

Moulage par microinjection des polymères semi-cristallins

Nada Bou Malhab

▶ **To cite this version:**

Nada Bou Malhab. Moulage par microinjection des polymères semi-cristallins. Autre. Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM, 2012. Français. NNT : 2012ENAM0045 . pastel-00764106v2

HAL Id: pastel-00764106

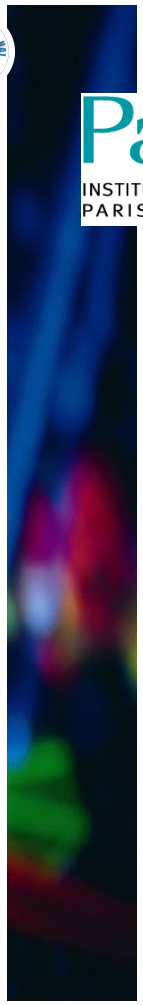
https://pastel.hal.science/pastel-00764106v2

Submitted on 6 Jun 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012



ParisTech
INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
PARIS INSTITUT OF TECHNOLOGY

ARTS ET MÉTIERS ParisTech

2012-ENAM-0045

École doctorale n° 432 : Sciences des Métiers de l'Ingénieur

Doctorat ParisTech

T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers

Spécialité " Mécanique - Matériaux "

présentée et soutenue publiquement par

Nada BOU MALHAB

le 6 décembre 2012

Moulage par microinjection des polymères semi-cristallins : Microstructures et textures des matériaux

Directeur de thèse : **Gilles Régnier**

Jury

M. Jean-Yves CHARMEAU,	Professeur, LMM, INSA	Président
M. Jean-Marc HAUDIN,	Professeur, CEMEF, Mines ParisTech	Rapporteur
M. René FULCHIRON,	Maître de conférences, FST, Université Claude Bernard Lyon 1	Rapporteur
M. Michel VINCENT,	Directeur de recherche, CEMEF, Mines ParisTech	Examinateur
M. Gilles RÉGNIER,	Professeur, PIMM, Arts et Métiers ParisTech	Examinateur
M. Pierre AVENAS,	Conseiller scientifique, CEMEF, Mines ParisTech	Invité

T H È S E

Arts et Métiers ParisTech - Centre de Paris
Nom de l'Unité de recherche

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

Le Moulage par microinjection des polymères semi-cristallins :

Microstructures et textures des matériaux

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

À ma mère, À mon père

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier tous les membres du jury qui ont accepté de juger ce travail.

Je remercie mon directeur de thèse Gilles Régnier pour son aide et son implication dans ce sujet assez compliqué. Je n'oublierai jamais les moments partagés avec lui, surtout à Belfast et durant les essais sur synchrotron. Je lui dois aussi ma première piqure de méduse noire…

Merci aux trois partenaires du projet ANR Microconnect, nos réunions à Sophia et à Paris étaient toujours très intéressantes. Merci à Jérôme Heiligenstein pour les discussions concernant l'injection.

Paulo, l'énergie du labo, étais toujours présent au moment des difficultés techniques ainsi que morales, je garderai toujours de très bons souvenirs de rigolade avec lui.

Je remercie Gemma, ma famille ici en France, pour ses corrections, ses conseils, sa patience, son soutien…

Je remercie mes collègues : Fatma, Ines, Amin, Alex, Mona, Yahya, Sophie, Magalie, Camilo, Odile, Albert… ainsi que mes amis : Lina, Lama, Yazid, Luis… Je remercie Rony qui a toujours été présent à mes côté aux moments difficiles.

À ma chère famille, je vous remercie du fond de mon cœur, vous étiez très proche de moi malgré la distance, sans votre soutien je n'aurai jamais fini cette thèse… je vous aime.

Finalement, je remercie Rayan avec tout mon amour. Il m'a beaucoup supporté et il a dû subir avec moi tout le stress de la rédaction et de la soutenance.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

Sommaire

Introduction ***1***

Chapitre 1. Morphologie des polymères moulés par injection ***7***

1. Le procédé de moulage des thermoplastiques par injection 9
   1.1. Présentation 9
   1.2. Principe 9
   1.3. Technologie / Applications /Limitations 10
   1.4. Effet de l'écoulement sur la morphologie 11
   1.5. Microstructures induites par le procédé d'injection 17
2. Le procédé de moulage des thermoplastiques par microinjection 20
   2.1. Présentation et principe 20
   2.2. Qu'est ce qui différentie la microinjection de l'injection ? 21
   2.3. Les technologies associées 22
   2.4. Effet des conditions de procédé 25
   2.5. Les microstructures observées 27
   2.6. Propriétés induites 29

Chapitre 2. Méthodologie expérimentale ***31***

1. Les presses utilisées – Description de la nouvelle presse conçue dans le cadre du programme ANR, validation de la technologie sur la « cryo-capsule » 33
   1.1. Inserject 33
   1.2. Micropresse 34
   1.3. Validation de la technologie utilisée sur la « cryo-capsule » 37
2. Les matériaux de l'étude 39
   2.1. Le polyéthylène haute densité 39
   2.2. Le polyamide 12 41
3. Les moules, l'acquisition de données, le plan d'expériences 46
   3.1. Conditions de microinjection 48
4. Principes des mesures de détermination de la morphologie cristalline 50
   4.1. Diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) 50
   4.2. Diffusion des rayons X aux petits angles SAXS 51

4.3. Au laboratoire 52
4.4. Sur la ligne SWING du synchrotron Soleil 55

5. Analyse des clichés SAXS 57

6. Détermination de la texture et des orientations cristallines 63
6.1. Figures de pôle d'un plan de diffraction. 64
6.2. Figures de pôle de la normale aux plans des lamelles 68
6.3. Détermination des fonctions d'orientation des entités considérées. 69

Chapitre 3. Détermination des microstructures induites dans le PEhd et dans le PA12. 75

1. Morphologies induites dans les échantillons de PEhd injecté et microinjectés 77
1.1. Microscopie optique 77
1.2. Détermination de la texture et des orientations moléculaires 80
1.3. Analyse des dimensions lamellaires 100
1.4. Influence des paramètres d'injection sur la morphologie et sur l'orientation 105
1.5. Influence de la longueur d'écoulement 111
1.6. Microinjection de PEHd : récapitulatif 112

2. Morphologies induites dans les échantillons de PA12 microinjectés 113
2.1. Microscope optique 114
2.2. Détermination de la texture et des orientations moléculaires 115
2.3. Analyse des dimensions lamellaires 125
2.4. Influence de l'épaisseur 125
2.5. Microinjection de PA12 : récapitulatif 126

Conclusion et perspectives 127

Références 133

Annexes 143

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

Introduction

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

De nos jours, la plupart des objets que l'homme utilise contiennent des matériaux plastiques, qui ont investi tous les secteurs industriels. Parmi les raisons de ce succès, on peut énoncer leur coût relativement faible, leur facilité de mise en forme en grande série, leur aptitude à être renforcé pour élaborer des matériaux composites avec des propriétés à la carte et leur masse volumique faible. Cette dernière propriété leur laisse d'ailleurs une place de choix dans le domaine des transports où les gains de poids sont aujourd'hui synonymes de gain d'énergie et constituent un véritable enjeu sociétal. Parmi les procédés de mise en forme des polymères, on note le moulage par injection qui est largement répandu dans le milieu industriel, et qui permet de réaliser en grande série des pièces de géométrie complexes.

Assez récemment, l'essor des microsystèmes a contraint à développer des techniques qui permettent la production de pièces de plus en plus petites. Parmi ces techniques, l'injection de matériaux thermoplastiques dans des micro-moules, nommée microinjection est un candidat de choix et commence à s'implanter dans le milieu industriel [Guo et al, 2012]. Mais des verrous techniques et scientifiques empêchent son développement à plus grande échelle. Conscient de ces problèmes, le CEMEF (Centre de Mise en Forme des Matériaux) de Mines ParisTech, le PIMM (Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux) de Arts et Métiers ParisTech et la société GETELEC ont déposé en 2008 un projet ANR Mat&Pro intitulé Micronnect et un projet InterCarnot Micropol (PI2C), tous deux retenus.

Le but du projet Microconnect était à la fois de mettre au point un nouveau concept de machine de microinjection, d'étudier la rhéologie à haut taux de déformation et de comprendre et déterminer l'influence des hautes vitesses de déformation sur les microstructures et propriétés induites dans les polymères semi-cristallins qui représentent la grande majorité des polymères aujourd'hui utilisés en microinjection. Ce dernier point constitue l'essentiel du travail de thèse que je vais présenter, l'autre partie étant traitée dans le cadre d'une thèse réalisée au CEMEF de MinesParisTech.

Le projet Micropol a eu pour but de déterminer l'influence du procédé sur les propriétés électriques des polymères renforcés de nanotubes de carbone. Mon travail s'est déroulé dans ce contexte industriel et d'échanges scientifiques riches.

Comprendre les relations entre la morphologie et les propriétés induites est d'une grande importance par rapport à l'application des matériaux polymères, en particulier pour les

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

polymères semi-cristallins en raison de leurs morphologies diverses. D'un point de vue industriel, la capacité de réussite de la performance d'un produit dépend de ces propriétés qui sont très dépendantes de la morphologie. D'un point de vue de la recherche, connaître les mécanismes moléculaires par lesquels la structure et les propriétés sont interdépendants est un grand défi et a été la base de nombreuses études. En fait, les pièces plastiques, souvent considérées comme homogènes, sont en réalité hétérogènes à diverses échelles, et les relations entre leurs propriétés d'utilisation et les conditions de mise en forme se révèlent extrêmement complexes.

Dans le cas de l'injection classique, différents travaux ont montré l'hétérogénéité de la microstructure dans l'épaisseur injectée [Kantz, 1974 ; Viana et al, 2002]. Une variation de morphologie conditionnée par les contraintes thermiques et mécaniques générées par le procédé. Des structures cristallines telles les shish-kebabs ont été mises en évidence [Mendoza, 2005], induites par les champs de contraintes imposés au polymère et par la cristallisation sous déformation.

Galeski et Régnier (2009) ont montré que les propriétés mécaniques des pièces injectées en polypropylène isotactique sont fortement dépendantes des morphologies cristallines induites, de natures et de tailles très hétérogènes, qui sont liées aux conditions d'injection et aux épaisseurs injectées (Figure 1).

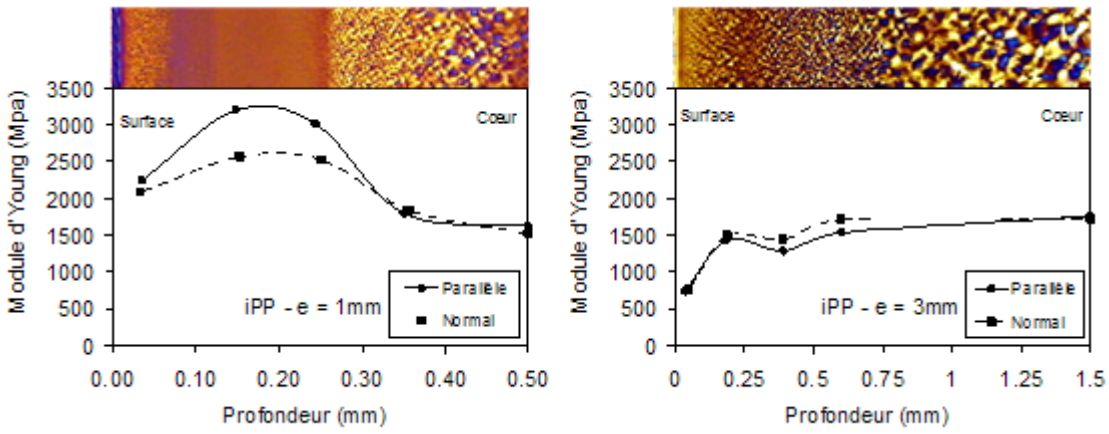


Figure 1 : Détermination des modules d'Young orthotropes dans l'épaisseur de plaques en iPP injecté de 3mm (figure de droite) et de 1mm (figure de gauche), dans les directions parallèle et perpendiculaire à l'écoulement (d'après Galeski et Régnier, 2009)

Nous pouvons observer une grande variation de la microstructure induite lorsque l'épaisseur diminue. Ceci est dû à la cristallisation induite par l'écoulement, à l'effet de couplage entre la vitesse de cisaillement et du temps de refroidissement qui dépend à peu près du carré de

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

l'épaisseur. La conséquence en est une grande variation des propriétés mécaniques. Comme le taux de cisaillement et la vitesse de refroidissement augmentent beaucoup en diminuant l'épaisseur injectée (les taux de cisaillement valent presque 300 s^{-1}, 2000s^{-1} et 10000s^{-1} pour des épaisseurs injectées respectives de 3 mm, 1 mm et 0,3 mm et la vitesse de refroidissement augmente typiquement d'une décade lorsque l'épaisseur est divisée par trois), doit-on en passant à la microinjection s'attendre à une microstructure différente ? Quelles sont les entités cristallines obtenues ? Quels sont les niveaux d'orientation moléculaires et lamellaires dans les directions caractéristiques (direction de l'écoulement, transverse et normale au plan d'écoulement) ? Doit-on s'attendre à une augmentation considérable des propriétés mécaniques?

Le but de la thèse est donc de répondre à ces questions, pour pouvoir par la suite comprendre et prédire précisément l'influence de la morphologie sur les propriétés des polymères semi-cristallins microinjectés. Le travail propose aussi de montrer les divergences et les similitudes existant entre le procédé traditionnel d'injection plastique et la microinjection. Plus particulièrement, les conséquences de chaque procédé sur la morphologie de deux polymères semi-cristallins :

- Le polyéthylène haute densité (PEhd) afin de conserver une architecture linéaire et de ne pas avoir à prendre en compte l'effet des branchements [Bustos, 2004] et c'est un polymère largement étudié dans le cas de pièces injectées ;
- Le polyamide 12 (PA12), présentant une combinaison précieuse des propriétés typiques des nylons et des polyoléfines et des propriétés mécaniques élevées.

Le premier chapitre présente l'état de l'art sur le moulage par injection et par microinjection. Il entame une description de ces procédés de mise en forme des polymères en montrant les similitudes et les divergences technologiques existantes. Il présente aussi l'influence des écoulements sous cisaillement et des principaux paramètres d'injection et de microinjection des polymères sur la morphologie et l'orientation moléculaire induites.

Le deuxième chapitre présente les méthodologies expérimentales utilisées pour l'étude. Dans un premier temps, on commence par une description des presses d'injection employées puis des matériaux et des conditions de leur mise en forme.

Dans un deuxième temps, on présente le principe de détermination des orientations et des morphologies cristallines effectuées au laboratoire PIMM sur un banc couplé de diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) et de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et sur la ligne SWING du synchrotron Soleil pour des mesures locales de la morphologie dans l'épaisseur des pièces.

Le troisième chapitre rassemble les résultats expérimentaux de ce travail en décrivant les morphologies cristallines, les orientations moléculaires et lamellaires ainsi que les dimensions lamellaires obtenues dans les échantillons injectés et microinjectés en PEhd et en PA12. L'influence des conditions d'injection sur la morphologie et l'orientation est aussi décrite. Les résultats présentés sont issus d'analyse par microscopie optique en lumière polarisée, par diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) et par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS). Enfin, on récapitule pour chacun des matériaux les différentes morphologies obtenues dans l'épaisseur des échantillons et les principales orientations moléculaires.

Finalement, les résultats obtenus nous permettent de conclure sur les propriétés induites par le procédé.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

Chapitre 1. Morphologie des polymères moulés par injection

1. **Le procédé de moulage des thermoplastiques par injection** 9
1.1. Présentation 9
1.2. Principe 9
1.3. Technologie / Applications /Limitations 10
1.4. Effet de l'écoulement sur la morphologie 11
1.4.1. Les thermoplastiques amorphes 11
1.4.2. Les thermoplastiques semi-cristallins 11
1.5. Microstructures induites par le procédé d'injection 17
2. **Le procédé de moulage des thermoplastiques par microinjection** 20
2.1. Présentation et principe 20
2.2. Qu'est ce qui différentie la microinjection de l'injection ? 21
2.3. Les technologies associées 22
2.3.1. Séparation des fonctions 23
2.3.2. Chauffage du moule 23
2.3.3. Evacuation de l'air 24
2.4. Effet des conditions de procédé 25
2.5. Les microstructures observées 27
2.5.1. Observations par microscope 27
2.5.2. Orientation moléculaire 29
2.6. Propriétés induites 29

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

1. Le procédé de moulage des thermoplastiques par injection

1.1. Présentation

Les techniques de mise en œuvre des matériaux thermoplastiques sont diverses et variées. Elles ont pour but de donner une forme bien déterminée au matériau, mais lui induisent une certaine microstructure qui influe très largement sur ses propriétés [Galeski et Régnier, 2009].

Parmi ces différentes techniques, on note le moulage par injection qui est l'un des procédés de mise en forme des thermoplastiques, et même des élastomères et des thermodurcissables, le plus utilisé dans le milieu industriel pour une production automatisée, en grande série et avec une grande régularité des pièces finies, de formes complexes et dans une gamme de poids allant de quelques grammes à plusieurs kilogrammes [Rosato, 2000]. Notons que dans le cas des élastomères et des thermodurcissables, le procédé est alors un procédé réactif où la polymérisation est activée par la température du moule qui réchauffe la matière injectée à basse température, à l'inverse des thermoplastiques en quelque sorte d'un point de vue des températures matière et moule. Ce procédé où mise en forme et polymérisation sont couplées ne sera pas abordé dans le reste de la thèse.

1.2. Principe

La matière thermoplastique sous forme de poudre ou de granulés, est introduite dans la trémie afin d'alimenter la vis de plastification contenue dans un fourreau chauffé (Figure 1.1). La matière passe donc de l'état solide à l'état fondu par la chaleur apportée par les résistances et par le cisaillement induit par la rotation de la vis (phase de plastification). Une fois ramollie, la matière est poussée par la vis qui joue le rôle de vérin dans un moule froid (phase d'injection). Après le remplissage de la cavité, une pression est maintenue soit jusqu'au figeage du seuil d'injection, soit pendant un certain temps à définir si des canaux chauds sont utilisés (phase de compactage / maintien) dans le but de réduire les retraits au moulage. Ce maintien en pression occasionne un post-remplissage au fur et à mesure que la pièce se refroidie et se rétracte.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

La pièce est ensuite refroidie durant plusieurs secondes, voire plusieurs dizaines de secondes, ce temps étant au premier ordre proportionnel au carré de l'épaisseur ; pendant ce temps, une nouvelle quantité de matière est plastifiée pour la pièce suivante (phase de dosage). Enfin le moule est ouvert et la pièce est éjectée.

Le moulage par injection est donc un processus séquentiel, les temps de cycle pouvant varier de quelques secondes à une centaine de secondes et sont finalement largement contrôlés par le temps de refroidissement du plastique fondu.

Les qualités d'une pièce sont très influencées par la phase de remplissage qui détermine l'orientation du polymère dans l'empreinte ainsi que par la phase de compactage qui permet d'éviter le retrait volumique du polymère durant le refroidissement.

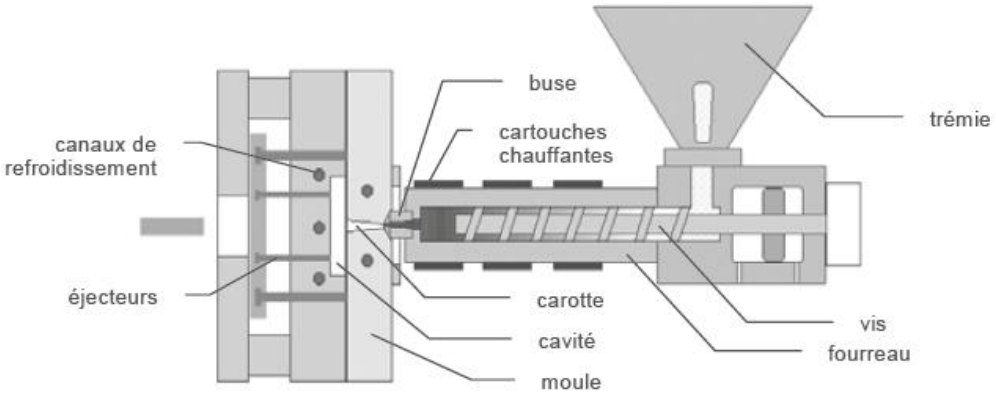


Figure 1.1 : Représentation schématique d'une presse à injecter.

1.3. Technologie / Applications /Limitations

Les premières presses à injecter industrielles furent réalisées en 1926, mais ont été développées à grandes échelles dans les années 1960 [Marais, 2005]. Le nom de presse est dû au fait que le moule est maintenu fermé sous un effort de plusieurs tonnes par un système hydraulique et qui est maintenant électrique pour des petites presses. Les presses à injecter sont classées par force de fermeture pouvant varier classiquement de 5 tonnes à 9 000 tonnes. Plus la force de fermeture est élevée, plus la presse peut mouler des pièces de grande surface [Agassant, 1996].

Les applications de l'injection sont, à ce jour, très nombreuses et couvrent un très large spectre sachant que l'automobile, l'emballage, l'électroménager et les articles domestiques sont les domaines industriels moteurs de cette technologie [Billoet, 2005].

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

Le moulage par injection comporte plusieurs avantages [Rubin, 1973 ; Billoet, 2005] dont l'automatisation du procédé, la cadence de fabrication élevée, la souplesse de conception, la répétabilité suivant les tolérances, la capacité de traiter une vaste gamme de matériaux, les coûts de main-d'œuvre relativement faibles, peu ou pas de finition des pièces, les propriétés intéressantes du produit fini (résistance mécanique, résistance à la corrosion, résistance en traction…) et les pertes minimes attribuables aux déchets. Ces inconvénients représentent le fort investissement initial (les prix de certains gros moules peuvent atteindre un million d'euros), ce qui limite le procédé aux très grandes séries de pièces.

1.4. Effet de l'écoulement sur la morphologie

1.4.1. Les thermoplastiques amorphes

Les matières thermoplastiques se répartissent, en raison de leurs structures moléculaires, en polymères amorphes et partiellement cristallins. Les polymères amorphes ne présentent aucune structure ordonnée et leurs chaînes sont enchevêtrées sous la forme de pelotes. Les matières amorphes ont généralement des masses molaires plus importantes que les matières semi-cristallines de façon à diminuer leur caractère fragile en dessous de la transition vitreuse. Ainsi, plus visqueuses à chaud, leur écoulement est plus sujet à des instabilités viscoélastiques et des défauts peuvent apparaître tels que la présence de marques zébrées alternativement mates et brillantes (concentriques mats autour du seuil d'injection ou dans les zones de plus faible épaisseur). Cependant, d'une façon générale, les orientations moléculaires induites par le procédé restent plutôt faibles et en conséquence, peu d'anisotropie de retraits et de propriétés sont notées. N'ayant pas de retrait volumique dû à la cristallisation, les retraits au moulage restent plutôt faibles et faciles à prévoir et à maîtriser.

1.4.2. Les thermoplastiques semi-cristallins

Il est bien connu que les champs thermomécaniques affectent considérablement l'évolution des morphologies cristallines des polymères semi-cristallins [Viana et al, 2002]. En raison de ces environnements complexes imposés aux polymères fondus pendant le processus du moulage par injection, diverses structures supramoléculaires, tels que, les sphérolites [Pantani et al, 2005], les cylindrites [Haudin, 1980], les shish-kebabs [Fukushima et al,

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

2005] pourraient être développées dans les pièces moulées. La variation de ces structures peut faire varier les propriétés mécaniques [Zhang et al, 2011].

Ces morphologies telles que les shish-kebabs (Figure 1.2) et les sphérolites (Figure 1.3-a) ont été largement étudiées [Keller et Machin, 1967 ; Keller et kolnaar, 1993].

Keith et Padden (1963) ont décrit un sphérolite comme une sphère formée de lamelles cristallines qui croissent sans aucune direction privilégiée à partir d'un germe central. La morphologie sphérolitique est systématiquement observée en conditions statiques de cristallisation, mais sous l'effet de l'écoulement, la cinétique de cristallisation s'accélère et le nombre de germes augmente, ce qui génère des sphérolites de tailles inférieures et très souvent déformés.

En augmentant les efforts d'écoulement, la morphologie obtenue est plutôt de type shish-kebab [Hosier et al, 1995 ; Hobbs et al, 2001]. Le fort cisaillement oriente toutes les chaînes dans la direction de l'écoulement pour former des fibrilles nommées « shish ». Sur ces dernières viennent croître radialement des disques cristallins nommés « kebabs ». Ces structures de shish-kebabs (Figure 1.2) peuvent être obtenues à partir de la cristallisation depuis l'état fondu [keller et Kolnaar, 1993] ou bien à partir de la cristallisation des polymères en solution soumise à un écoulement élongationnel [Pennings et al, 1970].

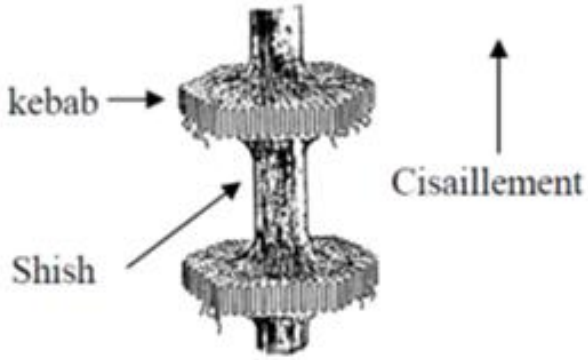


Figure 1.2 : Structure de shish-kebab.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

Haudin (1980) a résumé l'influence de l'intensité d'écoulement sur la morphologie obtenue (Figure 1.2). Ainsi, pour des intensités croissantes d'écoulement on obtient des :

- sphérolites (Figure 1.3-a) ;
- sphérolites aplatis (Figure 1.3-b) ;
- morphologies en forme de gerbes (Figure 1.3-c) ;
- cylindrites définies comme des empilements à symétrie cylindrique de fines tranches sphérolitiques, formées de cristallites (similaires au shish-kebab) radiales, avec les lamelles torsadées (Figure 1.3-d) ou droites (Figure 1.3-e) ;
- microfibrilles (Figure 1.3-f).

