L'écart par rapport au "meilleur" réglage est porté pour chaque traitement thermique (Figure AI-3). Le comportement dimensionnel de la pièce évolue considérablement en fonction de l'éloignement au seuil de la zone étudiée.

La faible dispersion des résultats obtenus près du seuil, conjuguée à la précision relative moindre des mesures, limite l'interprétation concernant l'efficacité des paramètres de transformation. Seule la pression de maintien, dont le niveau bas conduit systématiquement au post-retrait le plus élevé autorise une analyse sure.

Les résultats concernant les autres zones affirment progressivement la hiérarchie des réglages et notamment la pré-éminence de la combinaison "K" constituée des niveaux haut de tous les paramètres étudiés.

De même, la combinaison "A" cumulant les niveaux bas de ces paramètres conduit systématiquement aux post-retraits les plus élevés.

A-I.3.3 Conclusions

A-I.3.3.1 Evolution des retraits

Les conclusions relatives à l'influence des paramètres de transformation sur les 3 zones de la spirale étudiée sont résumées dans le tableau suivant :

Zone	P. Maintlen	Vitesse inj.	Temp, Mouie	Temp. inj.	Combinaison	
L1		>	_		>	
12						
ធ						

Tab. A-I.1 : Evolution des retraits sur les 3 zones de la spirale en fonctiond'une variation croissante des paramètres étudiés.

Ce tableau montre que :

- la pression de maintien est très efficace près du seuil. Son effet décroît jusqu'à s'annuler loin du seuil;
- la vitesse d'injection a un effet nul sur le retrait, quelle que soit la distance au seuil;
- la température du moule a un effet très variable le long du parcours de coulée : elle augmente le retrait près du seuil (confirmant les résultats de la bibliographie), elle contribue à le minimiser loin du seuil (en minimisant les vitesses de refroidissement, la température du moule favorise le maintien d'une viscosité faible plus longtemps), enfin dans la zone intermédiaire l'effet s'annule, correspondant à une moyenne algébrique des deux effets extrêmes présentés cidessus.
- la température d'injection, dont l'effet de minimisation du retrait est croissant le long du parcours de coulée et constitue le paramètre le plus influent loin du seuil. Cet effet est lié à une diminution de la viscosité favorisant la compensation du retrait par la phase de maintien.

A-I.3.3.2 Evolution des post-retraits

Le tableau ci-dessous résume le sens d'évolution des post-retraits mesurés sur les différentes zones étudiées.



Tab. A-I.2 : Evolution des post-retraits sur les 3 zones de la spirale en fonction d'une variation croissante des paramètres étudiés.

Ce tableau met clairement en évidence l'effet de chaque paramètre :

- la pression de maintien, dont l'effet intrinsèque se limite à zone proche du seuil (L1);
- la vitesse d'injection, d'effet quasiment nul sauf pour la zone extrême (L3) où l'on décèle une légère diminution du post-retrait pour les vitesses les plus élevées;
- la température du moule dont l'effet intrinsèque est sensiblement nul, sinon près du seuil;
- la température d'injection à l'effet croissant le long du parcours de coulée et devenant prédominant dans la zone L3.
- la combinaison des niveaux hauts de ces différents paramètres conduisant à des post-retraits minima dans chaque zone, grâce à l'effet spécifique de chaque paramètre dans sa zone d'influence optimale et à des effets de synergie évidents mais non quantifiables en raison du trop faible nombre de paramètres expérimentaux étudiés et de l'absence de mesures physiques sur le polymère au cours de l'injection.

A-I.3.3.3 Plan de l'étude paramétrique du retrait.

Cette étude préliminaire a permis de confirmer les résultats établis dans la littérature, en tenant compte d'un paramètre géométrique : le parcours de coulée.

Concernant le retrait au moulage, elle montre clairement l'importance de la phase de maintien et des conditions thermiques lors de l'injection (température d'injection et du moule).

L'effet de la pression de maintien n'est sensible que près du seuil d'écoulement, lorsque les effets thermiques sont limités.

Ce comportement nous conduira à utiliser un moule présentant une longueur d'écoulement plus faible que la spirale pour l'étude quantitative de la phase de maintien (moule d'éprouvettes d'essais normalisés).

L'approche de la phase de maintien s'est limitée au niveau de pression appliqué sur le polymère. Toutefois, nous la compléterons par l'étude de l'influence de la durée d'application de cette pression.

Les effets thermiques, prépondérants loin du seuil sont bien mis en évidence par le moule de spirale à long parcours de coulée. Il sera utilisé pour quantifier les effets de la température du moule et de la température d'injection. Enfin, la vitesse d'injection s'avérant sans effet au terme de cette étude préliminaire et confirmant ainsi les résultats de la littérature, ne sera pas étudiée de façon spécifique par la suite.

Concernant les post-retraits, l'étude préliminaire a montré que l'effet d'un traitement thermique dépend principalement de son intensité (couplage de la durée et de la température du traitement). L'incidence d'un traitement thermique est évidemment liée à la nature du polymère ainsi qu'aux conditions de mise en oeuvre.

Les éprouvettes injectées dans le cadre de l'étude paramétrique du retrait seront soumises à un recuit fixé par la finalité de l'étude devant simuler le passage des pièces en chaîne de peinture (45 minutes à 140°C). Le choix arbitraire de ce recuit limitera donc les conclusions quantitatives à ce cas particulier.

ANNEXE II :

DILATOMETRIE PAR ANALYSE D'IMAGE

A2-1. Principe

A partir des mesures dilatométriques effectuées sur des éprouvettes issues de pièces injectées en PBT (voir figure II-48), nous avons mis en évidence une relaxation au cours d'un traitement thermique appliqué plusieurs fois au même échantillon.