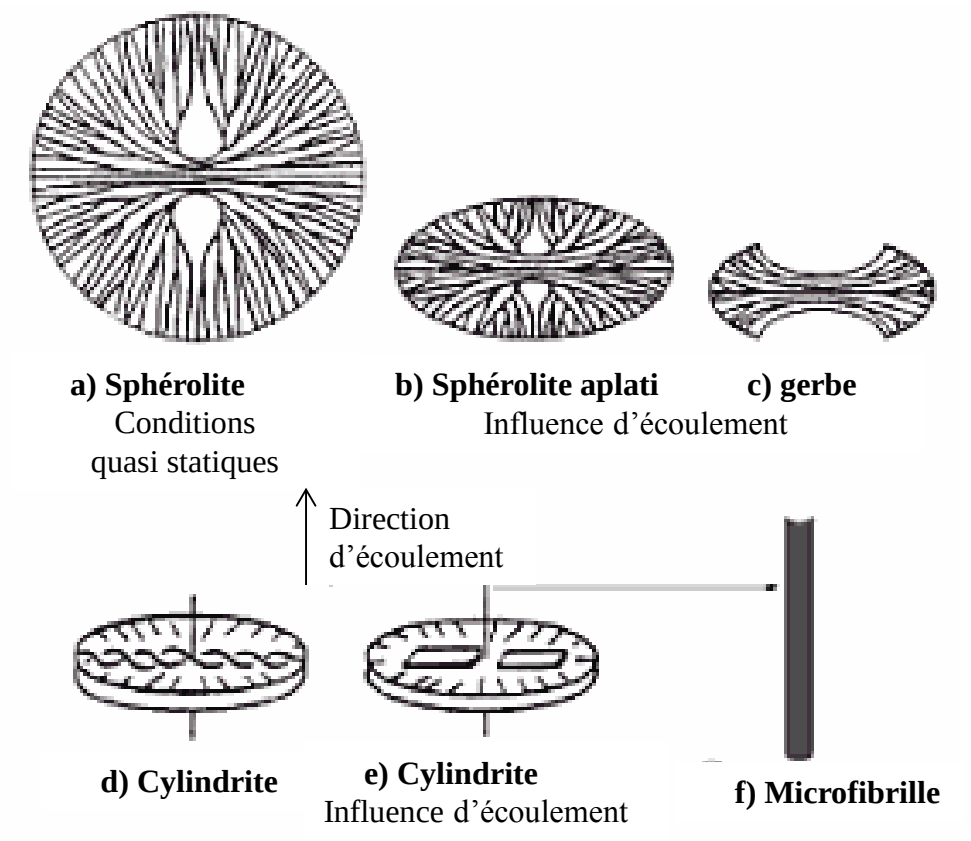


Figure 1.3 : Evolution des morphologies des polymères semi-cristallins selon l'intensité de l'écoulement [Haudin, 1980].

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

Cas particulier du polyéthylène haute densité (PEhd) :

La cristallisation du PEhd à partir du fondu est très influencée par les contraintes d'écoulement et par les taux de cisaillement [keller et Machin, 1967 ; Bafna et al, 2007 ; Keum et al, 2007]. Il peut cependant cristalliser sous la forme de sphérolites (Figure 1.4-a) ou de shish-kebabs (Figure 1.4-b).

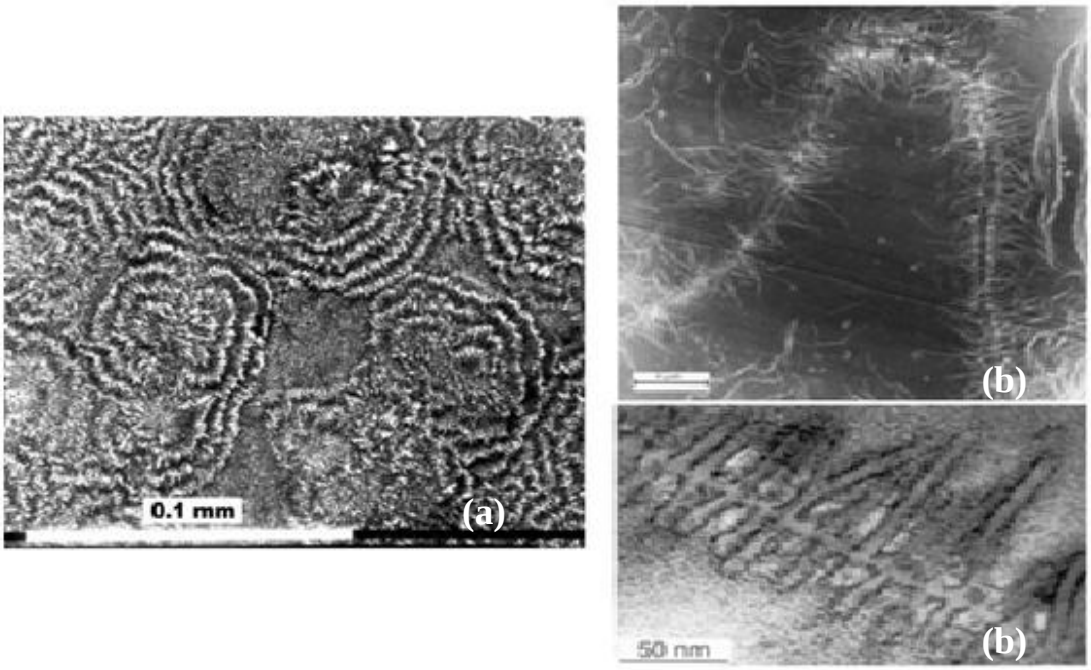


Figure 1.4 : (a)Sphérolites du polyéthylène haute densité observés au microscope électronique à balayage [Amornsakchai et al, 2000] (b) Morphologie de shish-kebab obtenue lors de la cristallisation du PE en solution [Huong et al, 1992].

Keller et Machin (1967) ont montré que les deux modèles typiques de la structure orientée et observée en polyéthylène proviennent des structures de shish-kebabs. La force de l'écoulement, peut affecter non seulement le nombre de germes, mais aussi la façon dont les lamelles (kebabs) vont croître.

À des contraintes d'écoulement très élevées, la morphologie est de type fibrillaire (Figure 1.5-a). Cependant en réduisant les contraintes, la morphologie est souvent sous la forme de shish-kebabs nommés Keller-Machin II (Figure 1.5-b), dans lesquels les kebabs sont plats, avec un axe cristallographique « c » demeurant parallèle à la direction d'écoulement. Cette morphologie se caractérise par des réflexions équatoriales des plans (110) et (200). La structure Keller-Machin II est souvent observée dans des films de PEhd soufflé [Lu et Sue, 2001].

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

Dans le cas des contraintes d'écoulement un peu plus faibles, entre les shish moins nombreux et par conséquent plus largement espacés, des kebabs croissent transversalement avec les lamelles torsadées (Figure 1.5-c). Les figures de pôle correspondant à ce type de shish-kebab, présentent des diffractions en dehors de l'axe (diffraction en forme de X) pour le plan (110) et des diffractions méridionales pour le plan (200). Cette structure est appelée Keller-Machin I avec une orientation privilégiée de l'axe cristallographique « a » dans la direction de l'écoulement.

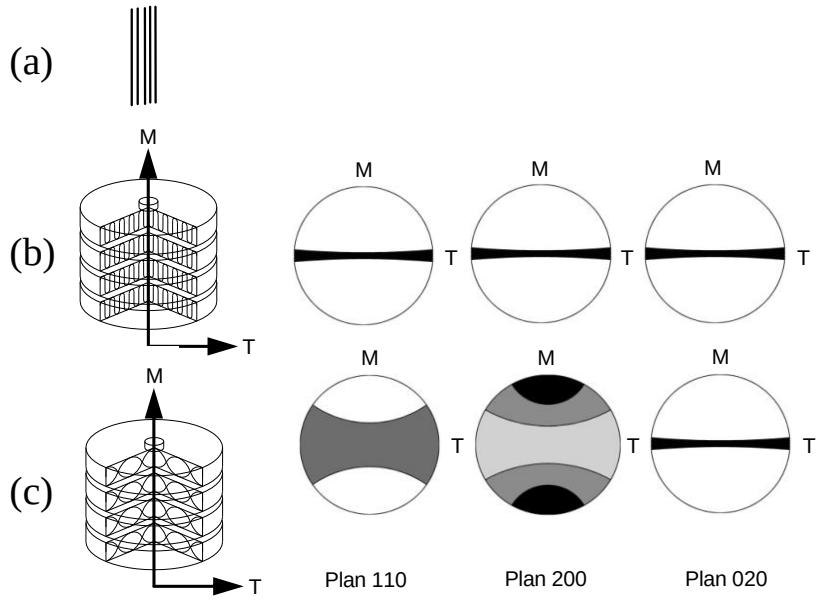


Figure 1.5 : Représentation schématique de la morphologie générée par la cristallisation sous contraintes du PE et ses figures de pôle respectives : (a) sous efforts d'écoulement forts (Fibrilles), (b) sous efforts moyens (Keller-Machin II) et (c) sous efforts faibles (Keller-Machin I).

Pour des contraintes d'écoulement moyennes, une structure intermédiaire peut être générée avec des réflexions en dehors de l'axe pour les plans (110) et (200) [Keum et al, 2007]. Puisque la croissance latérale des kebabs est limitée par les shish-kebabs se trouvant à proximité, la concentration des shishs qui est fonction des contraintes d'écoulement, gouverne le degré de torsade des kebabs et donc l'orientation finale [Nagasawa et al (b), 1973 ; Keum et al, 2007].

Plusieurs auteurs ont étudié le phénomène des lamelles torsadées du polyéthylène [Keller et Machin, 1967 ; Nagasawa et al (a), 1973 ; Nagasawa et al (b), 1973 ; Keith et Padden, 1984 ; Schultz, 2003 ; Lotz et Cheng, 2005 ; Keum et al, 2007]. L'origine des lamelles torsadées ainsi que de leurs orientations dépendent alors de la force d'écoulement ainsi que de la taille des lamelles.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

Abo el Maaty et Basset (2001) ainsi que Lotz et Cheng (2005) ont expliqué la formation des lamelles torsadées comme une conséquence de deux phénomènes survenant lors de la croissance des cristallites. Le premier est l'arrangement par replis des chaînes macromoléculaires et le deuxième consiste dans l'avancée radiale des lamelles. En fait, au début de la cristallisation, les lamelles croissent par épitaxie à partir d'une fibre centrale orientée dans la direction d'écoulement. Ensuite, les lamelles continuent à croître vers l'extérieur en virant progressivement autour de l'axe de croissance (axe cristallographique b). Ainsi le processus de torsion conduit à des rotations des axes cristallographiques *c* et *a* autour de l'axe *b* dans un espace réel et basé sur une maille élémentaire orthorhombique [Keller et Machin, 1967 ; Nagasawa et al (a), 1973 ; Nagasawa et al (b), 1973].

Le schéma de principe d'un kebab avec les lamelles torsadées est illustré dans la figure 1.6.

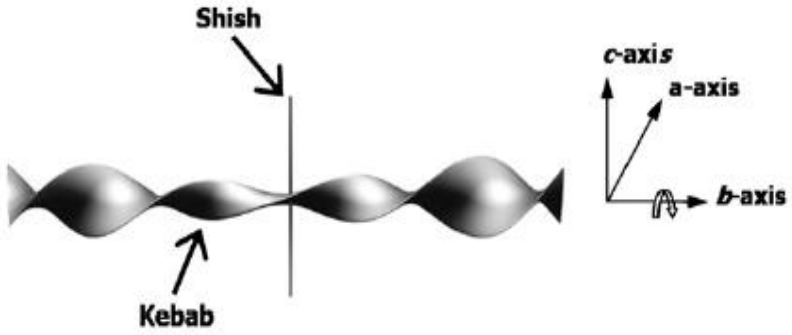


Figure 1.6 : Un simple modèle de shish-kebab avec un shish unique (représenté par une mince tige) et un kebab torsadé, dans lequel la lamelle s'étend vers l'extérieur comme un ruban étroit et se ramifie en une multitude pendant le remplissage de l'espace sectoriel. Les axes cristallographiques sont indiqués comme illustrés [Keum et al, 2007].

La figure 1.7 montre le calcul de la fonction d'orientation de l'axe a dans la direction de l'écoulement en fonction de l'angle de torsade de la lamelle. On peut voir que l'orientation dépend de la taille des lamelles, c'est-à-dire du diamètre de la structure, qui lui-même est déterminé par la densité de fibrilles dans l'échantillon. Quand le diamètre des structures est très petit, on verra une orientation privilégiée de l'axe c dans la direction de l'écoulement, tandis que si les structures sont de grand diamètre, on aura une orientation privilégiée en a.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

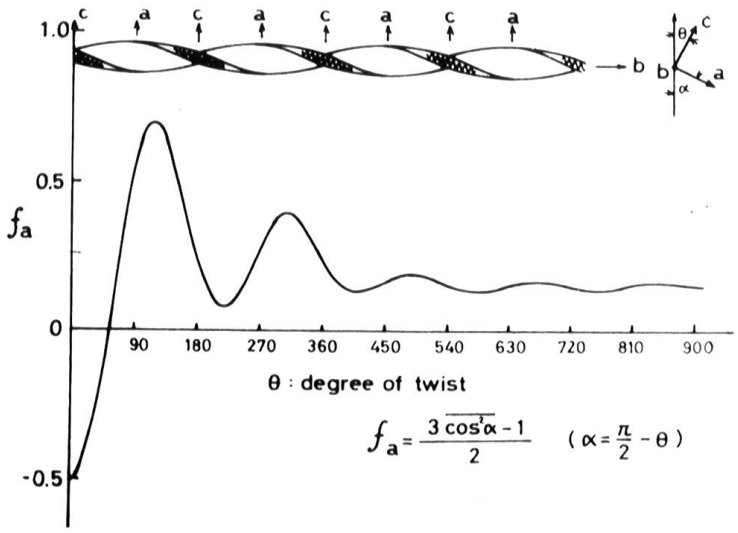


Figure 1.7 : Facteur d'orientation moléculaire de l'axe a dans la direction de l'écoulement en fonction du degré de torsade des lamelles [Nagasawa et al (a), 1973].

Le phénomène des lamelles torsadées prend aussi place durant la croissance des sphérolites (Figure 1.8) à partir du fondus [Keith et Padden, 1963 ; Keller et Machin, 1967 ; Keith et Padden 1984 ; Lotz et Cheng, 2005].

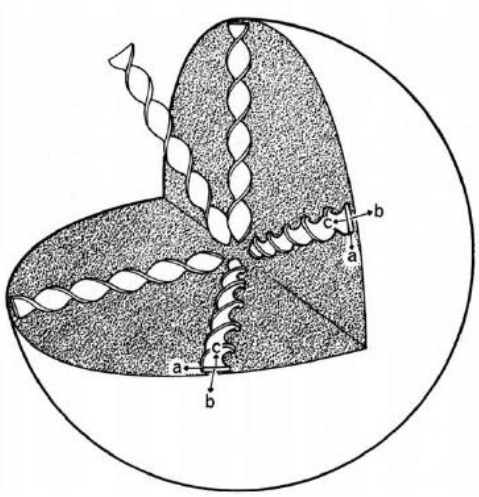


Figure 1.8 : Représentation schématique d'un sphérolite de polyéthylène avec les lamelles torsadées [Barham et Keller, 1977].

1.5. Microstructures induites par le procédé d'injection

Les conditions d'écoulement et de refroidissement modifient la nucléation et la croissance des entités cristallines [Kumaraswamy, 2005]. Kantz (1974) a mis en évidence une anisotropie dans l'épaisseur des pièces injectées en polypropylène dûe à la solidification du polymère à l'intérieur du moule sous des efforts d'écoulement et des gradients thermiques très différents. Cette morphologie trouvée chez les majorités des thermoplastiques injectés

[Mendoza, 2005 ; Giboz et al, 2009] s'appelle la morphologie 'peau-cœur' et elle est généralement décrite comme étant constituée de quatre couches [Kantz, 1974 ; Pantani et al, 2002] :

- Couche de peau : crée par la solidification rapide du polymère chaud en contact avec le moule froid ;
- Couche de cisaillement : due à la solidification du polymère durant le remplissage sous des taux de cisaillement très élevés ;
- Couche de post-remplissage : crée par la solidification du polymère durant la phase de maintien en pression sous des efforts de cisaillement faibles ;
- Couche de cœur : c'est la couche centrale qui se solidifie assez lentement, laissant le temps aux chaînes macromoléculaire de se relaxer.

L'étude de la microstructure induite par les procédés de mise en forme est essentielle pour la compréhension et la prédiction des propriétés finales des produits. En fait, la structure et la morphologie cristalline des polymères dépendent à la fois des conditions d'injection (cisaillement, refroidissement, température..) et des caractéristiques intrinsèques du matériau [Bédoui et al, 2004]. Le polyéthylène (PE), le polyéthylène téréphtalate (PET), le polybutylène téréphtalate (PBT), sont très utilisés et sont des matières maîtrisées par les transformateurs mais la majorité des travaux concerne l'injection du le polypropylène (PP). Plusieurs auteurs [Elmoumni et al, 2003 ; Mendoza, 2005 ; Ogino et al, 2006 ; Mykhaylyk et al, 2010 ; Na et al, 2012] ont signalé la présence dans le PP injecté d'une couche de peau orientée et constituée de shish-kebabs et d'une couche de cœur presque isotrope et formée de sphérolites. Marco et Chevalier (2008) ont montré que l'orientation moléculaire de la phase cristalline du PET injecté est fortement liée aux contraintes d'écoulement. Plus les efforts d'écoulement augmentent et plus l'orientation des chaînes de PET augmente.

Dans la suite de la thèse, nous allons nous intéresser plus particulièrement à l'étude de la microstructure du polyéthylène haute densité (PEhd) et du polyamide 12 (PA12).

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

Cas du PEhd

Mendoza (2005) a étudié durant sa thèse, la morphologie induite dans les pièces en polyoléfines moulées par injection. La micrographie prise en lumière polarisée à travers l'épaisseur d'une plaque de 1 mm d'épaisseur injectée en PEhd (Figure 1.9) permet de bien distinguer les différentes couches. La couche de peau possède une épaisseur d'environ de 40 µm et la couche de cisaillement possède une densité de germes cristallins très grande. Plus on s'approche du cœur des pièces plus la taille des espèces cristallines augmente.

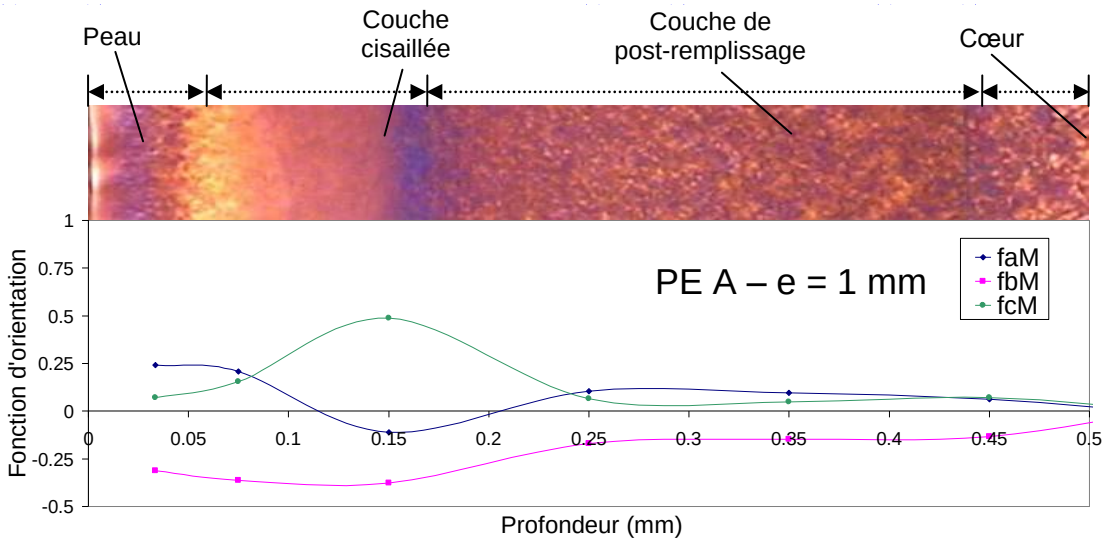


Figure 1.9 : Fonctions d'orientation des différents axes cristallographiques dans la direction de l'écoulement M à travers l'épaisseur d'une plaque de 1mm d'épaisseur injectée en PEhd. Superposition d'une micrographie prise en lumière polarisée [Mendoza, 2005].

La figure 1.9 montre aussi une orientation très élevée à 0,15 mm de la surface (couche cisaillée) de l'axe des chaînes *c* dans la direction machine M, et une forte croissance des lamelles perpendiculaire à la direction de l'écoulement. Ceci est principalement dû aux forts taux de cisaillement imposés au polymère durant un cycle d'injection. Mendoza a montré que la masse molaire du polymère injecté qui régit les temps de relaxation du polymère a une forte influence sur les niveaux d'orientation et les morphologies. Mais ce qui semble influer le plus est l'épaisseur des pièces injectées : la diminution de l'épaisseur influe autant sur la présence ou non des shish-kebabs que sur la morphologie de type Keller-Machin II/I que sur les niveaux d'orientation moléculaire. En effet, la vitesse de refroidissement joue un rôle déterminant en limitant les relaxations des chaînes avant la cristallisation [Pople et al, 1999]. En injection, la cristallisation du polymère commence au niveau de la couche de peau, où le taux de cisaillement est relativement élevé, et se dirige vers le cœur où les chaînes ont amplement le temps de se relaxer et de s'organiser avant

d'être figer et où le taux de cisaillement est faible. Cela implique une diminution importante de l'orientation moléculaire en allant de la peau au cœur de l'échantillon injecté.

Cas du PA12

La plupart des travaux concernant la morphologie du PA 12 ont été accomplis dans les cas de l'extrusion. Il y a très peu de travaux sur la morphologie du PA 12 injecté.

Varlet et al (1993) ont étudié l'orientation et la microstructure des plaques parallélépipédiques de PA 12 injectées à travers des seuils cylindriques par WAXS et SAXS. Ils ont remarqué que la plupart des lamelles sont perpendiculaires à la direction d'injection et que les chaînes sont orientées suivant la direction d'écoulement.

Carin (2005) a étudié la microstructure des tubes de PA 12 fabriqués par extrusion par microscope optique et par diffraction des rayons X. Il a montré que les tubes présentent une structure 'cœur-peau'. La zone de peau se différencie du cœur principalement par son niveau élevé d'orientation. Il a aussi déduit que les chaînes macromoléculaires des couches externes des tubes sont orientées selon la direction d'extrusion.

2. Le procédé de moulage des thermoplastiques par microinjection

2.1. Présentation et principe

Les microtechnologies sont considérées comme des technologies clés pour ce siècle [Guo et al, 2012]. Pour cela la miniaturisation des pièces est aujourd'hui une étape importante où un nombre plus élevé de fonctions doit être intégré dans un espace plus restreint. Les microsystèmes pénètrent tous les secteurs [Sammoura et al, 2007 ; Tosello et al, 2009 ; Yung et al, 2012], de la mécanique de précision au médical en passant par les télécommunications, les biotechnologies ou l'automobile.

Le moulage par microinjection, qui est un procédé relativement nouveau, semble être la solution pour la production à grande échelle et de manière répétitive des micropièces ayant une forme complexe [Michaeli et al, 2002 ; Zhao et al, 2003 ; Griffiths et al, 2007 ; Nguyen et al, 2011]. Les mots clés du procédé de microinjection sont donc la diminution du poids, des quantités de matière, de la consommation énergétique, des coûts et du temps

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

de cycle [Nguyen et al, 2011]. Comme pour l'injection conventionnelle, son principe consiste à ramollir la matière plastique, à l'injecter dans un moule froid pour lui donner sa forme et à la refroidir.

Les premières productions en série de pièces micromoulées sont apparues dès la fin des années 80 [Ruprecht et al, 2002]. Les matériaux pour les applications de microtechnologies sont dominés par les silicones, les polymères et certains métaux [Piotter et al, 2010]. Les matériaux peuvent être utilisés sans ajouts ou bien chargés afin d'améliorer leurs propriétés mécaniques, électriques ou autres [Abbasi et al, 2011].

Plusieurs auteurs [Kukla et al, 1998 ; Ruprecht et al, 2002 ; Whiteside et al, 2003] ont défini une pièce micromoulée comme étant :

- une pièce de quelques milligrammes ;
- ou une pièce avec des motifs micrométriques ;
- ou une pièce avec des dimensions de précision micrométrique.

2.2. Qu'est ce qui différentie la microinjection de l'injection ?

Le Moulage par microinjection semble être le procédé le plus efficace pour la réalisation de micropièces en matériaux plastiques mais il ne s'agirait pas d'un procédé simplement dérivé de l'injection classique par une réduction d'échelle [Giboz et al, 2009].

Vu la taille réduite des empreintes des moules, la principale difficulté de réalisation des microspièces réside alors dans le rapport surface sur volume des pièces qui est généralement très important, ce qui entraîne une perte de chaleur plus rapide dans la masse fondue (100 K/s) et donc il est nécessaire d'utiliser de grandes vitesses d'injection pour éviter la solidification prématurée de la matière et les pièces incomplètes. A leur tour, ces vitesses élevées génèrent des contraintes et des déformations plus grandes dans la matière, suscitant ainsi des morphologies et des propriétés différentes.

De même que le moulage par injection classique, les propriétés des pièces micromoulées sont fortement affectées par les paramètres du procédé. Toutefois, en raison des caractéristiques exceptionnelles de moulage par microinjection, les vitesses de refroidissement et de déformation variant pratiquement d'une décade par rapport à l'injection classique, on peut imaginer des conséquences sur les propriétés. Des conditions

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

spécifiques doivent alors être choisies pour une bonne réplication des pièces et les principaux paramètres du procédé à considérer sont la température du moule, la vitesse d'injection et la pression d'injection [Giboz et al, 2009].

2.3. Les technologies associées

Par rapport à l'injection classique, le moulage par microinjection demande quelques changements important dans la méthode et dans la pratique. Ainsi, Whiteside et al (2003) ont énuméré les différentes particularités technologiques de chacun des éléments du processus :

- Le moule est construit par des techniques plus ou moins complexes tels que le procédé LIGA Lithographie, la micro-électro-érosion, le micro-fraisage…
- La rhéologie des polymères en microinjection est très différente de celle en injection en raison du faible diamètre des canaux ;
- Les propriétés du produit microinjecté sont différentes à cause de la microstructure induite sous des efforts d'écoulement et de cisaillement très élevés.

De plus, Giboz et al (2007) ont illustré la différence qui existe entre ces deux techniques par une liste non exhaustive proposée dans le tableau 1.1.

Tableau 1.1 : Comparaison entre le moulage par injection classique et le moulage par microinjection [Giboz et al, 2007].

Process component	Injection moulding	Microinjection moulding
Machine	- Hydraulic and electrical machines - Clamping force >15t	- Electrical or electro-pneumatic machines - Clamping force <15t
Flow simulation	- 2 1/2D calculation	- 3D calculation required
Mould development	- CAD rules for the part geometry - Injection gate diameter > 1mm	- Simulation for the dimensions and the positioning of feeding channel (Gate diameter < 1mm)
Realization	- CNC machining - EDM (Electrical Discharge Machining)	- CNC machining or EDM for base mould - LIGA or LIGA-like, µEDM, ultra short pulse Electro Chemical Milling (ECM), Laser ablation, Deep Reactive Ion Etching (DRIE)
Plasticization	- Screw (Ø>20mm) + thermal heating - Shear rates < $10^4 s^{-1}$	- Plasticization screw (Ø <20mm) or plunger
Injection		- Injection screw or plunger (Ø < 20mm) - Shear rates > $10^6 s^{-1}$
Temperature	- Manufacturer's recommended	- Higher than manufacturer's recommended - Variotherm process for the mould
Holding	- Switchover set as function of the pressure or the course	- Switchover based on the plunger/screw position - Rapid freezing of the injection gate
Cooling	- Generally few tenths of seconds	- Instantaneous cooling
Part control	- Parts masses and dimensions	- Dimensional tolerances, Part functioning

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

2.3.1. Séparation des fonctions

En microinjection, les volumes de matière fondue injectée sont faibles et peuvent descendre en dessous du centimètre cube. Il se pose alors le problème du contrôle des volumes de :

- matière plastifiée afin d'éviter la stagnation et la dégradation de celle-ci à haute température dans la vis
- matière injectée dans la cavité.

Dans une presse à injecter conventionnelle, les fonctions de plastification, dosage et injection sont réalisées par la vis seule. Afin d'avoir un meilleur contrôle des volumes de matière plastifiée et injectée, ces fonctions technologiques sont découplées en microinjection [Giboz et al, 2007] et plusieurs nouveaux dispositifs apparaissent [Ganz, 2010] avec le plus souvent un simple vérin pour injecter et même parfois un vérin pour doser avec précision (Figure 1.10).

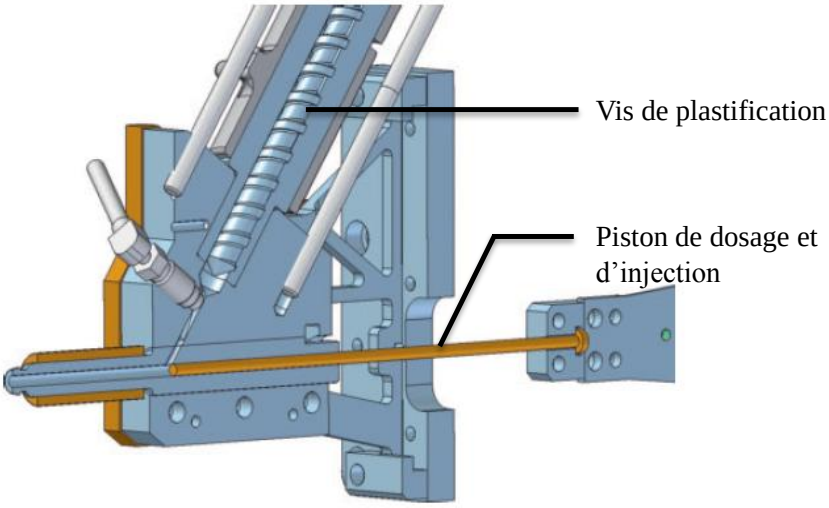


Figure 1.10 : Schéma de principe de l'unité de plastification / dosage / injection de la Micropress Battenfeld [Ganz, 2010].

2.3.2. Chauffage du moule

En microinjection, plus la longueur d'écoulement augmente, plus la température du moule doit aussi augmenter [Whiteside et al, 2004]. Elle est donc un paramètre clé pour la fabrication des micropièces. Elle permet la diminution de la pression d'injection ainsi que des épaisseurs injectées [Zhao et al, 2003].

Afin d'éviter le figeage du polymère dans le moule et d'obtenir de bonnes répliques, Gornik (2004) a défini un nouveau système variable de chauffage du moule appelé « Variotherm » qui élève la température du moule juste avant la phase de remplissage et la refroidit après (Figure 1.11). Ceci a été rendu possible en microinjection car les moules sont petits et possèdent une faible inertie thermique.

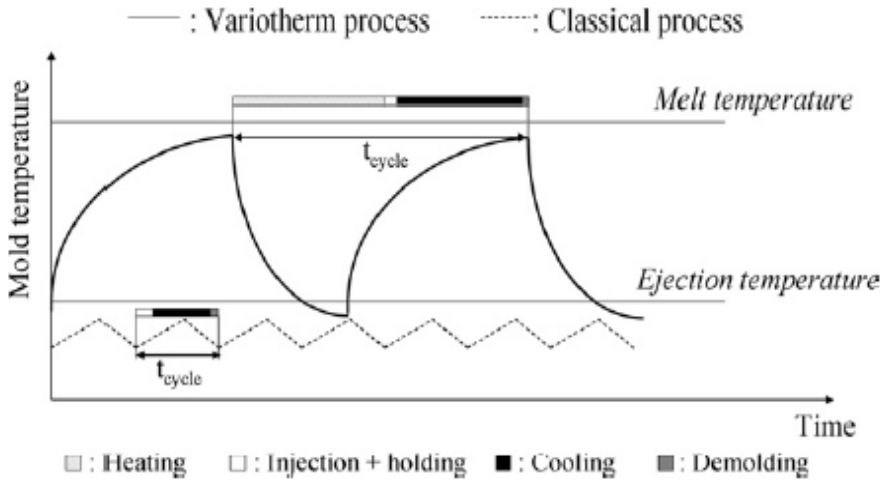


Figure 1.11 : Variation de la température du moule dans les processus classic et Variotherm [Gornik, 2004].

Ce système permet finalement l'injection à plus haute température sans augmenter le temps de cycle.

Les avantages du système de « Variotherm » sont les suivants :

- il empêche la dégradation du polymère en diminuant les différentes conditions d'injection [Giboz et al, 2007] ;
- le refroidissement du polymère est mieux contrôlé et les contraintes résiduelles sont inférieures [Chen et al, 2001] ;
- il évite les pièces incomplètes [Michaeli et al, 2000].

Cependant, des aciers avec une conductivité thermique très élevée sont requis pour la réalisation de ce genre de moule [Yao et Kim, 2002].

2.3.3. Evacuation de l'air

Lorsqu'un polymère est injecté dans une cavité, la masse fondue entrant doit remplacer l'air résidant. Idéalement, l'air résidant dans la cavité s'évacue en trouvant la manière la plus facile de s'échapper par le plan de joint [Griffiths et al, 2011], cependant il est souvent nécessaire d'ajouter des évents qui sont des micro-canaux laissant passer l'air mais pas le

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

polymère fondu beaucoup plus visqueux. Zhang et Lu (2008) ont mis en évidence la présence de vacuoles dans des colonnes de polypropylènes microinjectés sans vide d'air (Figure 1.12). Ainsi un vide d'air est nécessaire avant l'injection pour éviter ces défauts.

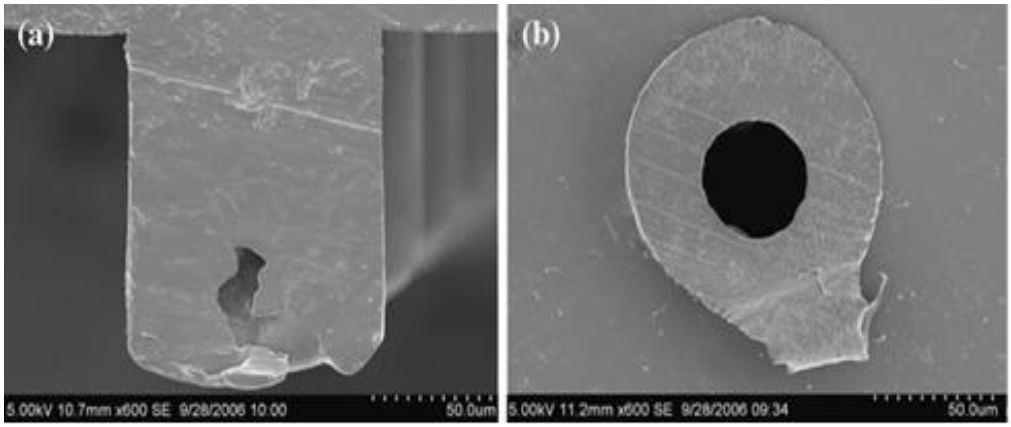


Figure 1.12 : Images des microcolonnes de PP avec le défaut creux [Zhang et Lu, 2008].

Attia et al (2009) ont aussi signalé la nécessité d'évacuer l'air résident dans le moule en utilisant une mise sous vide de la cavité préalablement à la microinjection de dispositifs microfluidiques pour éviter la mise en place d'évents qui ont des tailles similaires à certains détails à reproduire [Weber et al, 1996].

2.4. Effet des conditions de procédé

La qualité des pièces micromoulées, est déterminée par les paramètres du procédé, par les propriétés du polymère ainsi que par les propriétés du moule utilisé [Zhiltsova et al, 2012]. Elle peut être évaluée en termes de longueur d'écoulement, de stabilité dimensionnelle, de finition de surface et de la structure des micropièces [Attia et al, 2009].

Sachant que le refroidissement des pièces en microinjection est très rapide, un figeage prématuré de la matière fondu génère très souvent des défauts de remplissage de cavité. Gou et al (2012) ont analysé à l'aide d'une simulation 3D l'influence des paramètres du procédé de moulage par microinjection sur le remplissage de la cavité d'un moule. Ils ont montré que le pourcentage de remplissage augmente surtout avec l'augmentation des températures de moule et de la matière. Ce qui a aussi été montré par plusieurs auteurs [Theilade et Hansen, 2007 ; Xie et al, 2009]. D'ailleurs, en augmentant la température du moule, la viscosité du polymère diminue de manière significative et, par conséquent, la pression d'injection et la vitesse peuvent être réduites [Despa et al, 1999 ; Theilade et Hansen, 2007].

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

Yang et al (a) (2012) ont présenté le moulage par microinjection d'un micromélangeur injecté en polyméthacrylate de méthyle pour des applications biomédicales. Or, afin d'étudier les effets de paramètres de ce procédé sur la qualité de réplication du micromélangeur, quatre facteurs importants, à savoir la température de matière, la vitesse d'injection, la pression de maintien et le temps de maintien ont été sélectionnés en tant que variables.

Les résultats expérimentaux montrent que la température de matière a été le facteur le plus important pour la qualité de la réplication, suivie par la vitesse d'injection. Le temps et la pression de maintien n'ont pas d'influence évidente sur la réplication des micromélangeurs. Néanmoins, plusieurs auteurs ont signalé que certaines difficultés liées à la précision de dosage et aux fluctuations de processus peuvent être atténuées en appliquant une pression de maintien plus élevée [Attia et al, 2009 ; Lee et Kwon, 2010].

La rugosité des moules est l'un des facteurs qui influe sur le remplissage des cavités. Le fait d'augmenter la rugosité de la surface des microcavités des moules, la longueur d'écoulement et donc de remplissage diminue [Yang et al (b), 2012]. Une augmentation de la température du fondu ou de la vitesse d'injection s'avère alors nécessaire pour contrecarrer l'effet de la rugosité.

Mahmoodi et al (2012) ont essayé d'améliorer le remplissage de la cavité et la précision dimensionnelle d'un polymère renforcé de fibre de bois en ajoutant des agents gonflants chimiques dans la matière. Les résultats sont positifs, mais les fibres de bois ont un rôle négatif sur le remplissage en augmentant la viscosité et la température de cristallisation du polymère.

Les lignes de soudures apparaissent en moulage par microinjection des pièces complexes. Ces lignes de soudure ont deux inconvénients majeurs : elles sont visibles à la surface de la pièce et sont localement des zones mécaniquement plus fragiles car le polymère est en général mal soudé au niveau de la surface des pièces. Ce phénomène est d'autant plus important en microinjection que les pièces sont de faibles épaisseurs et par conséquent se refroidissent très vite sans laisser de temps au polymère pour se souder. Tosello et al (2009) ont caractérisé les lignes de soudure en utilisant un microscope à force atomique. Ils ont trouvé que les facteurs les plus importants influant sur leurs profondeurs sont la température du moule et la vitesse d'injection. L'augmentation de ces deux paramètres

peut réduire leur profondeur de 50%. Ces résultats sont en accord avec les travaux réalisés par Wu et Liang (2005).

Le seuil d'injection qui sert de lien entre la pièce et le système d'alimentation influe aussi sur les lignes de soudures. Les seuils d'alimentation de la cavité doivent être placés judicieusement pour contrôler la cinématique de l'écoulement du polymère fondu et limiter les effets des lignes de soudure. La simulation du remplissage à l'aide d'un code dédié s'avère alors très utile. Les seuils d'alimentation permettent aussi d'élever la température du polymère par dissipation visqueuse et par conséquent faire en sorte que les marques d'écoulement et les lignes de soudure soient réduites [Beaumont, 2007 ; Kamal et al, 2009].

2.5. Les microstructures observées

Les vitesses de refroidissement et de déformation étant encore plus élevées en microinjection qu'en injection, on s'attend à ce que la microstructure des micropièces semi-cristallines soit très largement affectée.

2.5.1. Observations par microscope

Giboz et al (2011) ont montré la présence d'une morphologie homogène composée d'une couche de peau et d'une couche centrale dans les pièces de PEhd microinjectés d'épaisseur de 150 µm (Figure 1.13) en contraste avec la morphologie en quatre couches bien connue en injection classique. Cependant, Guo et al (2012) ont indiqué que les images obtenues par microscopie optique polarisée montrent une morphologie 'peau-cœur' similaire dans le cas des micropièces et des macropièces injectées en PEhd d'épaisseurs respectives de 200 µm et de 2000 µm sauf que les micropièces présentent une plus large fraction de la couche orientée.

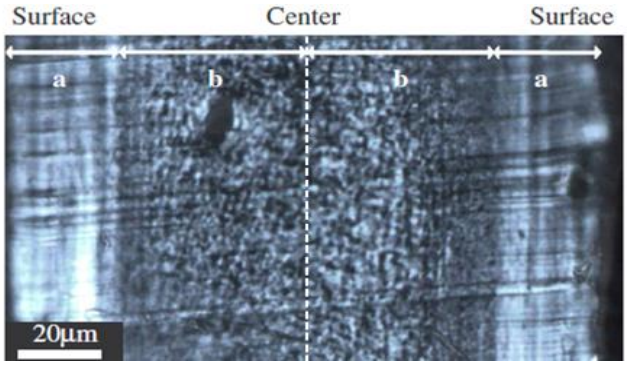


Figure 1.13 : Micrographie optique de la section transversale complète de la micropièce injectée en PEhd d'épaisseur 150µm [Giboz et al, 2009]

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

Whiteside et al (2004) ont microinjecté des plaques de PEhd d'épaisseur de 0,25 mm. Ils ont indiqué que le refroidissement rapide des composants micromoulés, peut limiter la croissance des cristaux. Par microscope à force atomique, ils ont décelé des entités cristallines, dans la couche centrale des plaques, dont la taille diminue de plus en plus en s'approchant de la surface où il n'y a aucune preuve de développement de la structure cristalline (Figure 1.14).

Une similarité de la morphologie a été distinguée chez les micro- et les macro-pièces injectées en polypropylène isotactique [Liu et al, 2011]. Le degré de cristallinité et la teneur en phase β obtenus, sont plus élevés dans les micropièces que chez les macropièces. Ito et al (2005) ont illustré la présence d'une structure de 'peau-cœur' dans les pièces microinjectées en polypropylène d'épaisseur de 300 µm. La couche de peau faisant une épaisseur de 70µm. Ils ont montré que la morphologie dépend non seulement des conditions de moulage mais aussi de la longueur d'écoulement.

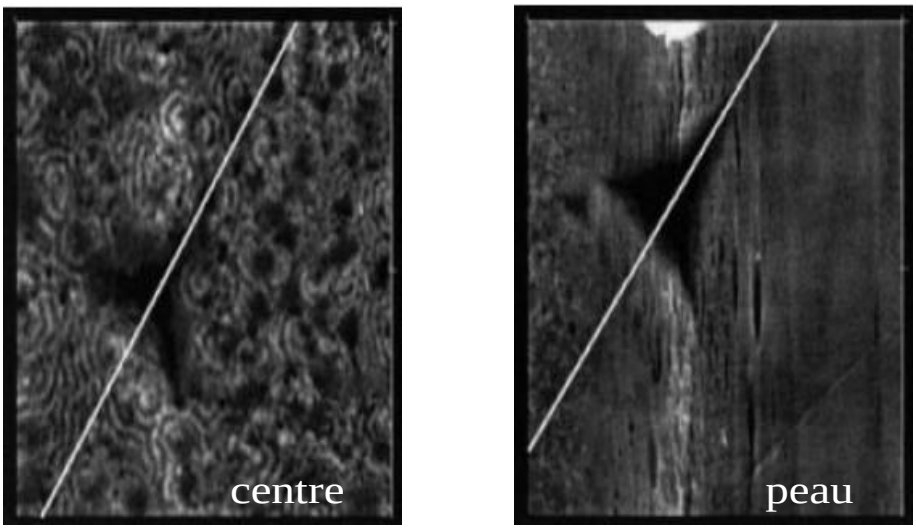


Figure 1.14 : Observation par microscope à force atomique du changement de morphologie du PEhd microinjecté entre le centre et la peau des plaques [Whiteside et al, 2004].

Le nombre et l'épaisseur des couches présentes dans les micropièces résultent à la fois des conditions d'injection et de la nature du matériau injecté. Cinq couches sont dévoilées dans le polyoxymethylene micromoulé [Kamal et al, 2010]. Plus on s'approche du seuil d'injection des micropièces plus l'épaisseur de la couche de cœur augmente [Chu et al, 2011].

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

2.5.2. Orientation moléculaire

La diminution des épaisseurs des cavités de moules en microinjection, conduit à l'augmentation de l'orientation moléculaire [Ito et al, 2005]. Ceci est dû aux taux de cisaillement et aux vitesses de refroidissement plus élevés qui empêchent la relaxation des chaînes de polymères. D'ailleurs, des microstructures orientées tels les shish-kebab ont été observées par plusieurs auteurs :

- Giboz et al (2011) ont montré que les mesures locales par diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) le long des épaisseurs des micropièces révèlent le développement d'une morphologie de shish-kebab plus ou moins orientée dans toutes les couches. Les conditions d'écoulement et les taux de refroidissement élevés peuvent expliquer la formation de cette morphologie spécifique très orientée.
- Guo et al (2012) ont indiqué que les observations par microscopie électronique à balayage de la couche de cœur et de cisaillement des micropièces injectées en PEhd avec une épaisseur de 200 µm présentent respectivement une structure lamellaire non orienté et une structure de shish-kebab très orientée. Les clichés WAXS 2D de la couche de cisaillement présentent des structures de shish-kebab torsadés (Keller-Machin I) chez les macropièces d'épaisseur de 2000 µm et de shish-kebab avec les lamelles droites (Keller-Machin II) chez les micropièces.
- Liu et al (2011) ont révélé la présence des shish-kebabs très orientés chez les micro- et les macro-pièces injectées en polypropylène isotactique.

2.6. Propriétés induites

Plusieurs phénomènes spécifiques tel que le refroidissement rapide de la matière à l'intérieur du moule et le taux de cisaillement élevé, affectent les propriétés des micropièces.

Si la matière est soumise à un refroidissement rapide, les micropièces obtenues peuvent présenter une faible cristallinité et ainsi une basse limite d'élasticité et un bas module élastique. Une technique pour améliorer considérablement la performance des micropièces est un post-traitement avec un refroidissement lent dans des moules thermiquement conducteurs [Jungmeier et al, 2010].

Ito et al (2005) ont indiqué que l'allongement à la rupture des plaques de polypropylène d'épaisseur de 0,3 mm devient plus élevé lorsque la température du moule diminue.

Les mesures des propriétés mécaniques des micropièces injectées en PEhd de Whiteside et al (2004), montrent des anisotropies dans l'épaisseur des échantillons. Au cœur des échantillons, la cristallinité est élevée et les modules sont plus grands qu'à la surface où la vitesse de refroidissement est élevée.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

Chapitre 2. Méthodologie expérimentale

1. **Les presses utilisées – Description de la nouvelle presse conçue dans le cadre du programme ANR, validation de la technologie sur la « cryo-capsule »** 33
1.1. Inserject 33
1.2. Micropresse 34
1.3. Validation de la technologie utilisée sur la « cryo-capsule » 37
1.3.1. Conception de la pièce 37
1.3.2. Conception et réalisation du moule 38
2. **Les matériaux de l'étude** 39
2.1. Le polyéthylène haute densité 39
2.2. Le polyamide 12 41
3. **Les moules, l'acquisition de données, le plan d'expériences** 46
3.1. Conditions de microinjection 48
4. **Principes des mesures de détermination de la morphologie cristalline** 50
4.1. Diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) 50
4.2. Diffusion des rayons X aux petits angles SAXS 51
4.3. Au laboratoire 52
4.3.1. Le dispositif expérimental 52
4.3.2. Les mesures qualitatives 53
4.4. Sur la ligne SWING du synchrotron Soleil 55
4.4.1. Principe et dispositif expérimental 55
5. **Analyse des clichés SAXS** 57
6. **Détermination de la texture et des orientations cristallines** 63
6.1. Figures de pôle d'un plan de diffraction. 64
6.2. Figures de pôle de la normale aux plans des lamelles 68
6.3. Détermination des fonctions d'orientation des entités considérées. 69
6.3.1. Normales aux plans cristallins 71
6.3.2. Normales aux axes cristallographiques 72
6.3.3. Normales aux plans des lamelles. 73

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

1. *Les presses utilisées – Description de la nouvelle presse conçue dans le cadre du programme ANR, validation de la technologie sur la « cryo-capsule »*

Nos échantillons ont été préparés à l'aide de deux presses conçues par la société GETELEC partenaire du projet ANR MICROCONNECT. La première, nommée '*Inserject*', permet l'injection de pièces de faible volume en suivant le même principe que l'injection classique. La deuxième est une micropresse adaptée à la microinjection, avec séparation des fonctions de plastification, de dosage et d'injection.

Les deux presses sont verticales et sont plutôt dédiées à la réalisation de surmoulage. L'automatisation de la production demande l'utilisation d'un robot pour extraire les pièces du moule qui ne peuvent tomber sous leur propre poids.

1.1. Inserject

L'Inserject (Figure 2.1) est une presse pneumatique admettant un volume maximal injecté de 10 cm3. Les granulés de polymères sont aspirés à l'aide d'un système venturi placé à l'entrée d'un fourreau équipé d'une vis de 16 mm de diamètre.

Comme en injection classique, les fonctions de plastification, de dosage et d'injection sont assurées par la vis. Cette presse présente trois zones de chauffe permettant le chauffage progressif de la matière en évitant ainsi un long séjour à haute température et donc sa dégradation.

Une fois la quantité de matière souhaitée dosée, l'injection de la matière à l'intérieur du moule est assurée par la vis actionnée en translation par un piston pneumatique.

Pendant la phase d'injection, l'avancée de la vis est donc plutôt régulée en pression, contrairement aux machines classiques d'injection, bien qu'un régulateur de débit permet également de jouer sur le débit d'air et donc sur la vitesse. Sachant que les temps d'injection seront très courts pour l'injection de nos échantillons de faibles volumes, la stabilisation de la vitesse de la vis ne pourrait être effective et ainsi une régulation de la phase d'injection en vitesse n'est pas nécessaire.

La pression d'air maximale atteinte avec cette presse est de 10 bars correspondant à 1700 bars de pression matière au niveau de la buse.

Le passage de la phase d'injection à la phase de maintien est réalisé classiquement, soit par rapport à la position de la vis, soit lorsque la pression d'injection ou la pression moule atteint une certaine valeur de pression nommée pression de commutation.

Pour nos échantillons, nous avons préféré la commutation en pression moule qui garantit une meilleure reproductivité des cycles et de l'historique de pression dans le moule.