Ce principe a été développé et adapté à l'étude de coupes microtomes prélevées dans l'épaisseur d'une pièce. On obtient ainsi un profil de dilatations qui peut être ensuite relié aux contraintes internes d'origine thermique.

A2-2. Procédure expérimentale.

Le schéma la figure A2-1 montre les différentes étapes de la mesure.



Fig. A2-1 : Procédure expérimentale [A2-1]

Un échantillon de 10 mm x 6 mm est prélevé sur le disque d'épaisseur 2 mm.

Il est ensuite découpé en la melles de 25 μm d'épaisseur parallèlement au plan de ses faces.

On prélève ensuite un échantillon de 2 mm x 0,5 mm sur chaque coupe étudiée.

Cet échantillon est ensuite placé dans une platine chauffante entre deux lames de verre, et disposé sous un microscope optique en transmission.

Une caméra vidéo enregistre l'évolution de la surface de l'échantillon au cours du traitement thermique. Cette image est traitée par un logiciel d'analyse d'image dont le rôle est de :

- * seuiller l'image originale afin de travailler en mode binaire;
- * éliminer les défauts (tâches, poussières, ...) avant de mesurer l'aire occupée par l'échantillon;
- * apposer un masque virtuel d'une dimension donnée (500 pixels) sur l'une des deux directions de l'écran. On obtient ainsi directement une mesure de la dilatation perpendiculairement à l'axe de ce masque.

On mesure l'aire S30 de l'échantillon à 30°C, puis ST à la température T. On trace ensuite

$$dS/S = ST / S30 - 1 = f(T)$$

L'essai est reconduit 2 fois sur le même échantillon, et on mesure le terme correspondant à la relaxation en faisant la différence entre le premier et le second passage. Typiquement, on obtient une évolution illustré par la figure A2-2, montrant une relaxation effective avant 75°C.

De manière à simplifier la mise en oeuvre de cette technique, et sur la base d'un historique montrant une relaxation totale avant 75°C, nous avons choisi de ne prendre en compte que la valeur de dilatation à 80°C. Si on suppose un état de contraintes planes et si on note Ox la direction de la mesure, le passage au terme de contrainte sxx est donné par :

où :

sxx = E * (exx + nu eyy) / (1 - nu)

- exx = déformation induite par la relaxation de contrainte précédemment définie dans la direction Ox;
- eyy = déformation induite par la relaxation de contrainte précédemment définie dans la direction Oy;

nu = coefficient de Poisson;

E = module d'Young considéré à 80°C, pour un matériau supposé isotrope.

A2-3. Conditions Expérimentales

A2-3.1. Matériel utilisé.

L'échantillon est découpé sur un microtome manuel rotatif de marque MEDIM autorisant des épaisseurs de coupe de 10 µm à 30 µm sur le Polypropylène.

Le traitement thermique est réalisé dans une platine chauffante METTLER FP-80, placée sous un microscope JENAPOL U de ZEISS IENA.

Une caméra TTL de marque COHU, transmet l'image à un analyseur d'image de type VISILOG.

Afin d'augmenter la précision des mesures, le traitement est effectué sur des images de 512 x 512 pixels.

A2-3.2. Précision des mesures.

L'image couvre au moins 75% de l'écran (surface > 200000 pixels). Le système est théoriquement sensible à une variation d'un pixel.

En pratique, les mesures successives réalisées à une température stabilisée lorsque l'échantillon est en équilibre thermique, conduisent à une variation de la surface de 0,005% à 0,01 % de la valeur moyenne (sur plus de 5 mesures). Le terme utilisé pour la mesure étant issu d'une différence, on obtient finalement une précision de 0,02 % sur les valeurs de exx. Cette précision doit être ramenée à la variation de exx qui reste inférieure à 1% à 100°C.

Des écarts plus importants peuvent être enregistrés et sont imputables à la découpe de l'échantillon (mauvaise reproductibilité de l'emplacement de l'échantillon testé sur la coupe microtome d'origine, notamment si la coupe n'est pas rigoureusement parallèle au plan de la pièce).

A2-3.3. Facteurs d'influence.

A2-3.3.1. Influence de la coupe au microtome.

Toute technique de mesure des contraintes internes doit être basée sur un procédé expérimental dont la mise en oeuvre n'induit aucune contrainte supplémentaire.

Afin de vérifier ce point, nous avons testé des échantillons prélevés sur des coupes microtomes issues de spécimens soumis à un traitement thermique de 24 heures à 100°C de manière à éliminer les contraintes.

Ces échantillons ont révélé un comportement identique lors du premier et du second chauffage, indiquant qu'aucune contrainte susceptible d'être relaxée à basse température n'est introduite par la coupe.

En outre, l'effet de l'état de la lame a été testé en comparant les résultats obtenus dans des conditions décrites ci-dessus sur des coupes successives. Il s'avère que la lame se dégrade après une trentaine de coupes et conduit à des lamelles de mauvaise qualité (défaut de planéité, traces importantes) qui induisent des comportements anarchiques.

Nous avons donc imposé le renouvellement de la lame toutes le 15 coupes.

A-2.3.3.2. Influence de la vitesse de chauffage.

Des essais ont été menés sur des échantillons préalablement relaxés à des vitesses de chauffage de 1°C/mn, 2°C/mn, 5°C/mn, 10°C/mn, 15°C/mn et 20°C/mn.

La comparaison des caractéristiques obtenues permet de distinguer l'influence de la vitesse de montée en température, et montre que jusque 15°C/mn, l'écart entre les courbes obtenues est inférieur à la précision des mesures.

Afin de limiter la durée des essais, et de rendre compatible la durée du traitement de l'image avec l'étude d'un nombre suffisant de points, nous n'utiliserons que 5°C/mn et 10°C/mn.