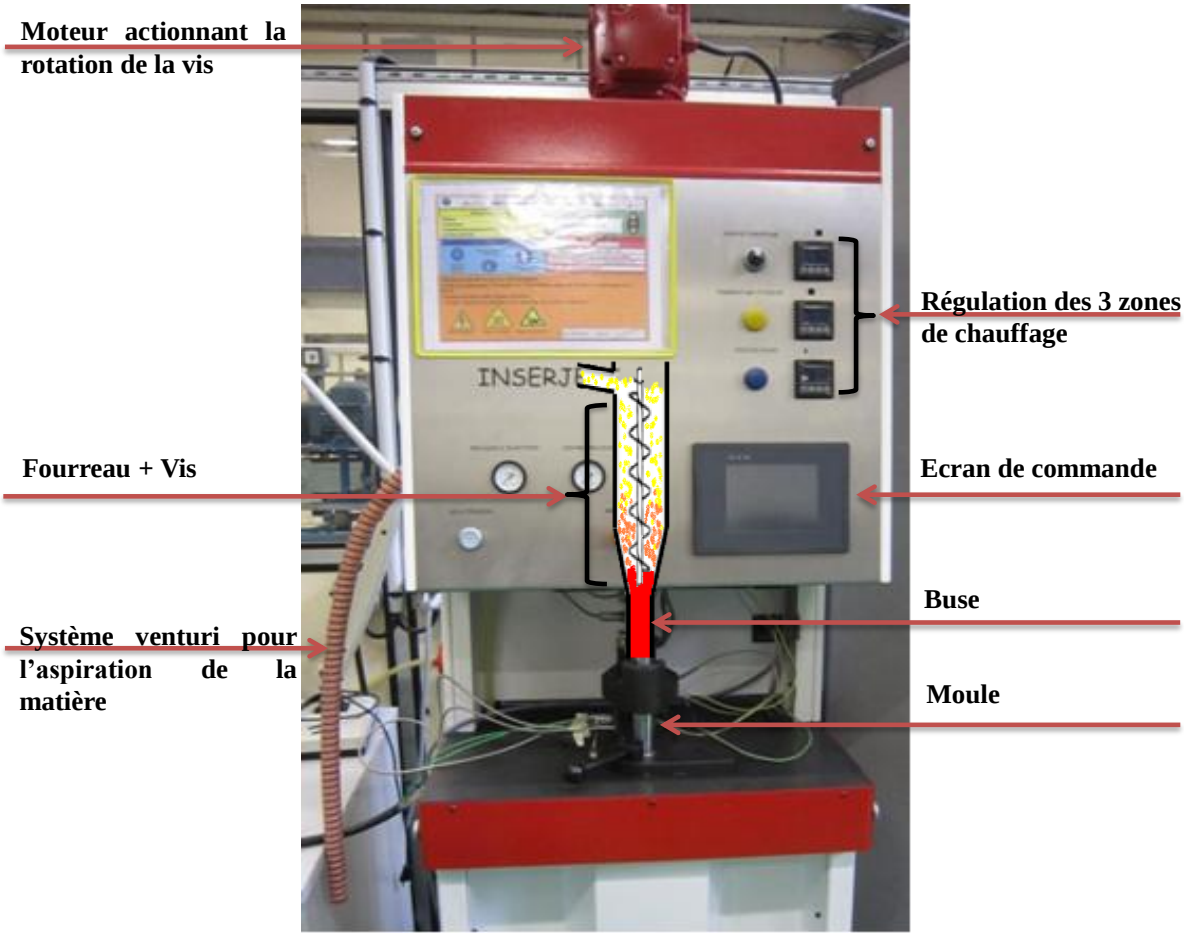


Figure 2.1: Représentation des différents éléments de la presse Inserjet.

1.2. Micropresse

La micropresse (Figure 2.2) a été conçue par la société GETELEC dans le cadre du programme ANR MICROCONNECT en partenariat avec le CEMEF et le PIMM. Elle permet l'injection de très faible volume de matière allant jusqu'à 0,48 cm^3 avec une vitesse d'injection maximale de 300 mm/s.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

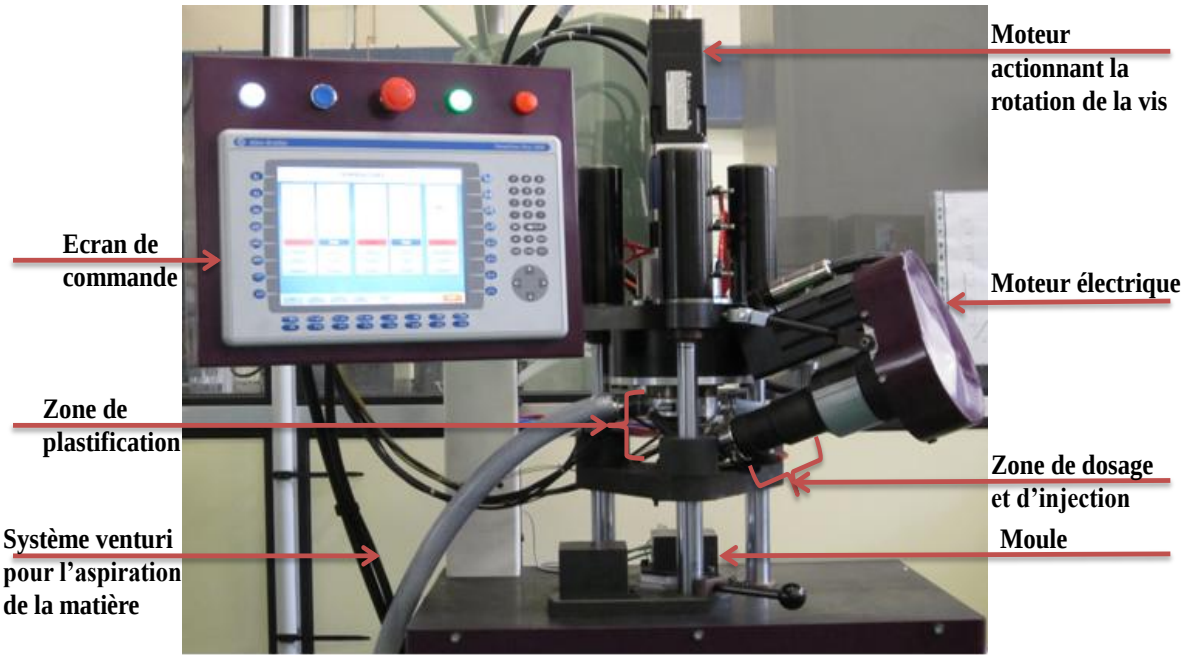


Figure 2.2 : Représentation des différents éléments de la micropresse.

La principale différence par rapport à l'Inserject consiste dans le découplage technologique des fonctions de plastification et de dosage de la matière pour mieux les contrôler (Figure 2.3). Le diamètre d'une vis classique ne peut être inférieur à 12 ou 14 mm pour autoriser le passage des granulés de polymère. Or, Pour ces diamètres, le contrôle du déplacement est difficile dans le cas des faibles volumes injectés. A titre d'exemple, un volume de 1 cm^3 correspond à un déplacement de moins de 0,7 cm pour une vis de diamètre 14 mm. Cependant, dans le cas de la microinjection avec la micropresse, le diamètre du vérin d'injection est fixé à 4 mm afin d'assurer un très bon contrôle du volume injecté.

Les granulés sont aspirés et conduits dans un espace situé entre un cylindre intérieur et un cône extérieur (Figure 2.3). Le cylindre permet la plastification du matériau grâce à un mouvement rotatif. Le principe de cette plastification de la matière a été mis au point sur un rhéomètre développé il y a une vingtaine d'années et appelé *RHEOPLAST* [Villemaire et Agassant, 1983]. Sous l'effet du piston d'alimentation, la matière chauffée et ramollie à la température d'injection s'écoule jusque dans la chambre du piston d'injection qui contrôle le dosage en reculant.

Une fois que la position de dosage est atteinte, le cylindre rotatif descend pour empêcher tout nouvel écoulement ou retour de la matière lors de l'injection. Ainsi, le piston couplé (dosage/injection), peut injecter la matière à haute pression.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

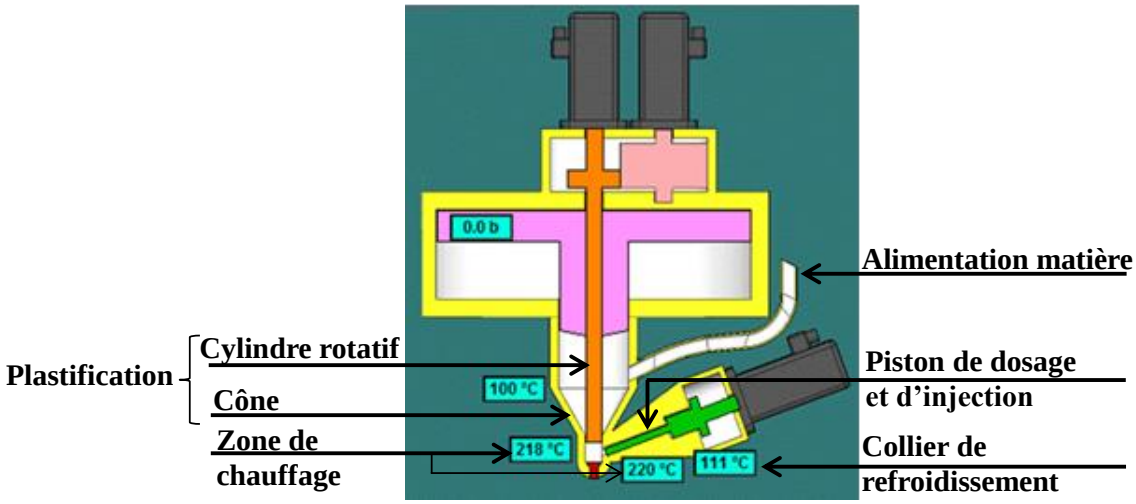


Figure 2.3 : Découplage des zones de plastification et de dosage.

Cette micropresse présente surtout l'avantage de pouvoir contrôler parfaitement la plastification du matériau et la quantité plastifiée grâce à ce principe innovant. La micropresse nécessite la plastification de 1,4 g de matière pour produire une pièce de 0,5 g tandis que l'Inserject aura besoin de 30 g.

En outre, son système de chauffage est très performant :

- la température peut atteindre 250°C en seulement 6 minutes ce qui limite la dégradation de la matière ;
- le chauffage rapide permet de conserver les propriétés et l'homogénéité du matériau.

La pression d'injection peut atteindre des valeurs plus élevées grâce au petit diamètre du vérin d'injection.

En contrepartie, la micropresse ne permet pas de réaliser tous les types de pièces. En effet, le vérin de petit diamètre a une contenance relativement faible (0,48 cm^3), limitant ainsi le volume de la pièce finale.

En raison de la petite taille des pièces fabriquées, la fabrication des moules de la micropresse est plus délicate que les moules d'injection classique. Dans le cas de l'injection classique, les moules sont réalisés par des méthodes conventionnelles telles que le fraisage, le tournage ou l'électroérosion. Par contre, en microinjection, on a souvent recours à des techniques plus complexes tels que le procédé LIGA, la micro-électro-érosion, le micro-fraisage, l'usinage électrochimique, la gravure ionique réactive profonde (DRIE), l'ablation laser [Giboz et al, 2007].

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

1.3. Validation de la technologie utilisée sur la « cryo-capsule »

Afin de valider techniquement la technologie développée et implantée sur le prototype de cette micropresse, une pièce représentative du domaine d'application de la microinjection a été réalisée pour l'*European Molecular Biology Laboratory* (EMBL) situé à Heidelberg en Allemagne. L'EMBL souhaite développer à plus grande échelle la Microscopie Corrélative de façon à pouvoir reconstruire en 3D des cellules biologiques à partir d'un ensemble d'images obtenues en microscope électronique à transmission (MET) et analysées selon le principe de la tomographie.

1.3.1. Conception de la pièce

La pièce conçue, appelée « cryo-capsule », est constituée d'un anneau en matière plastique (PEhd) surmoulé autour de l'empilage d'un saphir et d'une rondelle en or. Ces derniers sont centrés dans un moule par trois pions de 0,5 mm de diamètre. Au regard de toutes les contraintes imposées, nous avons abouti à une géométrie qui présente une certaine complexité compte-tenu de l'échelle (Figure 2.4).

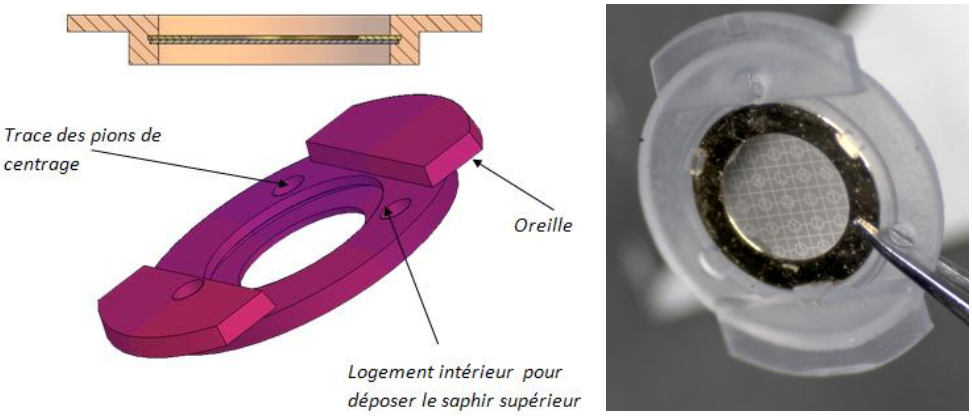


Figure 2.4 : Vue en perspective de la « cryo-capsule » Photos de la cryo-capsule.

La « cryo-capsule » possède une masse totale de 9,5 mg, pour une masse de polymère de 5 mg. Elle possède les dimensions suivantes :

- un diamètre 5,9 mm au niveau des oreilles,
- un diamètre de 4,9 mm autour du saphir,
- une épaisseur maximum de 0,6 mm.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

1.3.2. Conception et réalisation du moule

Des simulations d'écoulement ont été réalisées dans le but de vérifier le bon remplissage de la cavité en optimisant les épaisseurs des parois en polymère.

Il a également fallu définir le système d'alimentation de la pièce (Figure 2.5). La cavité est alimentée en deux points au niveau des oreilles de façon à répartir les longueurs d'écoulement et la pression dans la cavité. Cela permet aussi d'équilibrer les contraintes d'écoulement sur le saphir. Un seuil d'alimentation, placé au bout de chaque canal d'alimentation, permet de séparer facilement la pièce du système d'alimentation. La carotte est de taille équivalente à celles des moules de pièces plus importantes.

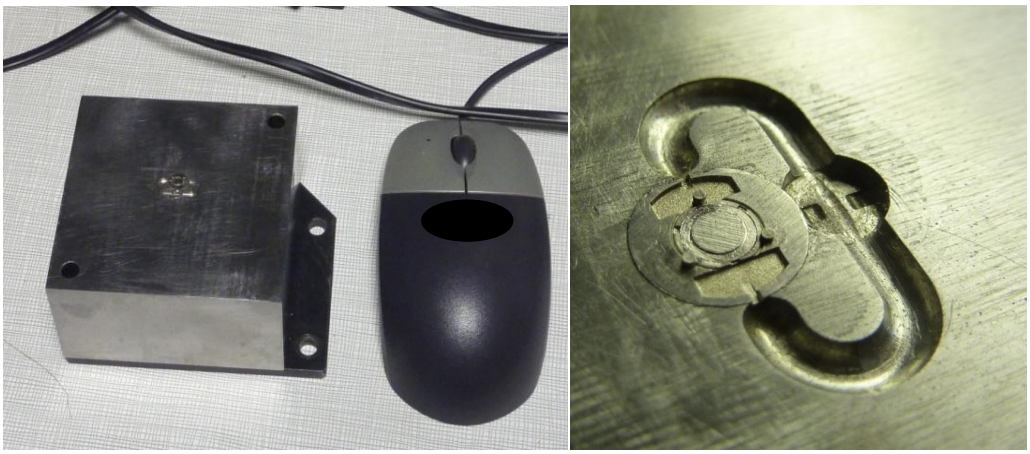


Figure 2.5 : Photos de la partie inférieure du moule.

Les masses de polymère injecté et de la pièce sont de l'ordre de grandeur des exemples des pièces réalisées sur la presse Microsystem de Battenfeld qui fait référence en microinjection.

Une série de 130 pièces (Figure 2.6) a été réalisée sur la micropresse installée au PIMM. Nous pouvons considérer que la micropresse est opérationnelle et que cette partie du projet ANR MICROCONNECT est une pleine réussite.



Figure 2.6 : L'ensemble pièce / système d'alimentation à la sortie du moule.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

2. *Les matériaux de l'étude*

Lors de cette étude, deux polymères semi-cristallins ont été étudiés :

- un polyéthylène haute densité (PEhd) – INEOS Rigidex HD6070EA largement étudié au PIMM lors de la thèse de Mendoza [2005]. Le choix de ce polymère va permettre d'apprécier finement les effets de la microinjection en regard de ceux obtenus en injection classique,
- un polyamide 12 (PA 12) ARKEMA Rilsan PA12 G AMNO TLD, matériau aux propriétés mécaniques supérieures à celle d'un PEHd et plus susceptible d'être utilisé dans des micropièces.

2.1. Le polyéthylène haute densité

Le PEhd est un matériau thermoplastique obtenu par la polymérisation de l'éthylène (C_2H_4) menant à des macromolécules composées par la répétition de l'unité cinstitutive CH_2-CH_2 (Figure 2.7).

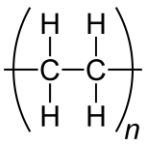


Figure 2.7 : Représentation semi-développée de la chaîne macromoléculaire du polyéthylène.

Dans le tableau 2.1 nous avons résumé les principales propriétés du PEhd :

Tableau 2.1 : Principales propriétés du PEhd [Mnekbi et al, 2010]

Densité à 23 °C	960 Kg/m^3
MFI 2,16	7,6 g/10 min
Température de cristallisation	~ 100°C
Taux de cristallinité	~ 70 %
Viscosité à 190°C	~ 1200 Pa.s
M_w	75,8 Kg/mol
M_w / M_n	5,6
Temps de relaxation à 190°C	~ 0,01 s
Energie d'activation	~ 20 KJ/mole

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

Structure cristalline du PE

Les macromolécules du polyéthylène, de par l'absence de groupements latéraux, admettent une conformation stable simple en zig-zags planaires. Les combinaisons envisageables des zig-zags plans mènent à trois structures cristallines différentes (orthorhombique, monoclinique et hexagonale), dont le développement dépend des contraintes imposées au système.

- La phase orthorhombique :

La figure 2.8 présente la maille cristalline élémentaire de la phase orthorhombique du PE qui comporte 2 motifs éthylène. C'est la structure la plus stable du PE et la plus courante [Wunderlich, 1973]. Cette maille est obtenue lorsque les macromolécules du PE cristallisent à partir du fondu ou en solution à pression peu élevée ou atmosphérique. Dans ce système, l'axe des chaînes est parallèle à l'axe cristallographique c et la direction de croissance des lamelles est b. Les dimensions de la maille sont a = 7,417 Å, b = 4,945 Å et c = 2,547 Å [Bunn, 1939 ; Vasile, 2000].

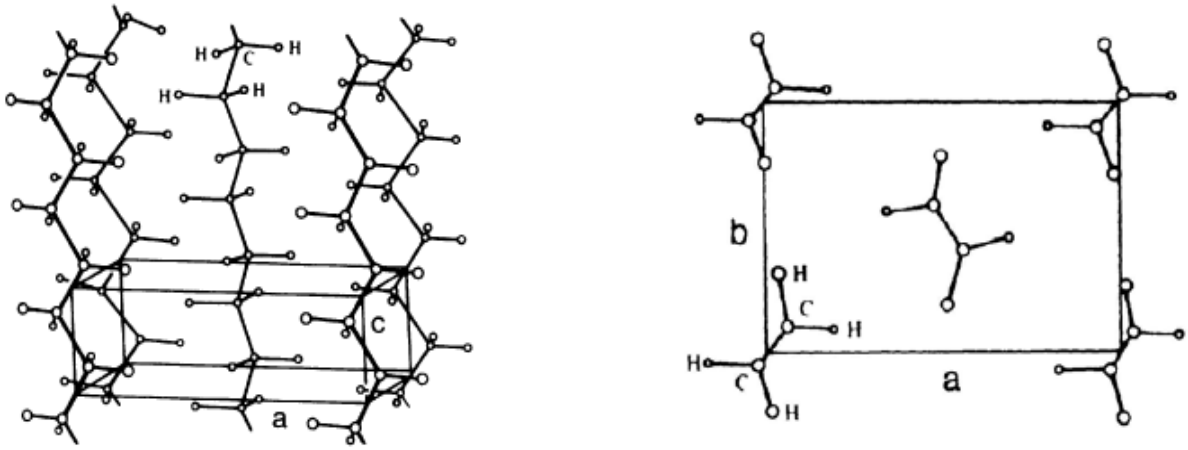


Figure 2.8: Maille cristalline élémentaire de la phase orthorhombique du PE.

L'angle entre le plan des zig-zags et le plan *bc* a été évalué par diffraction des rayons X à 45° [Gedde and Mattozi, 2004].

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

- Autres Phases :

Deux autres phases peuvent coexister dans le PE, la phase monoclinique et la phase hexagonale :

- La phase monoclinique est une phase cristalline métastable, elle s'obtient sous fortes déformations à froid ou par cristallisation à très basse température et se transforme en phase orthorhombique juste en dessous de son point de fusion [Turner-Jones, 1962]. Les dimensions de maille pour cette phase sont : a = 8,09 Å, b = 2,53 Å, c = 4,79 Å et β = 107,9° [Vasile, 2000] ;
- La phase hexagonale s'obtient sous cristallisation à très haute pression (supérieure à 5000 bars). Ces dimensions de maille sont : a = 8,42 Å et b = 4,56 Å [Rastogi et al, 1998 ; Vasile 2000].

Ces deux phases cristallines ne sont pas rencontrées dans le PEhD injecté.

2.2. Le polyamide 12

Le PA12 (Figure 2.9) est un polymère thermoplastique obtenu par polycondensation d'un amino-acide, le lauryllactame. Le matériau est largement utilisé dans le domaine de l'injection puisqu'il présente un certain nombre de qualités typiques des nylons et des polyoléfines telles que : une bonne résistance aux solvants, une bonne tenue en fatigue, une résistance au choc et à l'abrasion, une faible absorption d'humidité dans la famille des polyamides grâce à ses 11 atomes de carbones entre chaque fonction amide [Dencheva et al, 2008]. La reprise d'humidité est inversement proportionnelle à l'augmentation du nombre d'atomes de carbone et proportionnelle à la diminution de la proportion de groupements amides

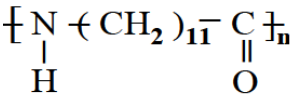


Figure 2.9 : Formule chimique du polyamide 12.

Quelques propriétés du PA12 sont présentées dans le tableau 2.2.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

Tableau 2.2 : Principales propriétés du PA 12

Masse volumique	1,02 g/cm^3
MVI (235 °C, 2,16 kg)	57 cm^3/10 min
Température de cristallisation	~ 160°C
Taux de cristallinité	~ 20 %
Viscosité à 220 °C	~ 154 Pa.s
Temps de relaxation à 220 °C	~ 0,001s
Absorption d'eau à 23 °C	1,8 % pour 100 % H.R.

Structure cristalline du PA12

Comme le PA6, le PA12 peut cristalliser sous les formes cristallines α et γ [Aleman et Casanovas, 2004]. La forme la plus stable est la forme γ [Rhee et White, 2002]. En fonction des conditions de cristallisation, la diffraction des rayons X aux grands angles peut révéler pour le PA12 quatre structures cristallines différentes : α, α', γ et γ'.

- Forme γ

La forme γ est le cristal principal obtenu typiquement à partir d'une cristallisation à pression atmosphérique et à une température de 100°C / 130°C [Li et al, 2003 ; Dencheva et al, 2005]. La forme γ concerne en fait une structure cristalline stable hexagonale, qui peut être aussi décrite comme orthorhombique ou monoclinique [Li et al, 2003] avec pour axe des chaînes l'axe *b*. La figure 2.10 montre les mailles hexagonale et orthorhombique de la forme γ.

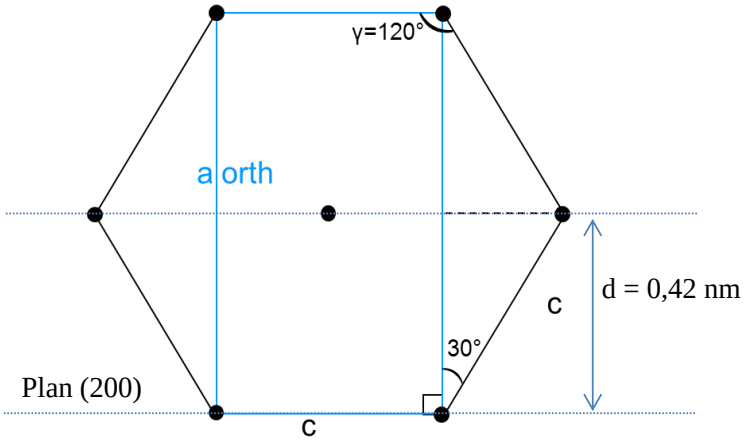


Figure 2.10 : Mailles bidimensionnelle orthorhombique (en bleu) et hexagonale (en noir) du PA12 entre 100°C et 130°C.

Les paramètres de la maille hexagonale : c = 0,481nm, b = 0,32nm et γ = 120°. La maille orthorhombique correspondante vaut : c = 0,481nm avec $a = c\sqrt{3}$ = 0,833nm, γ = 90° et $\cos 30° = \frac{\sqrt{3}}{2} = \frac{a}{2c}$

La diffraction des rayons X aux grands angles de la structure hexagonale présente une seule réflexion forte correspondante à la distance interplanaire de 0,42 nm [Ramesh, 1999].

La maille monoclinique [Northolt et al, 1972 ; Inoue et Hoshino, 1973] présente un angle γ qui varie entre 120,6° et 124,4°. En fait, la différence essentielle entre les différentes mailles réside dans l'orientation des liaisons hydrogène. La structure monoclinique suppose que les liaisons hydrogène sont parallèles au plan des segments de méthylène, alors que la structure orthorhombique permet aux liaisons hydrogène de se placer en dehors du plan avec un angle de 60° [Li et al, 2003 ; Fernandez et al, 2011]. Plusieurs auteurs ont signalé des déviations de la structure cristalline de la forme gamma en pseudo-hexagonale [Rhee et White, 2002 ; Fernandez et al, 2011], avec l'angle γ = 120° mais avec des paramètres de maille *a*, *b* et *c* légèrement différents.

- Forme γ'

La forme γ', stable à basse température, se crée par trempe et recuit du polymère à 60°C. Elle se compose de petits cristaux avec beaucoup de défauts [Li et al, 2003]. Elle présente les mêmes clichés WAXS que la forme γ avec une seule réflexion forte correspondante à une distance interplanaire de 0,42 nm [Hiramatsu et al, 1983] et une asymétrie de la raie principale du côté de grandes valeurs de θ.

En diminuant la température (< 100°C), la distance entre les feuilles de liaisons d'hydrogène diminue plus rapidement que celle entre les liaisons d'hydrogène des chaînes conduisant à $a < c\sqrt{3}$ et la structure perd sa géométrie hexagonale et devient orthorhombique ou monoclinique (Figure 2.11).

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

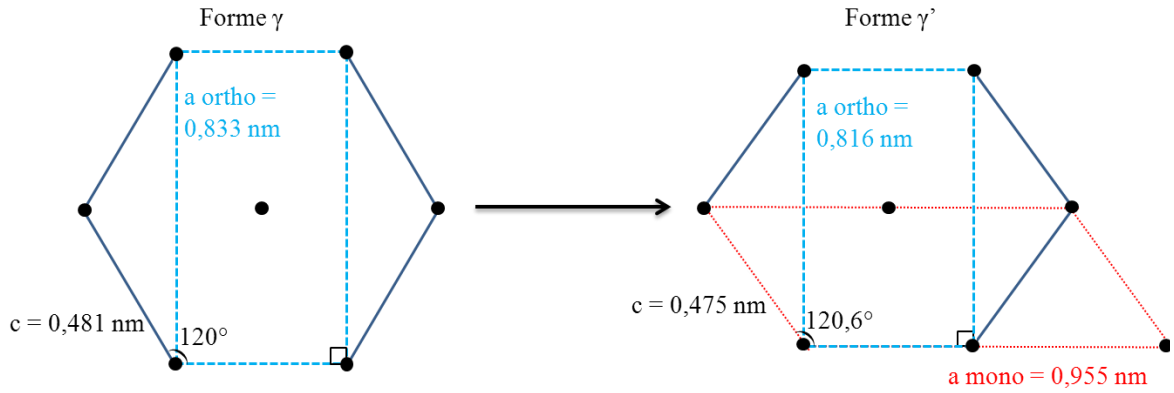


Figure 2.11 : Passage de la forme γ à la forme γ' pour des températures inférieures à 100°C.

- Formes α et α'.

Les formes α et α' sont monocliniques (Figure 2.12) et stables à haute température (140 °C). La forme α est obtenue sous des conditions spécifiques telles que la cristallisation sous une pression supérieure à 500 MPa [Hiramatsu et al, 1983]. La forme α' est obtenue par la cristallisation du polymère à des températures élevées [Ramesh, 1999]. La phase α' est indépendante de l'histoire thermique de l'échantillon, c'est-à-dire qu'elle s'obtient par chauffage, quelle que soit la forme de départ du PA12.

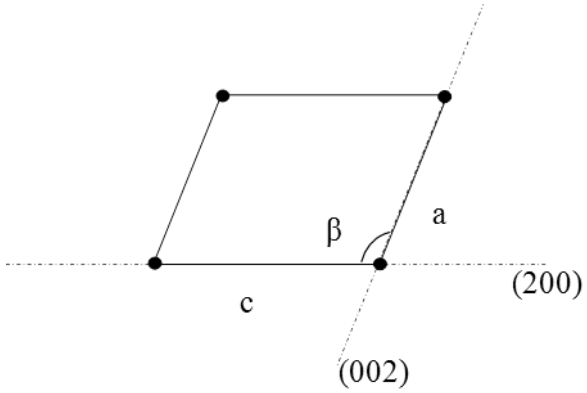


Figure 2.12 : Les formes α et α' monocliniques ; les plans de diffraction (020) et (200).

De nombreux détails sur la structure de ces 2 polymorphes et sur leurs transformations ne sont pas encore clairs. Par WAXS, deux réflexions ont été enregistrées pour α et α'. Le parfait cristal α défini présente des distances interplanaires de 0,44 nm pour le plan (200) et 0,37 nm pour le plan (002) qui sont plus éloignés l'une de l'autre par rapport à ceux obtenues pour la forme α' [Ramesh, 1999].

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

- Les transitions entre les différentes formes :

La structure cristalline du PA12 est très sensible aux conditions de cristallisation [Dencheva et al, 2005]. En augmentant ou en diminuant la température la forme de la maille change [Li et al, 2003]. Pour des températures supérieures à 140°C, la phase monoclinique subsiste avec deux pics de diffraction obtenus par WAXS (Figure 2.13). À des températures proches de 100°C / 130°C, la phase hexagonale existe avec un seul pic de diffraction. Cependant, à des températures inférieures à 80°C, la phase cristalline demeure orthorhombique ou monoclinique avec des épaulements qui apparaissent du côté des grandes valeurs du vecteur d'onde q.

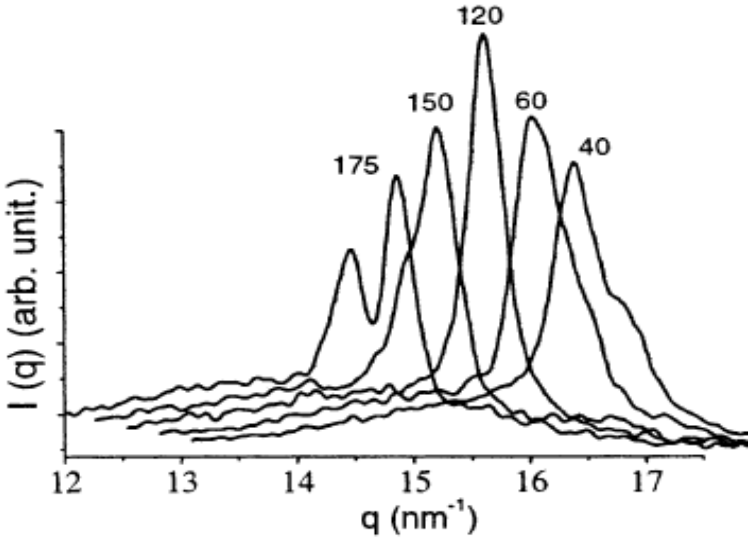


Figure 2.13 : Courbes de diffraction obtenues par WAXS à différentes températures d'un échantillon de PA12 [Li et al, 2003].

Ces transitions entre les différents polymorphes sont connues sous le nom de transition *Brill* [Wan et al, 2009]. Le traitement thermique donne lieu à une transition de la forme γ à α', cependant le refroidissement permet de générer la forme γ de nouveau. La forme γ' stable à des basses températures se transforme en γ ou en α' probablement par chauffage puis par recristallisation [Hiramatsu et al, 1983].

- Structure cristalline et orientation moléculaire

Les mailles γ, γ', α et α' peuvent être vues comme des mailles hexagonales légèrement déformées dont la forme dépend du type de cristallisation et de la température (angle de 120,6° au lieu de 120° et variation de la longueur des côtés du pseudo-hexagone). Les mesures d'orientation cristalline qui pourront être faites seront finalement assez indépendantes du type de maille.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

3. *Les moules, l'acquisition de données, le plan d'expériences*

Le moule (Figure 2.14) utilisé a été conçu avec l'aide d'un élève ingénieur en Master (Abbas Bouzafour). Il est constitué de deux parties :

- une partie inférieure commune pour la réalisation de toutes les pièces, elle contient :
  - trois capteurs piézoélectriques permettant de suivre l'évolution des pressions in-situ durant un cycle d'injection (un capteur de pression de référence 6182 Be et deux capteurs de pression et de température couplés de référence 6189 A0),
  - une partie usinée de la carotte pour assurer le parallélisme du front de matière avec le seuil d'injection.
- une partie supérieure qui possède des empreintes sur un support amovible autorisant l'injection de plusieurs épaisseurs avec un seul moule.

A l'aide des cartouches électriques chauffantes, le moule peut être chauffé à des températures variables dépendantes du matériau injecté.

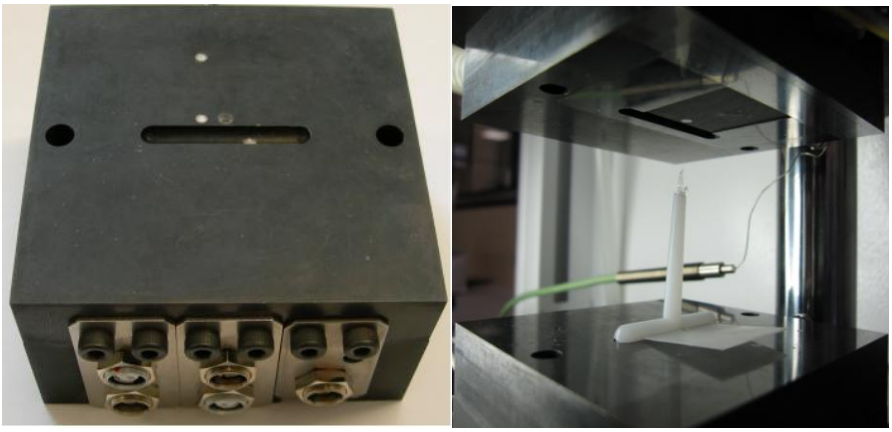
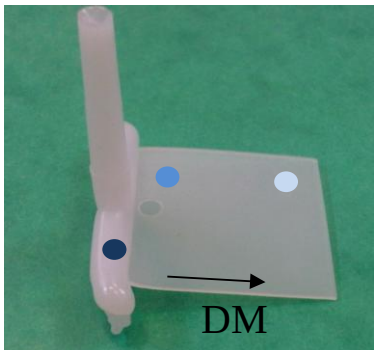


Figure 2.14: Moule utilisé dans les essais d'injection.

Les empreintes utilisées durant l'injection par l'Inserject comportent deux cavités carrées de 25 x 25 mm^2 d'épaisseurs respectives de 0,5 et 0,3 mm. Ainsi, le volume théorique des plaques obtenues sans le système d'alimentation est de 312,5 mm^3 pour les plaques d'épaisseurs de 0,5 mm et de 187,5 mm^3 pour celles de 0,3 mm. Une image d'une pièce injectée avec l'Inserject est illustrée dans la figure 2.15.



Capteur de P Carotte

Capteur couplé P/T Seuil situé à 2.5 mm du seuil d'injection

Capteur couplé P/T Fond situé à 20 mm du seuil d'injection

Figure 2.15 : Dimensions d'une pièce injectée avec l'Inserject et emplacement des capteurs de pression (P) et température (T).

Pour les microinjections avec la micropresse, vu le faible volume de matière dosée, une autre empreinte a été fabriquée : une cavité carrée de 12 x 12 mm^2 d'épaisseur de 0,2 mm (Figure 2.16) et d'un volume théorique de 155 mm^3 avec la carotte.

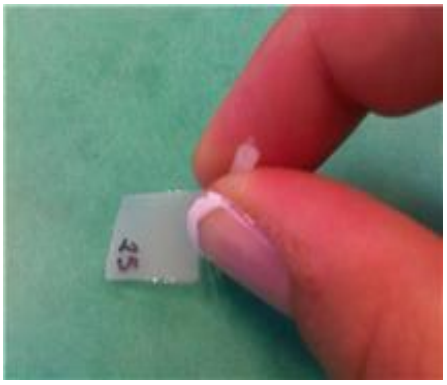


Figure 2.16 : phots d'une micropièce injectée avec la micropresse.

La carotte des micropièces est de taille réduite par rapport à celle obtenue avec la presse *Inserject* et l'alimentation de la matière est assurée par un seuil d'alimentation de 1 mm de diamètre.

Pour recueillir les données de procédé, un capteur de pression est placé au niveau de la carotte et deux capteurs couplés pression / température au niveau du seuil et du fond de la pièce. Ces deux derniers sont alignés sur la ligne d'écoulement afin de suivre l'évolution de la pression (Figure 2.15). Les capteurs sont reliés à une centrale d'acquisition Kistler, de référence 2865A15, où les signaux analogiques sont convertis en signaux numériques permettant l'enregistrement des courbes par le logiciel DataFlow (Figure 2.17). Le déplacement du piston d'injection a aussi été enregistré afin de suivre les différentes étapes d'injection.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

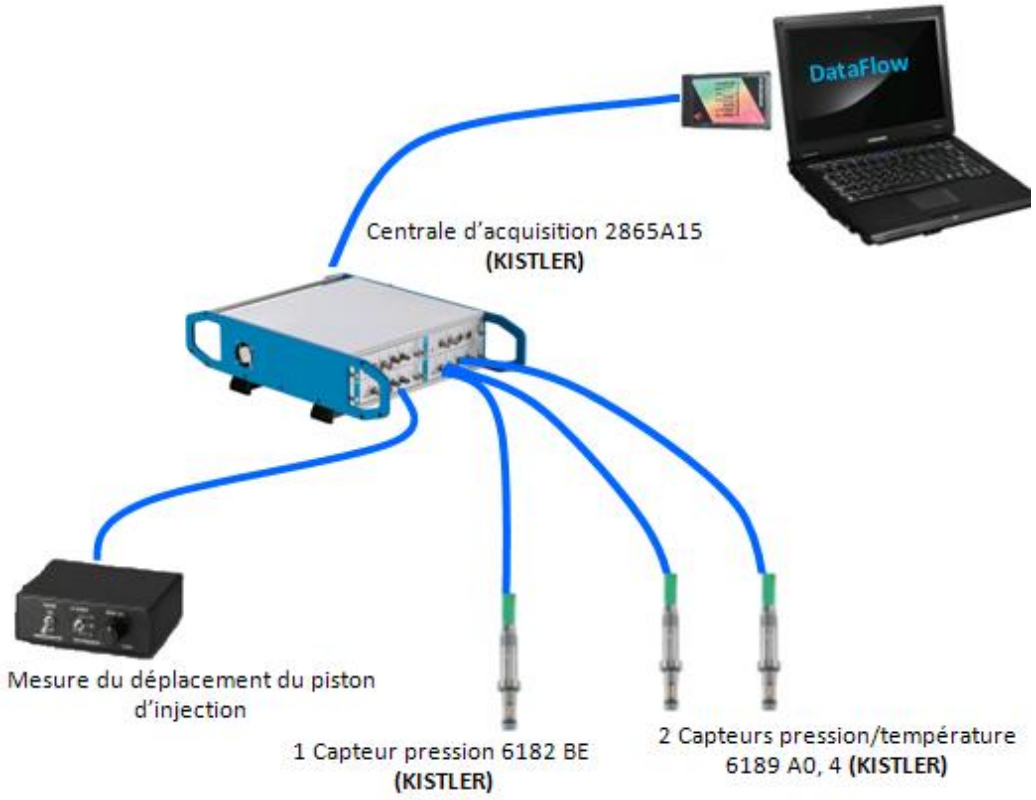


Figure 2.17 : Schéma de connexion des capteurs du moule et du déplacement du piston d'injection avec le système d'acquisition.

3.1. Conditions de microinjection

Les conditions de microinjection réalisées avec l'*Inserject* sont regroupées dans le tableau 2.3.

Tableau 2.3 : Conditions de microinjection utilisées avec l'Inserject

Polymère	PEhd					PA12		
Epaisseur (mm)	0,3		0,5		1	0,3	0,5	
Température Matière (°C)	240		240		220	250	250	
Température Moule (°C)	40	80	40	80	40	105	70	105
Vitesse Injection (mm/s)	87,5	87,5 175	87,5 175 350	87,5 175 350	100	175	175 350	87,5 175 350

Dans le cas du PEhd, l'épaisseur de 1 mm, considérée comme injection classique, a été utilisée pour comparer avec les deux autres épaisseurs considérées comme microinjection. La température du moule et la vitesse d'injection ont variées pour le PEhd et le PA12.

Des températures de moule plus élevées ont été utilisées par rapport à celles utilisées en injection classique afin d'éviter le figeage prématuré de la matière. La vitesse d'injection (ou débit d'injection) a été déterminée en mesurant les temps de passage du front de matière entre les deux capteurs de pression de la cavité (seuil et fond), espacés de 17,5 mm. Il est de 0,05 s pour les vitesses élevées, 0,1 s pour les vitesses moyennes et 0,2 s pour les vitesses faibles (figure 2.18).

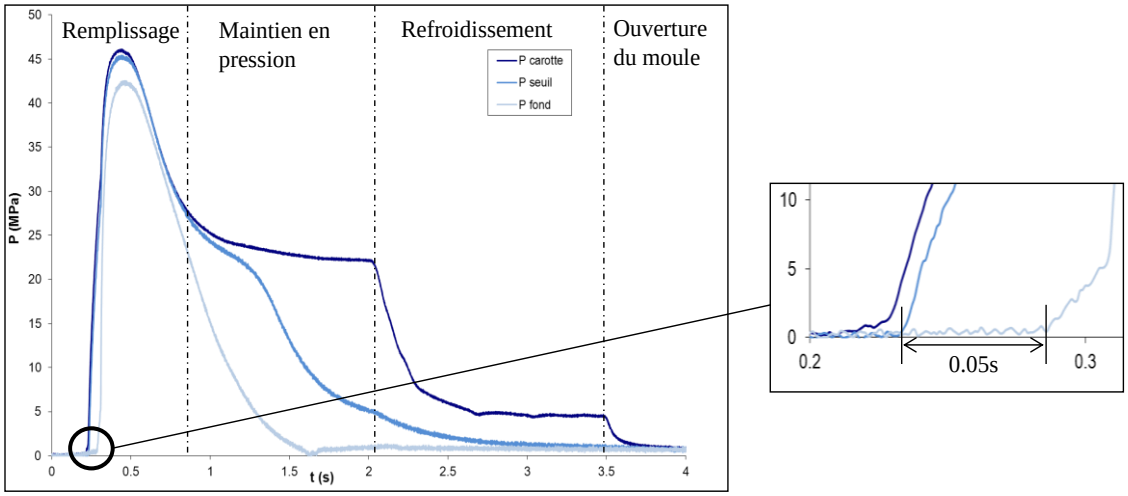


Figure 2.18 : Evolution de la pression au cours du temps pendant l'injection d'une plaque de 0,5 mm d'épaisseur de PEhd. Temps d'injection 0,05 s.

Les conditions de microinjection réalisées sur la micropresse sont regroupées dans le tableau 2.4.

Tableau 2.4 : Conditions de microinjection utilisées avec la micropresse

Polymère	**PEhd**	**PA12**
Epaisseur (mm)	**0,2**	**0,2**
Température Matière (°C)	240	250
Température Moule (°C)	80	105
Vitesse Injection (mm/s)	300	300

Pour le moule de 0,2 mm d'épaisseur, seules les courbes de pression carotte et seuil ont pu être enregistrées vu la longueur de l'empreinte (12 mm) qui n'atteint pas le 3ème capteur de pression placé dans la partie basse du moule (Figure 2.19).

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

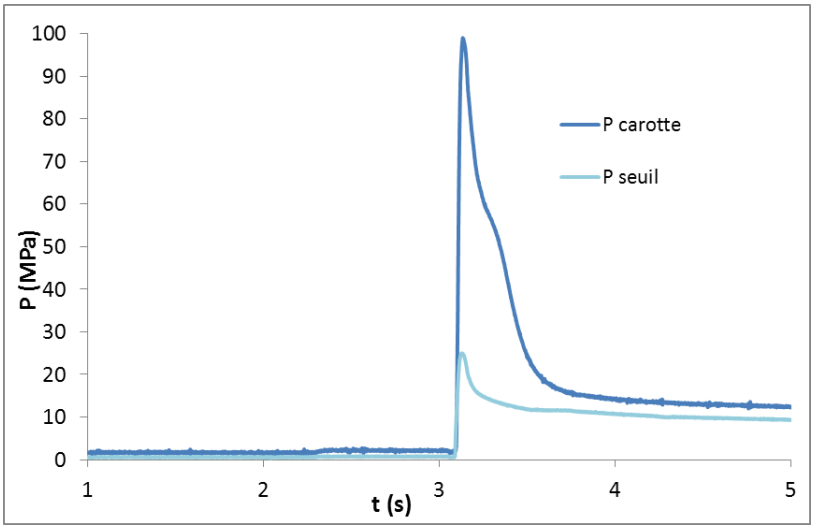


Figure 2.19 : Evolution de la pression au cours du temps pendant l'injection d'une plaque de 0.2mm d'épaisseur de PEhd. Vitesse d'injection : 300 mm/s

4. Principes des mesures de détermination de la morphologie cristalline

4.1. Diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS)

La diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS Wide-angle X-ray scattering) est une technique souvent utilisée pour déterminer la structure cristalline des polymères. Elle se réfère spécifiquement à l'analyse des pics de Bragg diffractés aux angles supérieurs à 2° ou 3° causés par des structures de taille nanométrique telle que la distance entre les plans cristallins.

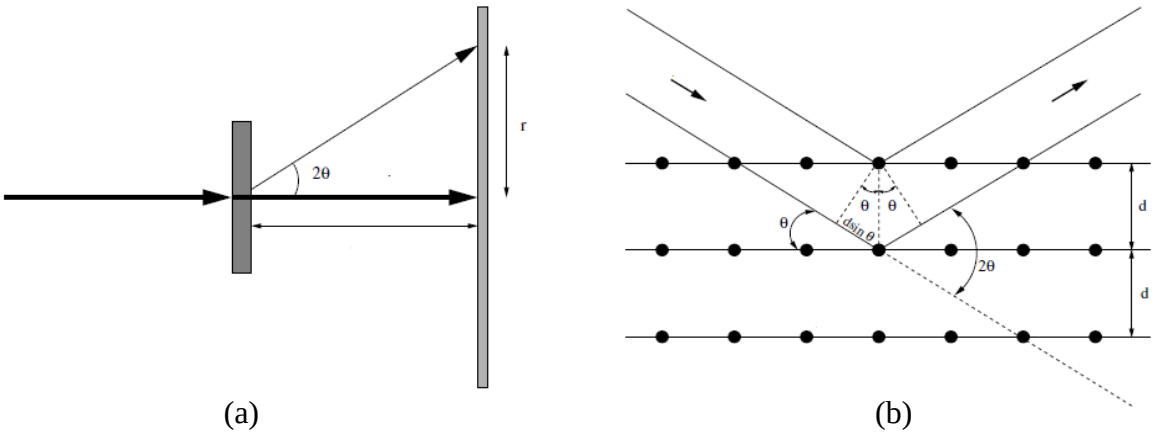
La loi de Bragg (Figure 2.20) est une loi qui décrit le processus de diffraction sur un cristal :

$$2d \sin\theta = n.\lambda \qquad \textbf{(2.1)}$$

avec :

- d = distance entre deux plans cristallographiques ;
- θ, angle de Bragg = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;
- *n* = ordre de diffraction (nombre entier)
- λ = longueur d'onde des rayons X.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012



(a) (b)

Figure 2.20 : a) Représentation schématique de la géométrie de la diffraction des rayonx X aux grands angles, b) diffraction des plans cristallins (loi de Bragg).

4.2. Diffusion des rayons X aux petits angles SAXS

La diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS Small Angle X-ray Scattering en anglais) est une technique expérimentale basée sur l'interaction élastique des photons avec les nuages électroniques. Les photons sont diffusés en traversant l'échantillon et fournissent des informations sur la fluctuation corrélées des densités électroniques dans la matière hétérogène. L'intensité diffusée est collectée en fonction de l'angle de diffusion θ. Les interactions élastiques sont caractérisées par un transfert d'énergie nul si bien que le module du vecteur d'onde diffusé k_d est égal au module du vecteur d'onde incident $| k_i | = | k_d |$ (Figure 2.21). L'intensité diffusée est fonction du vecteur de diffusion $\vec{q}$ qui vaut :

$$\vec{q} = \vec{k}_d - \vec{k}_i \qquad \textbf{(2.2)}$$

$$q = \frac{4\pi}{\lambda}\sin(\theta) \qquad \textbf{(2.3)}$$

Avec :

- θ est l'angle de diffusion
- λ la longueur d'onde du faisceau incident.

L'intensité diffusée I(q) est mesurée à de très petits angles ce qui permet d'étudier les tailles caractéristiques des distances lamellaires dans les polymères semi-cristallins.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

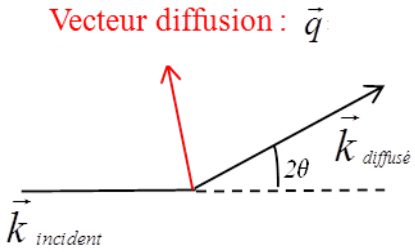


Figure 2.21 : Principe du SAXS et vecteur d'onde

4.3. Au laboratoire

4.3.1. Le dispositif expérimental

Nous disposons au laboratoire PIMM d'un banc de WAXS/SAXS couplé (Figure 2.22) dont les principaux composants ont été commercialisés par la société Xenocs. La tension et l'intensité du générateur produisant le rayonnement X sont respectivement 50 kV et 1 mA. Le rayonnement émis est la raie Kα1 du cuivre (λ = 1,54 Å) avec une énergie de 17 Kev. Le faisceau X arrive normalement à la surface de l'échantillon et le traverse en transmission. Les clichés de diffraction sont capturés à l'aide d'un détecteur MARresearch 300 2D. Pour les mesures de WAXS, le détecteur a été placé à 14 cm de l'échantillon et à 124 cm dans le cas du SAXS. Les angles de diffusion ont été identifiés à l'aide d'un échantillon de béhénate d'argent AgBe ($AgC_{22}H_{43}O_2$).

Une part importante de mon travail a été consacrée à la mise au point du banc.

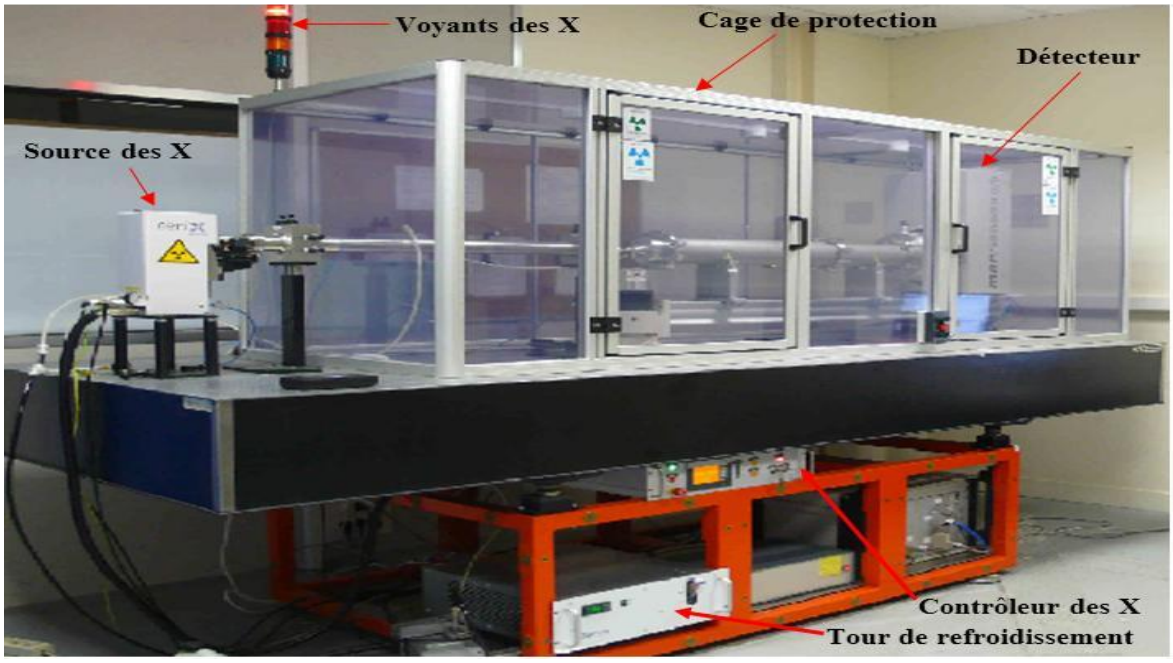


Figure 2.22 : Visualisation de l'ensemble du banc WAXS/SAXS.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

4.3.2. Les mesures qualitatives

Des analyses WAXS ont été faites afin de déterminer les plans de diffraction et les mailles cristallines de nos échantillons.

Cas du PEhd

La figure 2.23 montre un cliché de diffraction d'un échantillon de PEhd microinjecté ainsi que la courbe de l'intensité intégrée sur une bande circulaire en fonction de 2θ.

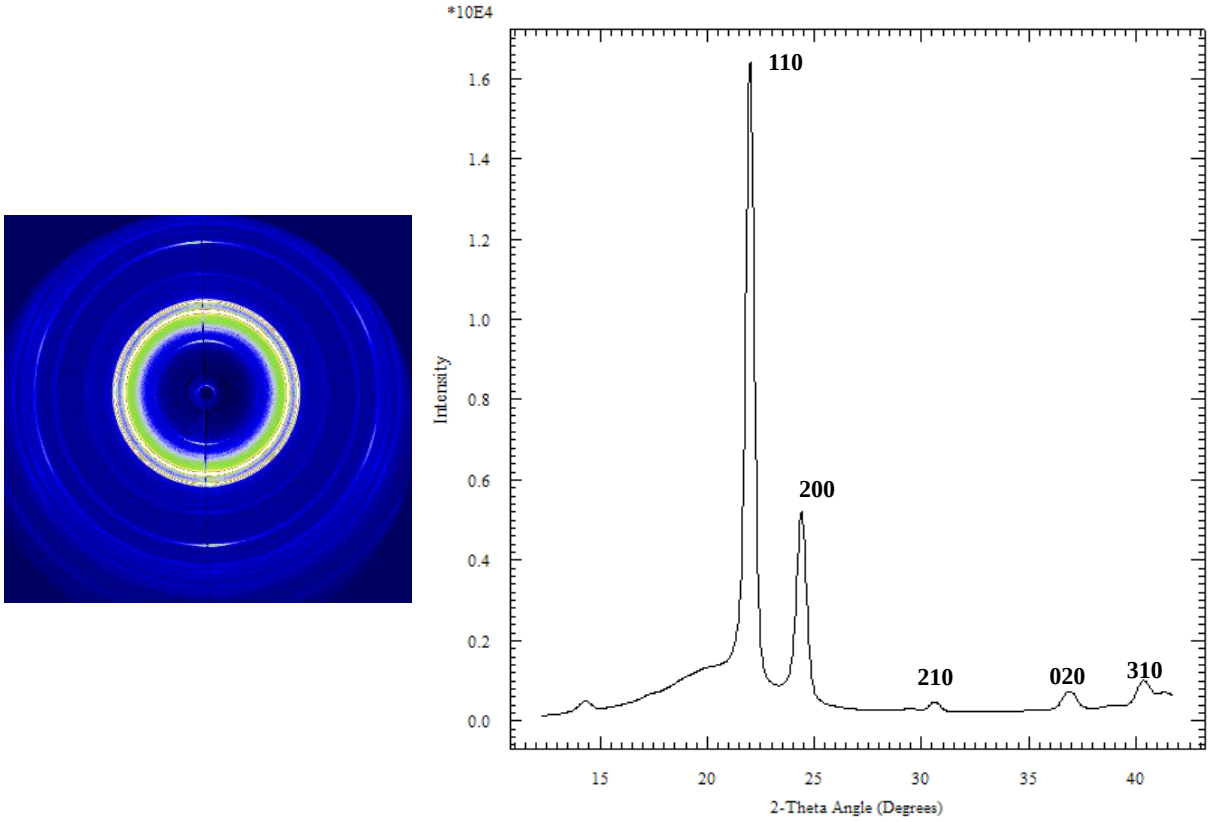


Figure 2.23 : a) Cliché WAXS d'un échantillon de PEhd microinjecté, b) Intensité intégrée en fonction de 2θ.

Le résultat des diffractions est consigné dans le tableau 2.5. Les plans à suivre pour la détermination de l'orientation moléculaire dans le cas du PE sont les plans *110*, *200* et *020*. Les diffractions des plans *200* et *020* étant perpendiculaires aux axes cristallographiques a et b respectivement.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

Tableau 2.5. Plans de diffraction du PEhd pour une longueur d'onde de 1,54 Å où TTF : Très Très Forte – F : Forte – M : Moyenne – Fa : Faible

2th (°)	21,45	23,86	31,02	36,14	40,77
Intensité	TTF	F	Fa	M	Fa
Plan	110	200	210	020	310
D (Å)	4,138	3,725	2,973	2,482	2,211

La phase cristalline qui existe dans les plaques de PEhd microinjectées est la phase orthorhombique qui est obtenue lors de la cristallisation du polymère fondu à pression faible [Vasile, 2000].

Cas du PA 12

La simulation de la diffraction dans le cas du PA12 est présentée dans la figure 2.24

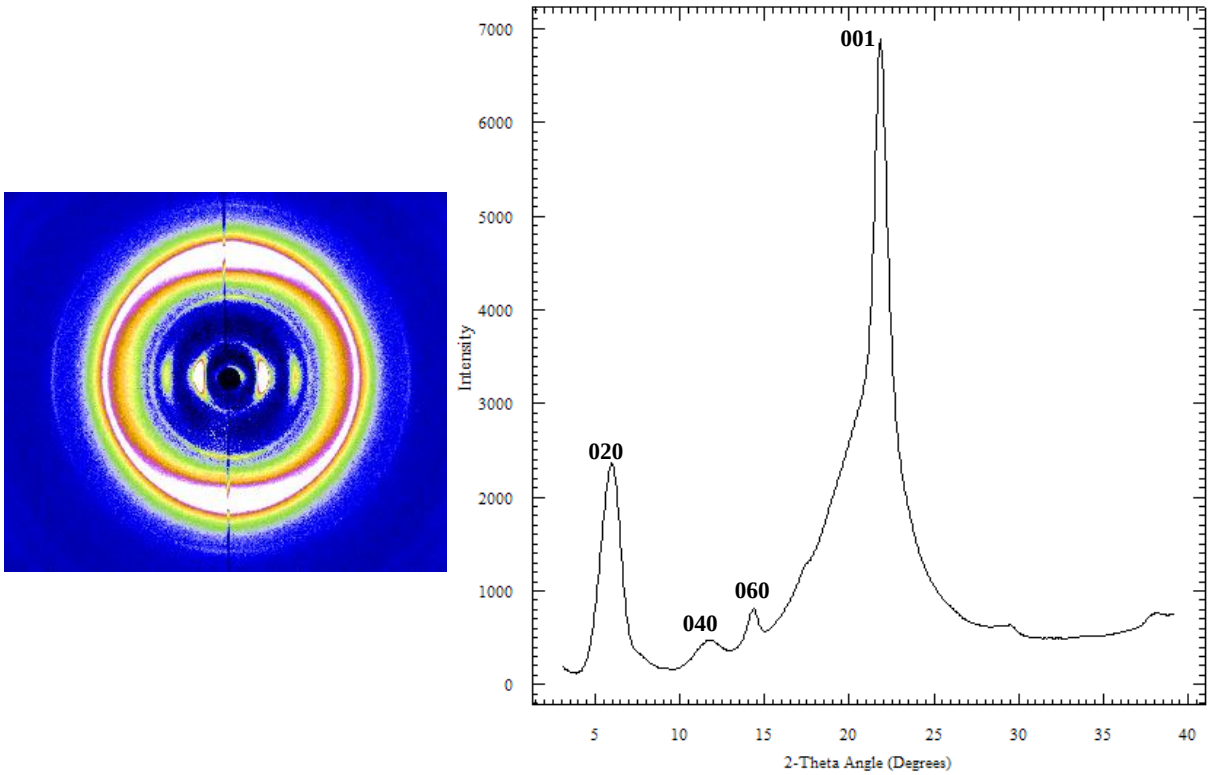


Figure 2.24 : a) Cliché WAXS d'un échantillon de PA12 microinjecté, b) Intensité intégrée en fonction de 2θ.

Le tableau 2.6 montre les plans de diffraction ainsi que les 2θ et les distances interplanaires correspondantes. Les plans *020* et *001* étant perpendiculaires aux axes cristallographiques *b* et *c* respectivement seront utilisés pour le calcul des fonctions d'orientation.

Tableau 2.6 : Plans de diffraction du PA12 pour une longueur d'onde de 1,54 Å où F : Forte – M : Moyenne – Fa : Faible

.2th (°)	5,66	11,74	14,35	21,51
Intensité	M	Fa	Fa	F
Plan	020	040	060	001
D (Å)	15,596	7,529	6,165	4,126

La cristallisation de nos échantillons à 100°C (Température du moule) est typique de la forme γ. La raie la plus intense apparaît autour de 4,12 Å.

4.4. Sur la ligne SWING du synchrotron Soleil

4.4.1. Principe et dispositif expérimental

Des mesures de diffusion et de diffraction des rayons X ont été faites sur la ligne SWING du Soleil Synchrotron (Figure 2.25). Le faisceau d'une énergie de 12 KeV (1,03 Å) a été formaté à une taille de 30 µm de hauteur et de 300 µm de largeur. L'échantillon est placé sur un support en PMMA dû à sa très faible absorption des rayons X. A leur tour, l'échantillon et le support sont installés sur un porte-pièce qui est monté sur une platine de rotation et cet ensemble complet est posé sur une table de précision xy.

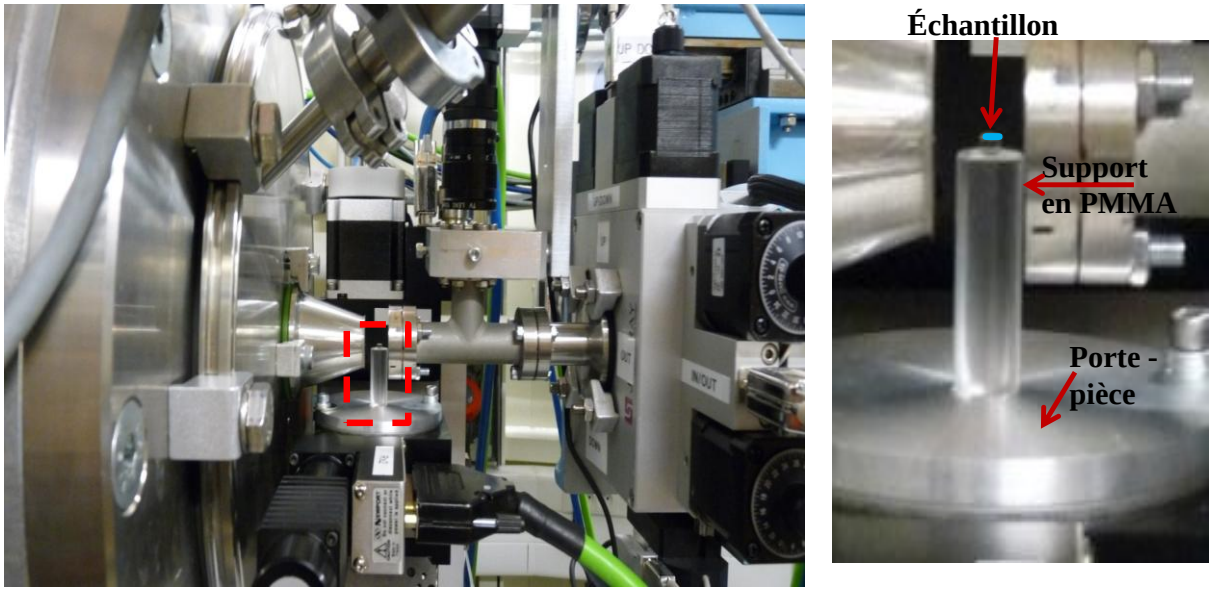


Figure 2.25 : Montage utilisé pour les mesures en SAXS et WAXS avec faisceau synchrotron.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

Dans ces expériences, on travaille en transmission. Le microfaisceau arrive perpendiculairement à l'échantillon qui est mis en rotation autour de son axe normal N à sa surface (Figure 2.26). En plus de la rotation, l'échantillon est déplacé dans la direction de l'axe z pour réaliser des mesures à différents endroits dans l'épaisseur injectée.

Les clichés de diffraction ou de diffusion sont capturés pour chaque degré de rotation par une caméra bidimensionnelle CCD de 1024 pixels x 1024 pixels, chaque pixel ayant une taille de 167 µm.

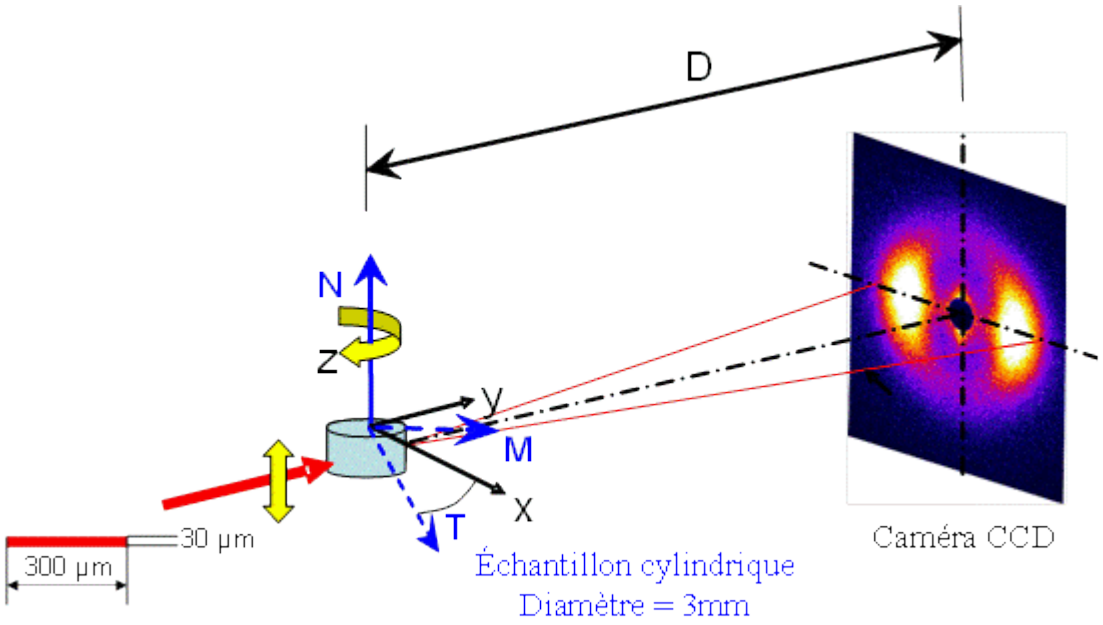


Figure 2.26 : Principe des mesures de SAXS et WAXS avec faisceau synchrotron.

Wang et Cakmak (2001) ont utilisé des échantillons qui avaient une géométrie parallélépipédique. Nous n'avons pas compris qu'elle en était la raison et nous avons préféré utiliser des échantillons cylindriques qui ne présentent pas de variation de longueur de parcours du faisceau lorsqu'ils tournent. Les échantillons cylindriques de 3 mm de diamètre ont tous été découpés avec un emporte-pièce à 5 mm du seuil d'injection.

La distance échantillon-caméra est fixée à 1555 mm pour les mesures de SAXS et à 555,5 mm pour les mesures de WAXS

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

5. *Analyse des clichés SAXS*

Les structures des polymères semi-cristallins sont composées par des lamelles cristallines disposées périodiquement et séparées par des couches de phase amorphe. Les épaisseurs des lamelles cristallines et les couches amorphes sont assez homogènes [Wunderlich, 1973 ; Bassett, 1981], on appelle *longue période* la distance qui sépare les lamelles cristallines ou les couches amorphes.

La technique SAXS permet de déterminer très simplement la longue période L_p, mais plus difficilement les épaisseurs des lamelles cristallines l_c et de la phase amorphe interlamellaire l_a. Le taux de cristallinité déterminé à partir de ces données L_p, l_a et l_c est appelé taux de cristallinité volumique linéaire ν_{CL}.

Dans un système lamellaire à deux phases régulièrement réparties, la moyenne de la longue période peut être estimée à partir de la valeur maximum de l'intensité observée dans la courbe de diffusion :

$$L_p = \frac{2\pi}{q_{\max}} \qquad \textbf{(2.4)}$$

où q_{max} est la valeur du vecteur diffusion correspondant à l'intensité maximum (Figure 2.27).

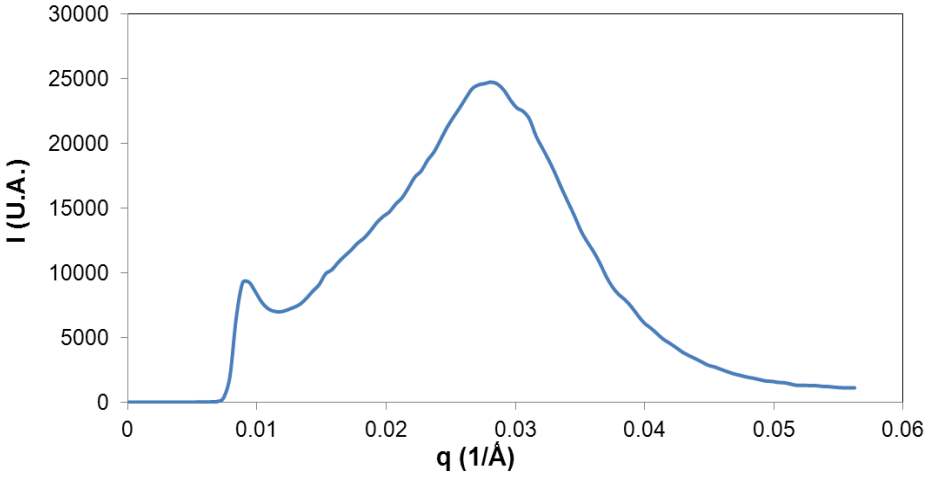


Figure 2.27 : Courbe de diffusion pour un PEhD : q_{max} = 0,0276 Å^{-1}.

La contribution à l'intensité des amas lamellaires de distance plus grande génère une diffusion plus intense aux petites valeurs de q. Cet effet, qui est lié uniquement à la géométrie de la diffusion, influe sur la position du maximum de l'intensité. Alors, pour affiner le calcul de L_p et par la suite celui des épaisseurs cristallines et amorphes, il est

préférable d'utiliser la correction de Lorentz [Cser, 2001] qui consiste à déterminer le maximum de l'intensité corrigée I_c. (Figure 2.28) qui vaut :

$$I_c(q) = I(q)q^2 \qquad \textbf{(2.5)}$$

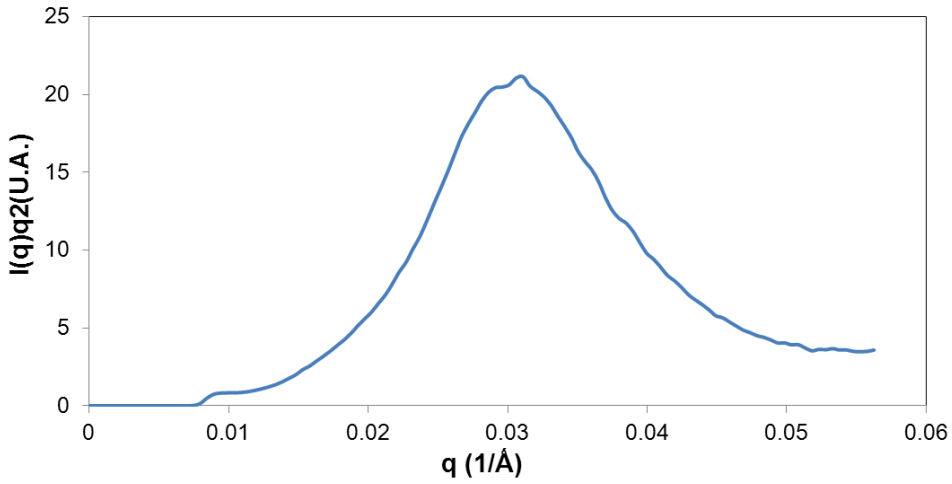


Figure 2.28 : Correction de Lorentz sur la courbe de diffusion du PEhD de la Figure2 : q_{max} = 0,0309 Å^{-1}.

Détermination des dimensions lamellaires et interlamellaires

L'épaisseur des lamelles cristallines peut être calculée indirectement par le produit de la longue période et du taux de cristallinité volumique ν déterminé par d'autres techniques comme la calorimétrie différentielle, la gravimétrie ou la diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) [Supaphol et Lin, 2001 ; Wu et al, 2005] :

$$l_c = L_p \nu \qquad \textbf{(2.6)}$$

Par déduction, on peut alors calculer l'épaisseur interlamellaire amorphe :

$$l_a = L_p - l_c \qquad \textbf{(2.7)}$$

Cependant, ce calcul rapide sous-estime généralement les épaisseurs des lamelles cristallines car la phase amorphe n'est pas uniquement localisée entre les lamelles cristallines, mais aussi autour des lamelles cristallines et dans les zones intersphérolitiques.

On peut calculer directement les épaisseurs lamellaires et interlamellaires à partir des courbes de diffusion [Vonk et Kortleve, 1967 ; Strobl et Schneider, 1980] en calculant la fonction de corrélation des empilements lamellaires désignée par $\gamma(r)$ qui est la transformée de Fourier du produit de l'intensité diffusée corrigée $I(q).q^2$.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

La fonction de corrélation unidimensionnelle normalisée est donnée par plusieurs auteurs [Vonk et Kortleve, 1967 ; Strobl et Schneider, 1980 ; Samon et al, 2001 ; Nam et al, 2002 ; Li et al, 2003] :

$$\gamma(r) = \frac{1}{Q}\int_0^\infty I(q)q^2\cos(qr)dq \qquad \textbf{(2.8)}$$

où r est la distance d'intercorrélation et *Q* est l'invariant de diffusion utilisé pour normaliser la transformée de façon à obtenir γ(0) = 1 [Ryan et al, 1997] :

$$Q = \int_0^\infty I(q)q^2dq \qquad \textbf{(2.9)}$$

La fonction d'autocorrélation d'un empilement parfait à pour forme celle présentée dans la figure 2.29., où L_p, L_1 et L_2 correspondent respectivement à la longue période et aux épaisseurs amorphes et cristallines et ν_{CL} au taux de cristallinité volumique linéaire.

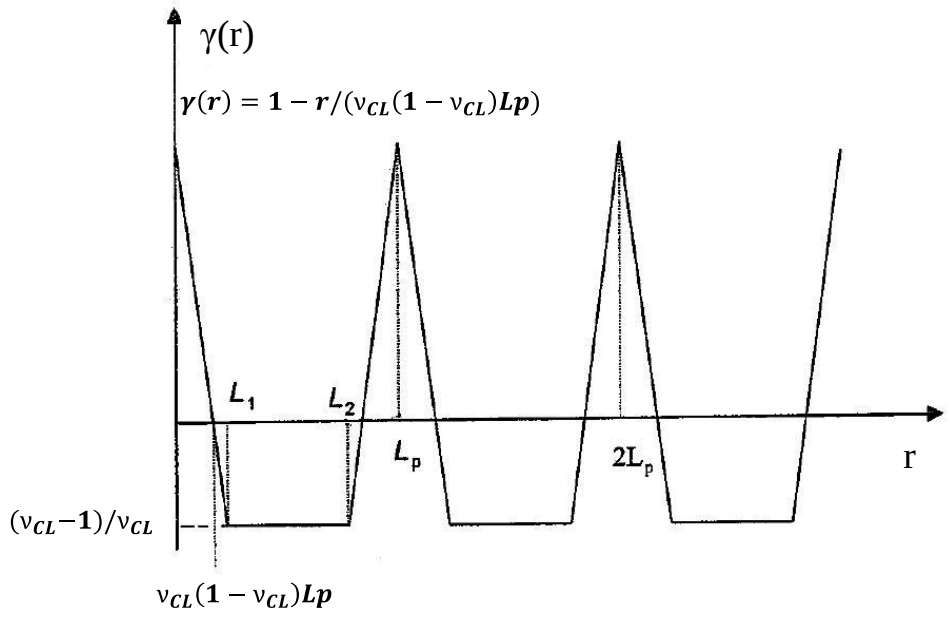


Figure 2.29 : Fonction d'autocorrélation monodimensionnelle d'une structure idéale [Etienne et David, 2002].

Pour calculer la fonction de corrélation expérimentale, il faut extrapoler la courbe expérimentale SAXS aux limites de $q = 0$ (aux petits q), et $q = \infty$ (aux grands q) ce qui est nécessaire mathématiquement [Cser, 2001].

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

L'extrapolation aux grandes valeurs de q a une grande influence sur le calcul de la fonction d'auto-corrélation. Cette extrapolation de l'intensité aux grandes valeurs de q (I_g) se fait avec une loi du type :

$$I_g(q) = \frac{B}{q^2} + \frac{C}{q^4} \qquad \textbf{(2.10)}$$

où B/q^2 correspond à l'intensité apportée par les zones de transition entre les zones cristallines et amorphes et doit être retranchée pour toutes les valeurs de q. C/q^4 représente la loi de Porod. Cette extrapolation se fait entre q_g, qui correspond à la limite de la mesure expérimentale du côté des grands angles, et q=∞.

Sachant que l'intensité apportée par les zones de transition B/q^2 a lieu quel que soit la valeur de q, alors l'extrapolation aux petits q peut se faire avec une loi du type :

$$I_p(q) = aq^{\phi} + \frac{B}{q^2} \qquad \textbf{(2.11)}$$

où a et ϕ sont des paramètres ajustables. Cette extrapolation se fait entre q = 0 et q_p, qui correspond à la limite de la mesure expérimentale du côté des petits angles. Un exemple de ces extrapolations est donné dans la figure 2.30.

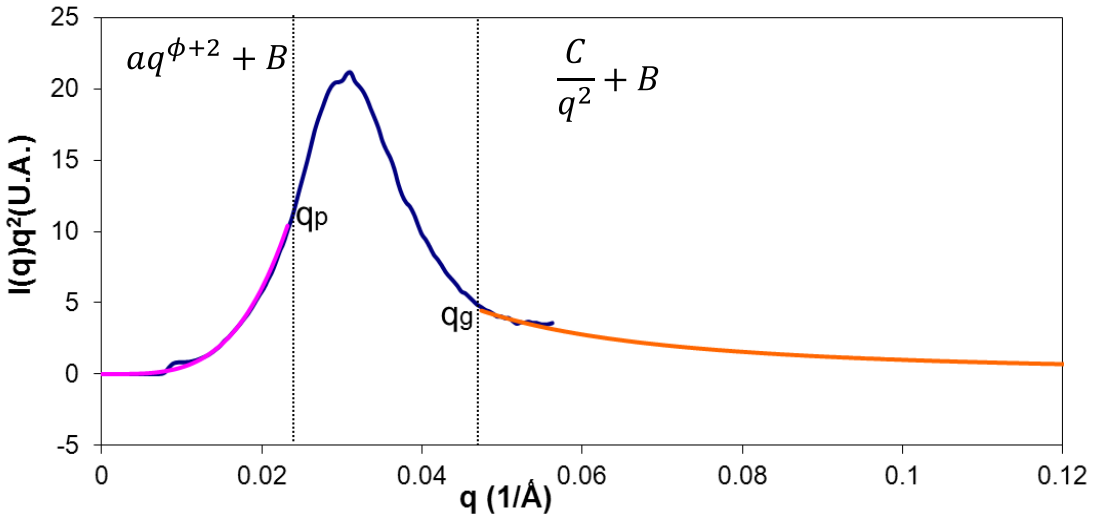


Figure 2.30 : Extrapolations aux petits et aux grands angles de la courbe de diffusion corrigée pour le calcul de la fonction d'autocorrélation.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

En faisant la correction de Lorentz sur ces extrapolations (équations 2.10 et 2.11) et en enlevant *B*, la fonction d'autocorrélation peut être calculée pour chaque section par :

$$\Gamma_1(r) = \int_0^{q_p} aq^{\phi} q^2 c\,\mathrm{os}(qr)dq \qquad \textbf{(2.12)}$$

$$\Gamma_2(r) = \int_{q_p}^{q_g} I\ \ q\ \ - B\ q^2 c\,\mathrm{os}(qr)dq \qquad \textbf{(2.13)}$$

$$\Gamma_3(r) = \int_{q_g}^{\infty} \frac{C}{q^2} c\,\mathrm{os}(qr)dq \qquad \textbf{(2.14)}$$

où Γ_1, Γ_2 etΓ_3 correspondent à la fonction d'auto-corrélation sans normalisation (sans être divisée par *Q*) pour les petits *q*, les *q* mesurés, et les grands *q* respectivement.

L'invariant pour chaque section se calcule avec les relations suivantes :

$$Q_1(r) = \int_0^{q_p} aq^{\phi} q^2 dq \qquad \textbf{(2.15)}$$

$$Q_2(r) = \int_{q_p}^{q_g} I\ \ q\ \ - B\ q^2 dq \qquad \textbf{(2.16)}$$

$$Q_3(r) = \int_{q_g}^{\infty} \frac{C}{q^2} dq \qquad \textbf{(2.17)}$$

Finalement, la fonction d'autocorrélation est donnée par :

$$\gamma(r) = \frac{\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3}{Q_1 + Q_2 + Q_3} \qquad \textbf{(2.18)}$$

La figure 2.31 montre la fonction d'autocorrélation d'un PEhd. Le premier maximum dans la courbe correspond à la longue période L_p.

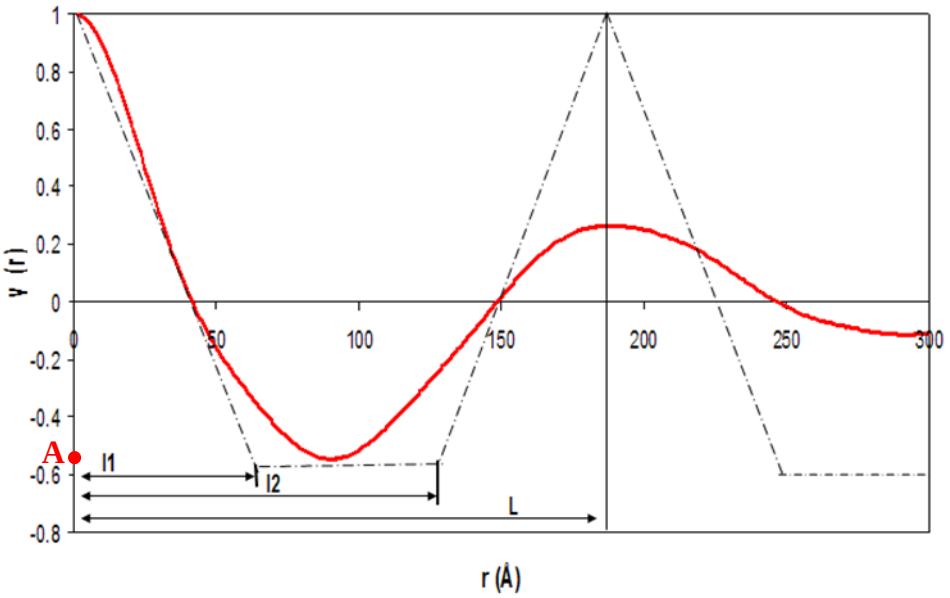


Figure 2.31 : Fonction d'autocorrélation monodimensionnelle de l'intensité diffusée du PEHD des Fig.2 et 3. Analogie avec une structure lamellaire idéale (courbe en pointillé).

En faisant l'analogie avec une structure idéale, les distances l_1 et l_2 de la figure sont liées aux épaisseurs cristalline l_c et de la zone amorphe intercristalline l_a. Mais il n'est pas possible de déterminer, uniquement avec cette seule technique, quelle épaisseur correspond à l'épaisseur cristalline ou amorphe. D'autres types de données (WAXS, TEM, DSC…) doivent être obtenus pour aider à l'affectation correcte des épaisseurs lamellaires [Vonk et Kortleve, 1967].

Par analogie avec un empilement théorique parfait, on peut donc calculer de plusieurs façons les épaisseurs lamellaires et interlamellaires ainsi que le taux de cristallinité volumique v_{cL} à partir de la fonction d'auto-corrélation [Stroble et Schneider, 1980 ; Santa Cruz et al, 1991 ; Etienne et David, 2002 ; Rabiej 2007] :

- *Méthode 1* : les distances l_1 et l_2 de la figure 2.31 sont liées aux épaisseurs de la zone amorphe intercristalline l_a et cristalline l_c.
- *Méthode 2* : en utilisant le minimum de la fonction d'auto-corrélation, *A*, on peut calculer v_{CL}:

$$A = \frac{\upsilon_{CL} - 1}{\upsilon_{CL}} \qquad \textbf{(2.19)}$$

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

Par la suite, les épaisseurs cristallines l_c et amorphes l_a sont calculées à partir des équations suivantes :

$$l_c = \upsilon_{CL} L_p \qquad \textbf{(2.20)}$$

$$l_a = (1-\upsilon_{CL}) L_p \qquad \textbf{(2.21)}$$

Ces 2 méthodes ont été appliquées sur la fonction d'autocorrélation de la Fig.5 avec A = -0,56 et B = 41. Les résultats sont joints dans le tableau 2.7.

Tableau 2.7 : Les différentes valeurs de v_{CL}, L_p, l_1 et l_2 obtenues par les2 méthodes

	ν_{CL}	L_p (Å)	l_1 (Å)	l_2 (Å)
Méthode 1	0,67	187	61	126
Méthode 2	0,64	187	67	120

Les deux méthodes donnent des épaisseurs lamellaires légèrement différentes, mais nous préférons la deuxième détermination qui nous semble plus physique, plus sûr et qui est plus largement utilisée [Ryan et al, 1997].

Après la détermination de ν_{CL}, le taux de cristallinité linéaire X_{CL} peut alors être calculé en utilisant le rapport de la masse volumique de l'état cristallin ρ_c et de celle de l'état semi-cristallin ρ :

$$X_{CL} = \frac{\rho_c}{\rho} \upsilon_{CL} \qquad \textbf{(2.22)}$$

6. Détermination de la texture et des orientations cristallines

Les mesures WAXS et SAXS réalisées sur la ligne SWING du synchrotron Soleil ont permis de déterminer la texture, les orientations moléculaires et celles des lamelles. Pour cela, une procédure de traitement des images décrite dans la figure 2.32, a été mise en place.

À partir des clichés de diffraction ou de diffusion, les sphères du réseau réciproque ont été construites afin de :

- Générer les figures de pôle à partir des projections stéréographiques

- Calculer les fonctions d'orientation après le passage des angles sphériques aux angles d'Euler.

Le détail de chaque étape sera développé par la suite.

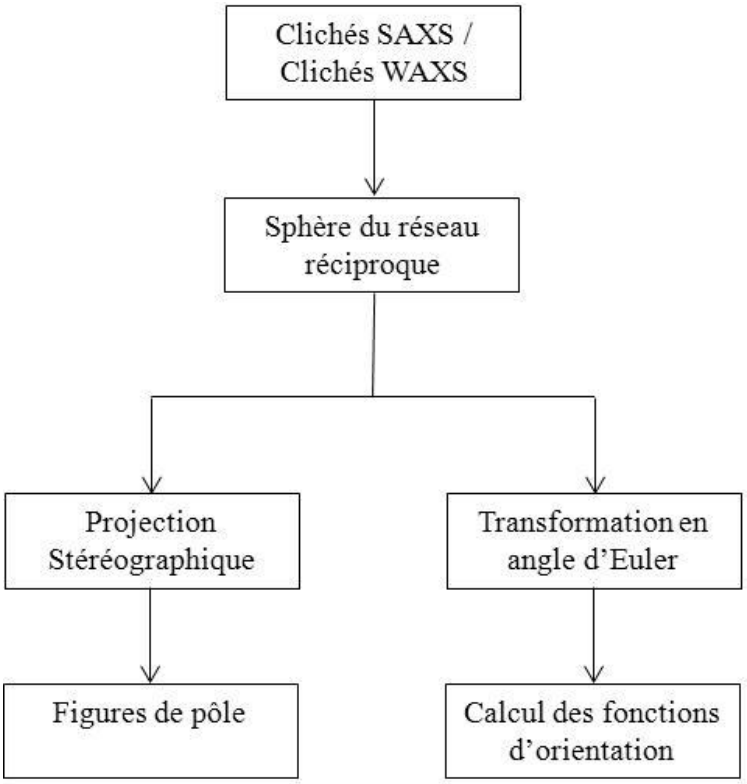


Figure 2.32 : Procédure de traitement pour la génération des figures de pôle et pour le calcul des fonctions d'orientation.

Les images obtenues ont été traitées et regroupées par Fit2D pour générer finalement les figures de pôle à l'aide d'un programme écrit sous MATLAB.

6.1. Figures de pôle d'un plan de diffraction.

Construction de la sphère du réseau réciproque WAXS

Seuls les quarts des clichés WAXS (Figure 2.33-a) ont pu être obtenus car la distance entre l'échantillon et le détecteur n'a pas pu être inférieure à 555,5 mm. Cependant, pour construire les clichés complets (Figure 2.33-d) on a eu recours à deux symétries :

- Une symétrie par rapport au centre du cliché (Figure 2.33-b) qui existe naturellement dans les clichés de diffusion ou de diffraction

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

- La deuxième en supposant que la microstructure induite par le procédé est symétrique par rapport à l'axe d'injection M (Figure 2.33-c). Cette deuxième hypothèse est logique et compréhensible, mais la variabilité naturelle de l'écoulement et les dispersions de positionnement de l'échantillon vont induire des imprécisions sur le cliché extrapolé.

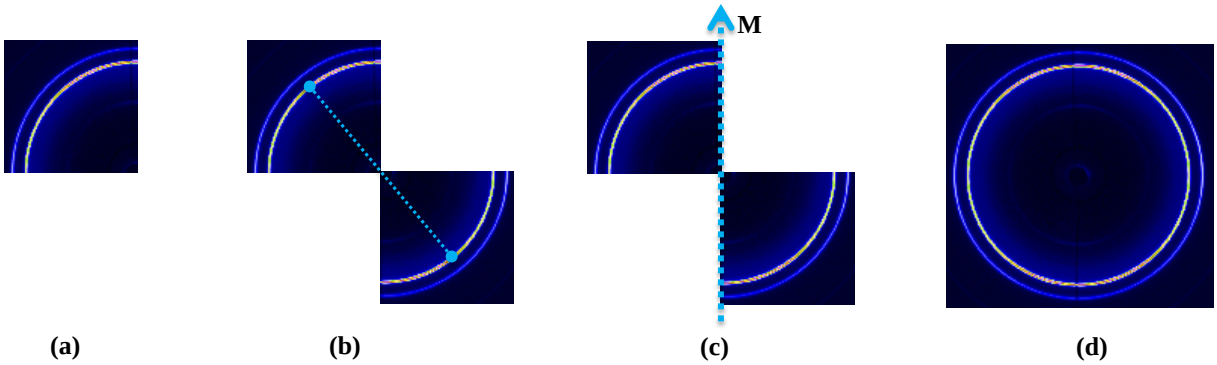


Figure 2.33 : Construction des clichés WAXS.

À partir des clichés WAXS complets obtenus de la rotation de l'échantillon autour de son axe N de $\gamma = 0°$ à 180° avec un pas de 1°, les intensités azimutales diffractées et récupérées sont caractérisées en analysant le signal obtenu dans l'espace réciproque. La technique de construction de la sphère du réseau réciproque en WAXS pour un plan hkl particulier a été développée par [Wang et Cakmak, 2001]. Un point de cette sphère donne l'intensité diffractée ou diffusée pour les plans dont la normale passe par le point de la sphère considérée et le centre. Ainsi, en faisant tourner l'échantillon, on peut créer la distribution spatiale des pôles hkl dans la sphère du réseau réciproque (Figure 2.34).

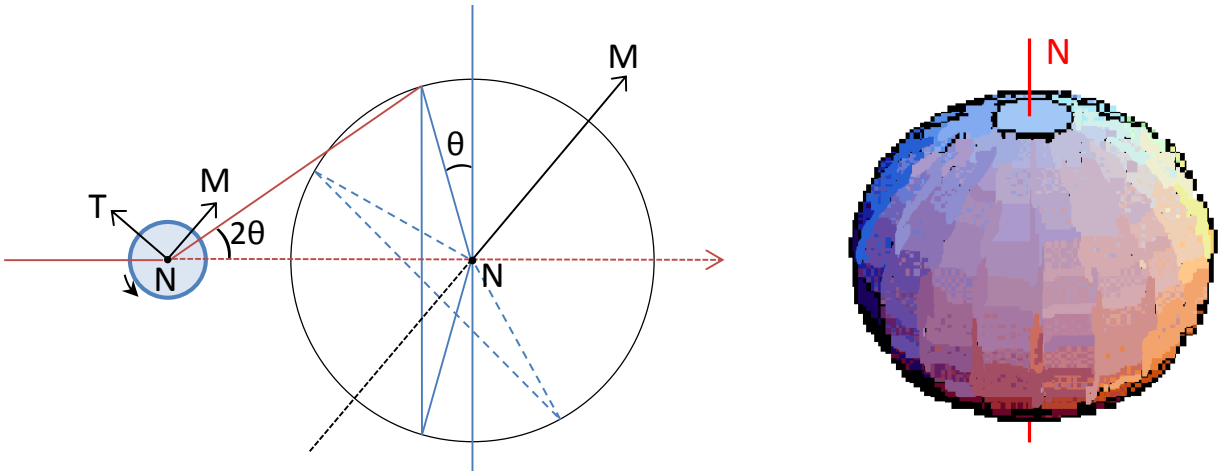


Figure 2.34 : Construction de la sphère du réseau réciproque en WAXS pour les différentes rotations de l'échantillon.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

En WAXS, la sphère obtenue présente des zones mortes où les intensités ont été obtenues par des interpolations.

Correction d'absorption à la surface de l'échantillon

Les corrections du parcours du faisceau pour la géométrie cylindrique ainsi que celles pour le parcours le plus long sont négligeables [Mendoza, 2005]. Par contre des corrections sont nécessaires dans le cas d'une mesure près de la surface de l'échantillon.

Lorsque les rayons X passent à travers la peau de l'échantillon, les faisceaux diffractés $I_{2\theta}$ et $I'_{2\theta}$ voyagent à travers des chemins différents comme le montre la figure 2.35. Le trajet suivi par $I_{2\theta}$ est plus court que celui de $I'_{2\theta}$, par conséquent une intensité de diffraction plus élevée est observée dans la partie supérieure des clichés WAXS en raison de la plus faible absorption du faisceau par le polymère.

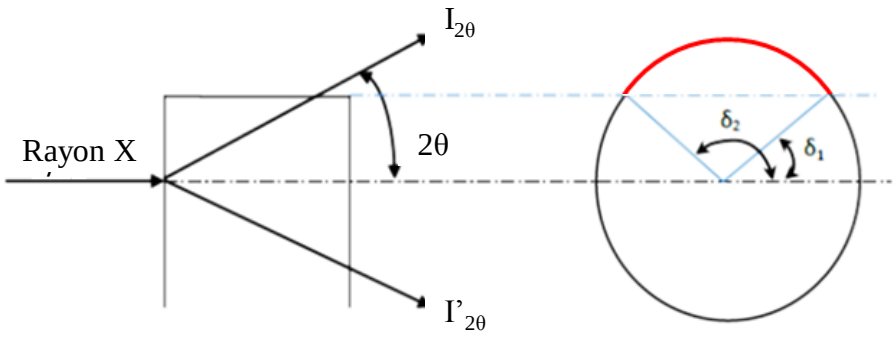


Figure 2.35 : Diffraction des rayons X à proximité de la surface de l'échantillon.

Pour compenser la différence d'absorption, la correction doit être effectuée sur tous les clichés obtenus près de la surface. Cette correction doit être appliquée pour les points situés entre les deux angles azimutaux δ1 et δ2.

Le calcul du coefficient correcteur a été détaillé dans la thèse de Mendoza (2005) et l'expression finale obtenue est la suivante:

$$\frac{I_{0^\circ}}{I_{d_1}} = \frac{2R\mu\exp(-\mu 2R)}{\exp\left(\frac{-\mu d_1}{\sin(2\theta)}\right)\left[1-\exp\left(-\mu x_L\right)\right] + \frac{\exp\left(-\mu 2R\sec(2\theta)\right)}{(1-\sec(2\theta))}\left[\exp\left(-\mu x_L(1-\sec(2\theta)\right) - \exp\left(-\mu 2R(1-\sec(2\theta)\right)\right]} \qquad \textbf{(2.23)}$$

Avec I_{0° l'intensité diffractée à $2\theta = 0°$, I_{d1} l'intensité diffractée à une distance d_1 entre la surface de l'échantillon et l'axe du faisceau, R le rayon de l'échantillon, μ le coefficient d'absorption linéaire du matériau et X_L la distance limite de la diffraction.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

Construction des figures de pôle

Une figure de pôle permet de mettre en évidence l'anisotropie de répartition des orientations cristallographiques dans un matériau. Elle est la projection stéréographique de la sphère du réseau réciproque dans les plans *xy* (plan MT de l'échantillon) et *xz* (plan NT de l'échantillon).

La projection stéréographique est la projection des points de la surface de la sphère à son plan équatorial. La position d'un point *P* dans la figure de pôle sera *P'*, et correspond à l'intersection de la ligne qui va du pôle sud jusqu'au point *P* avec le plan de projection (Figure 2.36).

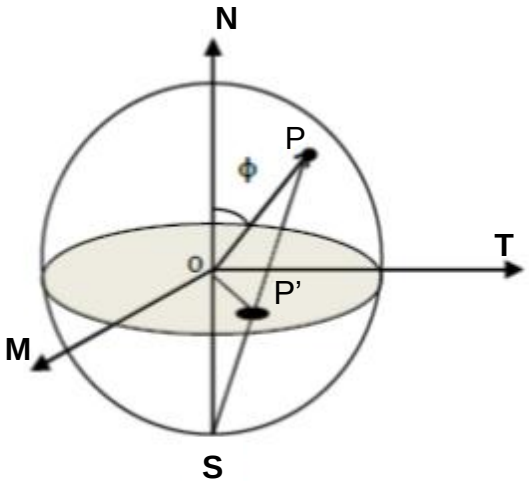


Figure 2.36 : Projection stéréographique pour la construction des figures de pôle.

La figure 2.37 présente un exemple de la projection stéréographique d'une sphère dans le plan MT.

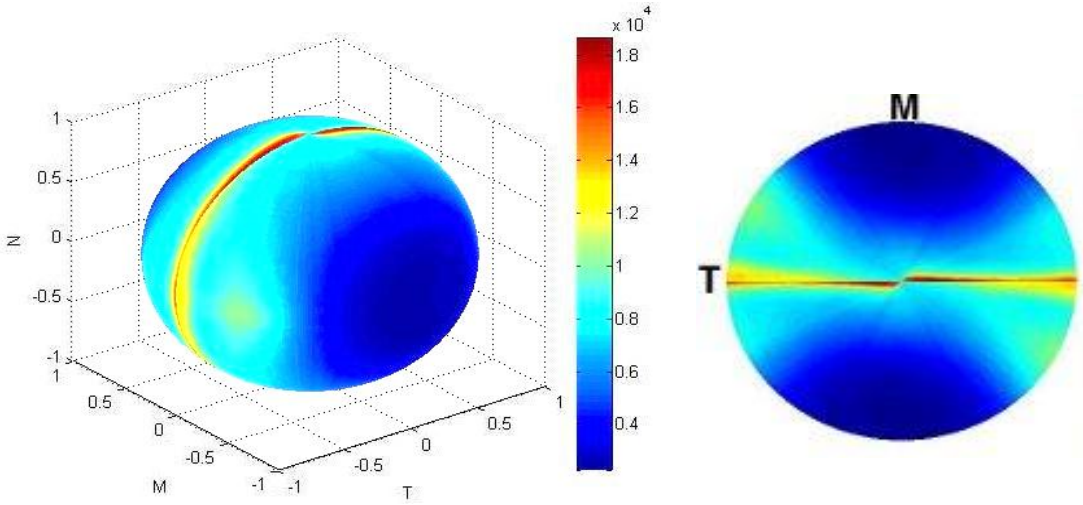


Figure 2.37. Sphère du réseau réciproque en WAXS pour un échantillon de PEhd d'épaisseur de 0.5mm (a) avec la figure de pôle correspondante (b).

Le décalage de la répartition d'intensité quant aux axes référentiels M et T (Figure 2.37 (b)) est dû, comme expliqué ci-dessus, à la symétrie effectuée par rapport à l'axe d'injection (Figure 2.33) sachant que l'écoulement est irrégulier et le positionnement de l'échantillon est parfois un peu écarté.

6.2. Figures de pôle de la normale aux plans des lamelles

Construction de la sphère du réseau réciproque SAXS

La sphère du réseau réciproque construite à partir des clichés de diffusion, présente l'intensité diffusée par la normale aux plans des lamelles et montre donc indirectement leur orientation générale.

La construction de cette sphère en SAXS est finalement plus simple que celle en WAXS car nous avons négligé l'angle de diffusion. Les intensités azimutales extraites à partir des clichés SAXS pour chaque degré de rotation de l'échantillon autour de son axe N sont directement placées sur la sphère (Figure 2.38).

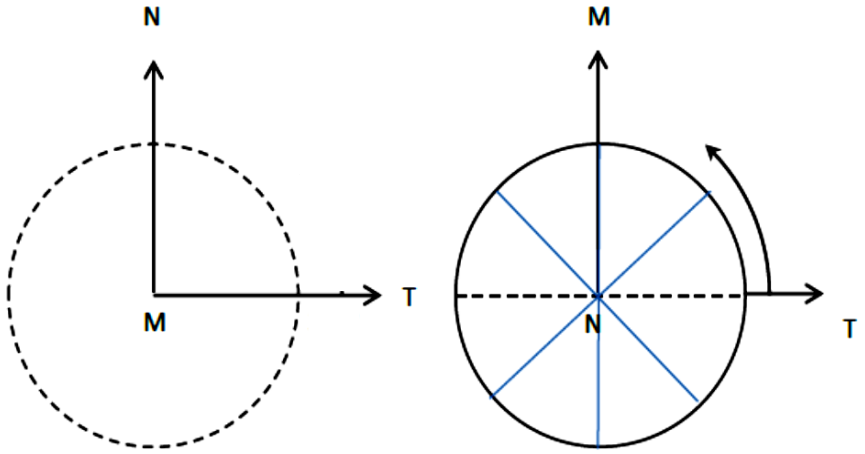


Figure 2.38 : Construction de la sphère du réseau réciproque en SAXS pour les différentes rotations de l'échantillon.

Les figures de pôle de la normale aux plans des lamelles sont obtenues par des projections stéréographiques.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

6.3. Détermination des fonctions d'orientation des entités considérées.

Les figures de pôle ou la répartition d'intensité sur la sphère du réseau réciproque permet de déterminer qualitativement la texture ou les orientations des éléments observés : les normales aux plans cristallins en WAXS et aux lamelles cristallines en SAXS. Il est également possible de définir quantitativement les orientations de ces éléments.

Leonhard Euler a introduit les trois angles d'Euler (θ, β, ψ) qui définissent l'orientation d'un élément par rapport à un référentiel. Les trois directions orthogonales DM (direction machine), DT (direction transverse) et DN (direction normale) définissent ici ce référentiel. (Figure 2.39)

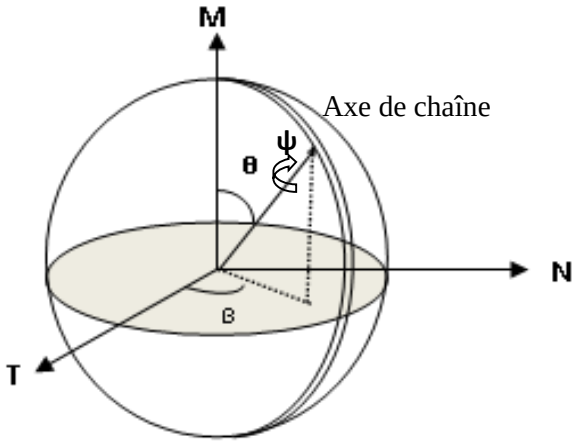


Figure 2.39 : Définition de l'orientation d'un maillon de la chaîne d'une macromolécule.

Dans le cas d'une orientation uniaxiale suivant l'axe M, l'orientation est indépendante des angles β et ψ et peut être simplement caractérisé par la fonction d'orientation d'Hermans :

$$f = \frac{3 < \cos^2 \theta > -1}{2} \qquad \textbf{(2.24)}$$

où $<cos^2\theta>$ est la moyenne des cosinus carrés de θ.

La fonction d'Hermans prend des valeurs maximales qui valent 1 si toutes les entités sont orientées dans la direction de référence, -0,5 si les entités sont orientées perpendiculairement à la direction de référence et 0 dans le cas d'une orientation isotrope. Ce calcul peut être effectué par intégration de l'intensité sur un méridien :

$$< \cos^2\theta >= \frac{\int_0^{\pi/2} \cos^2\theta \sin\theta d\theta}{\int_0^{\pi/2} \sin\theta d\theta} \qquad \textbf{(2.25)}$$

Dans le cas de l'orientation d'une entité de révolution (ne dépendant pas de l'angle Ψ) qui n'est pas uniaxiale, la fonction d'Hermans peut être calculée en intégrant les variations de l'intensité selon θ et β :

$$< \cos^2\theta >= \frac{\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi/2} \cos^2\theta \sin\theta \, d\theta \, d\beta}{\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi/2} \sin\theta \, d\theta \, d\beta} \qquad \textbf{(2.26)}$$

Notons néanmoins que la seule donnée de la fonction d'Hermans n'est pas suffisante pour avoir une connaissance exacte de la distribution d'orientation, même dans le cas d'une distribution uniaxiale autour de la direction de référence puisque plusieurs répartitions d'orientation peuvent donner la même valeur de *f*, mais elles permettent de pouvoir comparer quantitativement les effets des conditions de procédés.

Passage aux coordonnés d'Euler de la sphère du réseau réciproque

Le passage a été effectué en deux étapes :

1- Transformation des coordonnées sphériques en coordonnées cartésiennes par les équations suivantes :

$$x = \cos\varphi \cos\gamma \qquad \textbf{(2.27)}$$

$$y = \cos\varphi \sin\gamma \qquad \textbf{(2.28)}$$

$$z = \sin\varphi \qquad \textbf{(2.29)}$$

2- Détermination pour chaque point défini par ses coordonnées (x,y,z) des coordonnées d'Euler

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

Les angles d'Euler β et θ sont calculées pour chaque valeur de γ et φ, et les angles obtenus sont arrondis à la valeur la plus proche le long de la longitude :

$$\beta = \arctan\left[\frac{\cos\gamma}{\tan\varphi}\right] \qquad \textbf{(2.30)}$$

$$\theta = \arccos\ \cos\varphi\sin\gamma \qquad \textbf{(2.31)}$$

Puis l'intensité est définie comme une fonction des valeurs calculées de β et θ avec :

$$I\ \beta,\theta\ = I\ \gamma,\varphi \qquad \textbf{(2.32)}$$

Comme les valeurs calculées de β et θ sont arrondies à la valeur la plus proche, on s'attend à ce que certaines des valeurs soient manquantes après la transformation.

Pour déterminer les valeurs de l'intensité pour des valeurs données de β et θ dont on a besoin pour calculer les intégrales donnant accès au fonction d'orientation, un algorithme a été développé et programmé sous MATLAB pour interpoler et estimer les valeurs de ces points (figure 2.40).

6.3.1. Normales aux plans cristallins

Après le passage des coordonnés sphérique en coordonnés d'Euler, on peut calculer les fonctions d'orientation des normales aux plans cristallins par les fonctions d'orientation scalaires suivantes :

$$f_{hkl,J} = \frac{3 < \cos^2\theta_{hkl,J} > -1}{2} \qquad \textbf{(2.33)}$$

où $< \cos^2\phi_{hkl,J} >$ sont les moyennes des cosinus carrés de l'angle entre la normale à un plan donné et les différents axes de référence de l'échantillon J= *M, T ou N* ; Ces moyennes de cosinus carré peuvent être calculées par les expressions suivantes [Ward et Coates, 2000] :

$$< \cos^2\theta_{hkl,M} >= \frac{\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi/2} I(\theta,\beta)\cos^2\theta\sin\theta\ d\theta\ d\beta}{\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi/2} I(\theta,\beta)\sin\theta\ d\theta\ d\beta} \qquad \textbf{(2.34)}$$

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

$$< \cos^2 \theta_{hkl,T} >= \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} I(\theta,\beta) \sin^3 \theta \cos^2 \beta d\theta \, d\beta}{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} I(\theta,\beta) \sin\theta \, d\theta \, d\beta} \qquad \textbf{(2.35)}$$

$$< \cos^2 \theta_{hkl,N} >= \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} I(\theta,\beta) \sin^3 \theta \sin^2 \beta d\theta \, d\beta}{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} I(\theta,\beta) \sin\theta \, d\theta \, d\beta} \qquad \textbf{(2.36)}$$

avec $I(\theta,\beta)$ valant l'intensité diffractée pour les plans dont les normales sont à une colatitude θ (angle entre la normale au plan *hkl* et l'axe de référence de l'échantillon *J = M, T* ou *N*) et à une longitude β (angle azimutal de la normale autour de l'axe de référence *J*).

6.3.2. Normales aux axes cristallographiques

Si on connaît les $<cos^2\phi_{hkl,J}>$ pour les différents axes cristallographiques *a*, *b* et *c* (plans *h00*, *0l0* et *00k* respectivement), les fonctions d'orientation d'Hermans des directions cristallographiques peuvent être calculées d'après l'équation 2.36.

Cas du PEhd

D'après les mesures qualitatives effectuées sur les échantillons de PEhd (Tableau 2.5), on a remarqué qu'il n'y a pas de plans avec des diffractions fortes qui soient perpendiculaires à l'axe cristallographique *c (00l)* qui représente l'axe des chaînes. Or pour calculer l'intensité diffractée d'un plan *00l* dans une direction *J*, on peut utiliser le traitement de Wilchinsky [Wilchinsky, 1959] pour calculer la moyenne des cosinus carrés de l'angle entre la direction des chaînes et la direction *J*, $<cos^2\phi_{c,J}>$, à partir de moyenne des cosinus carrés de l'angle des plans *110* et *200* :

$$< \cos^2 \theta_{c,J} >= 1 - 1.444 < \cos^2 \theta_{110,J} > - 0.555 < \cos^2 \theta_{200,J} > \qquad \textbf{(2.37)}$$

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

et les propriétés de la maille orthorhombique :

$$< \cos^2 \theta_{b,J} >= 1 - < \cos^2 \theta_{200,J} > - < \cos^2 \theta_{c,J} > \qquad \textbf{(2.38)}$$

$$< \cos^2 \theta_{a,J} > + < \cos^2 \theta_{b,J} > + < \cos^2 \theta_{c,J} >= 1 \qquad \textbf{(2.39)}$$

Cas du PA12

Le spectre de diffraction pour ce polymère pour un faisceau de rayonnement *CuKα* donne comme résultat les diffractions consignées dans le tableau 2.6. Les plans à suivre pour la détermination de l'orientation moléculaire sont alors les plans *020 et 001* qui permettent de déterminer directement les orientations des axes cristallographiques b et c sans avoir recours au traitement de Wilchinsky.

6.3.3. Normales aux plans des lamelles.

Les fonctions d'orientation des normales aux plans des lamelles, obtenues à partir des mesures SAXS, sont calculées directement d'après les moyennes des cosinus carrés selon les trois directions de référence M, T et N. Les expressions de calcul de ces moyennes et des fonctions d'orientation correspondantes, sont présentées dans les équations suivantes :

$$< \cos^2 \theta_M >= \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} I(\theta,\beta) \cos^2 \theta \sin\theta \, d\theta \, d\beta}{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} I(\theta,\beta) \sin\theta \, d\theta \, d\beta} \qquad \textbf{(2.40)}$$

$$< \cos^2 \theta_T >= \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} I(\theta,\beta) \sin^3 \theta \cos^2 \beta d\theta \, d\beta}{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} I(\theta,\beta) \sin\theta \, d\theta \, d\beta} \qquad \textbf{(2.41)}$$

$$< \cos^2 \theta_N >= \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} I(\theta,\beta) \sin^3 \theta \sin^2 \beta d\theta \, d\beta}{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} I(\theta,\beta) \sin\theta \, d\theta \, d\beta} \qquad \textbf{(2.42)}$$

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

Chapitre 3. Détermination des microstructures induites dans le PEhd et dans le PA12

1. **Morphologies induites dans les échantillons de PEhd injecté et microinjectés** 77
   1.1. Microscopie optique 77
   1.2. Détermination de la texture et des orientations moléculaires 80
      1.2.1. Plaque de 1 mm d'épaisseur 80
      1.2.2. Plaque de 0,5 mm d'épaisseur 86
      1.2.3. Plaque de 0,3 mm d'épaisseur 92
      1.2.4. Plaque de 0,2 mm d'épaisseur 96
   1.3. Analyse des dimensions lamellaires 100
   1.4. Influence des paramètres d'injection sur la morphologie et sur l'orientation 105
      1.4.1. Influence de l'épaisseur 105
      1.4.2. Morphologies dans la peau 106
      1.4.3. Influence de la température du moule 107
      1.4.4. Influence de la vitesse d'injection 109
   1.5. Influence de la longueur d'écoulement 111
   1.6. Microinjection de PEHd : récapitulatif 112

2. **Morphologies induites dans les échantillons de PA12 microinjectés** 113
   2.1. Microscope optique 114
   2.2. Détermination de la texture et des orientations moléculaires 115
      2.2.1. Plaque de 0,5 mm d'épaisseur 115
      2.2.2. Plaque de 0,3 mm d'épaisseur 119
      2.2.3. Plaque de 0,2 mm d'épaisseur 122
   2.3. Analyse des dimensions lamellaires 125
   2.4. Influence de l'épaisseur 125
   2.5. Microinjection de PA12 : récapitulatif 126

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

1. Morphologies induites dans les échantillons de PEhd injecté et microinjectés

Pour mieux comprendre l'influence du procédé de microinjection sur les propriétés des pièces, nous avons analysé la morphologie cristalline induite par des mesures WAXS et SAXS (voir chapitre 2 paragraphe 4). Ainsi, on a pu suivre les variations de la microstructure et des orientations moléculaires dans l'épaisseur des plaques en allant de la peau vers le cœur.

Les échantillons cylindriques étudiés ont généralement été découpés à l'aide d'un emporte-pièce à 5 mm du seuil d'injection où nous avons pu observer lors d'injections incomplètes un écoulement uniforme, avec un front de matière parallèle au seuil d'injection en nappe.

Les morphologies cristallines induites ont été déterminées à partir :

- des micrographies prises en microscopie optique en lumière polarisée,
- des figures de pôle WAXS des plans 110 et 200 et des fonctions d'orientation d'Hermans des trois axes cristallographiques,
- des figures de pôle SAXS et des fonctions d'orientation des normales aux lamelles cristallines.

L'influence du temps d'injection (vitesse d'injection), de l'épaisseur injectée ainsi que de la température du moule seront présentés.

1.1. Microscopie optique

Les différences entre les microstructures obtenues en injection classique et en microinjection sont révélées d'une manière évidente par microscopie optique :

- en injection classique autrement dit pour des épaisseurs de pièces supérieures à 1 mm, la morphologie cœur-peau est composée de quatre couches,
- en microinjection (micropièces), la morphologie est différente, elle ne comporte que deux couches visibles.

Ces différences sont illustrées par la figure 3.1 qui compare les micrographies obtenues en microscopie optique en lumière polarisée de la moitié de l'épaisseur du PEhd injecté et microinjecté.

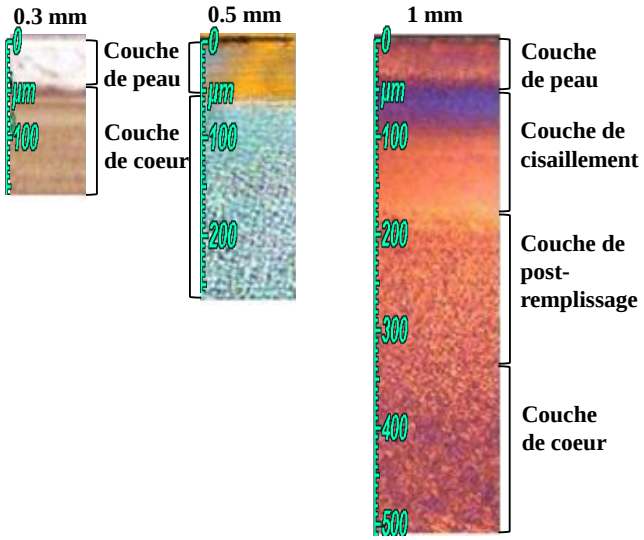


Figure 3.1 : Micrographies prises en lumière polarisée des demi-épaisseurs de PEhd injectées (0,3, 0,5 et 1 mm)

On note sur la figure 3.1 que quelle que soit l'épaisseur des plaques :

- la taille des entités cristallines augmente de la surface au cœur conformément aux résultats obtenus par plusieurs auteurs [Schrauwen et al, 2002 ; Schrauwen et al, 2004 ; Mendoza, 2005],
- l'épaisseur de la couche de peau ne semble pas variée et possède une épaisseur d'environ 50 µm.

Dans le cas des macropièces d'épaisseur de 1 mm, on peut distinguer :

- quatre couches (une couche de peau, une couche de cisaillement solidifiée pendant le remplissage, une couche de post-remplissage solidifiée pendant la phase de maintien en pression et une couche de cœur solidifiée après le figeage du seuil ou l'obturation des buses),
- la couche de cisaillement qui est solidifiée pendant le remplissage est relativement transparente, comme la couche de peau des pièces microinjectées.

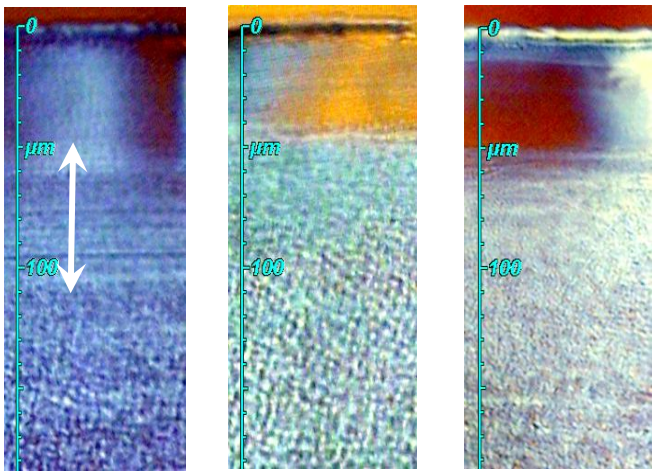
Dans le cas des micropièces d'épaisseur de 0,5 et de 0,3 mm, on observe :

- uniquement deux couches (couches de peau et de cœur), ce qui a déjà été observé par plusieurs chercheurs [Ito et al, 2005 ; Giboz et al, 2011],
- la couche de peau des micropièces présente une plus grande transparence que celle des macropièces.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

La formation des couches transparentes est due aux conditions opératoires qui pourraient laisser croire à la formation d'une couche amorphe, mais elle est plus vraisemblablement due à la formation d'entités cristallines de taille inférieure à la longueur d'onde de la lumière visible, donc incapable de diffracter cette dernière [Mendoza, 2005].

Nous avons également réalisé des micrographies prises en lumière polarisée des plaques de PEhd d'épaisseur de 0,5 mm injectées à différentes vitesses d'injection (Figure 3.2). Nous remarquons que l'épaisseur de la couche de peau est toujours de 50 µm quelle que soit la vitesse d'injection et quelle que soit l'épaisseur.



87,5 mm/s 0,2 s | 175 mm/s 0,1 s | 350 mm/s 0,05 s

Figure 3.2 : Micrographies prises en lumière polarisée de la demi-épaisseur des plaques de PEhd d'épaisseur de 0,5 mm microinjectées à différentes vitesses (mm/s) et temps (s) d'injection.

Cette épaisseur constante de la couche de peau est apparemment due au contact entre le moule considéré comme froid avec le polymère chaud. Elle correspond donc vraisemblablement à l'épaisseur de matière qui est quasi-instantanément solidifiée lors du contact.

Sur la micrographie de la figure 3.2 pour un temps d'injection de 0,2 s, on aperçoit la couche de cisaillement, solidifiée pendant le remplissage sur une épaisseur d'environ 50 µm. Si on suppose que la résistance de contact est nulle, on peut estimer que l'épaisseur solidifiée au bout de 0,2 s vaut 140 µm selon la relation suivante :

$$t = \frac{e^2}{a} \qquad (3.1)$$

où a est la diffusivité (environ 10^{-7} mm/s pour le PE). Cette valeur d'épaisseur solidifiée est cohérente et dans l'ordre de grandeur de celle observée.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

En revanche, la couche de cisaillement n'est pas visible pour des temps d'injection 2 et 4 fois plus petits, sans doute parce qu'elle devient alors trop petite. La couche de peau jouant en quelque sorte le rôle d'une couche isolante avec une variation de l'épaisseur solidifiée pendant le remplissage variant typiquement selon la racine carrée de l'épaisseur. Pratiquement, la cristallisation commence dans la couche de cœur une fois la cavité du moule remplie, ce qui semble expliquer pour nos expérimentations le fait de n'avoir que deux couches visibles en microinjection.

1.2. Détermination de la texture et des orientations moléculaires

La détermination de la morphologie cristalline et de l'orientation des lamelles induites par le procédé d'injection et de microinjection a été réalisée sur des échantillons d'épaisseur de 1, 0,5 ; 0,3 et 0,2 mm, injectés à différentes vitesses d'injection et à différentes températures de moule. Pour chaque échantillon, on présente les figures de pôle SAXS et WAXS à différentes positions dans l'épaisseur ainsi que les fonctions d'orientation correspondantes.

Les figures de pôle SAXS présentent la répartition d'orientation dans l'espace des *normales* aux plans des lamelles cristallines. Les fonctions d'orientation de ces normales selon les directions M, T ou N, notées par $f_{SAXS}M$, $f_{SAXS}T$ et $f_{SAXS}N$ ont pu être calculées selon les relations définies dans le chapitre 2 (équations 2.43 ; 2.44 et 2.45). Les figures de pôle WAXS montrent qualitativement les orientations des normales aux plans cristallographiques. Les fonctions d'orientation des axes cristallographiques selon une direction donnée (Machine, Transverse, Normale) sont ensuite déterminées selon les relations décrites dans le chapitre 2 (équations 2.40 ; 2.41 et 2.42), avec *fc* pour la direction des chaînes et *fb* pour la direction de croissance des lamelles.

1.2.1. Plaque de 1 mm d'épaisseur

L'analyse détaillée des microstructures obtenues dans les plaques de 1 mm d'épaisseur, a été réalisée pour les conditions de procédé suivantes : une température de moule de 40°C et un temps d'injection de 1,6 s.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

Les figures de pôle SAXS et les fonctions d'orientation des normales aux lamelles (Figure 3.3) permettent de bien mettre en évidence des différences très nettes entre les différentes couches. Elles montrent que les lamelles sont perpendiculaires à la direction d'injection (direction Machine) de la peau jusqu'au début de la couche de post-remplissage avec un maximum d'orientation dans la couche solidifiée pendant le remplissage. En revanche, à cœur, les lamelles se retrouvent très peu orientées, légèrement dans le plan de l'écoulement.

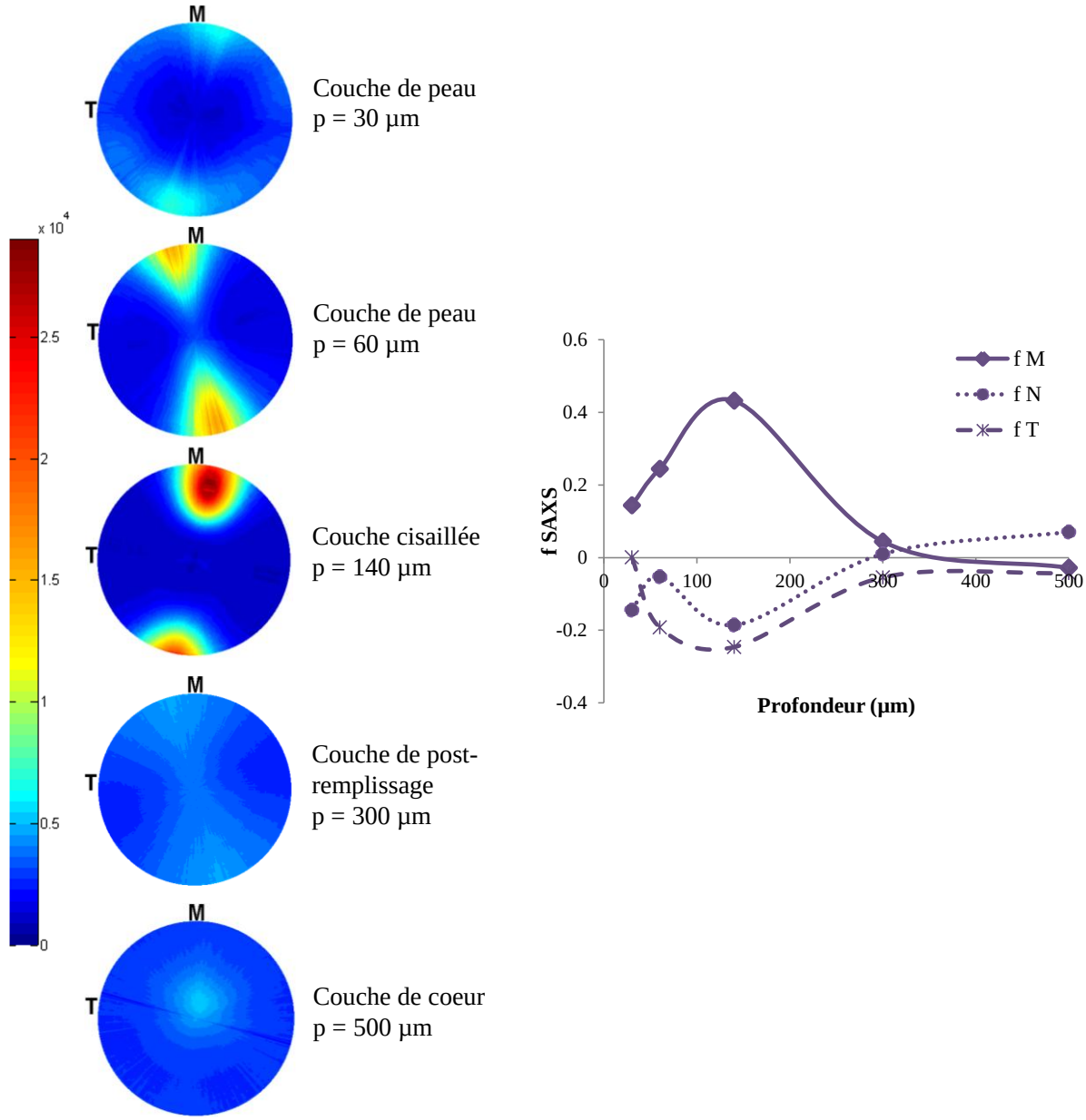


Figure 3.3 : Figures de pôle SAXS à différentes profondeurs d'une plaque de 1mm d'épaisseur injectée en PEhd et fonctions d'orientation de la normale aux lamelles. Temps d'injection = 1,6 s, Température du moule = 40°C.

La figure 3.4 présente les figures de pôle WAXS des plans 110 et 200 qui ont servi dans le calcul des fonctions d'orientation des axes cristallographiques dans les trois directions de référence (M, T, et N) (Figures 3.5 et 3.6). Nous détaillons dans le texte qui suit l'analyse couche par couche des morphologies et des orientations.

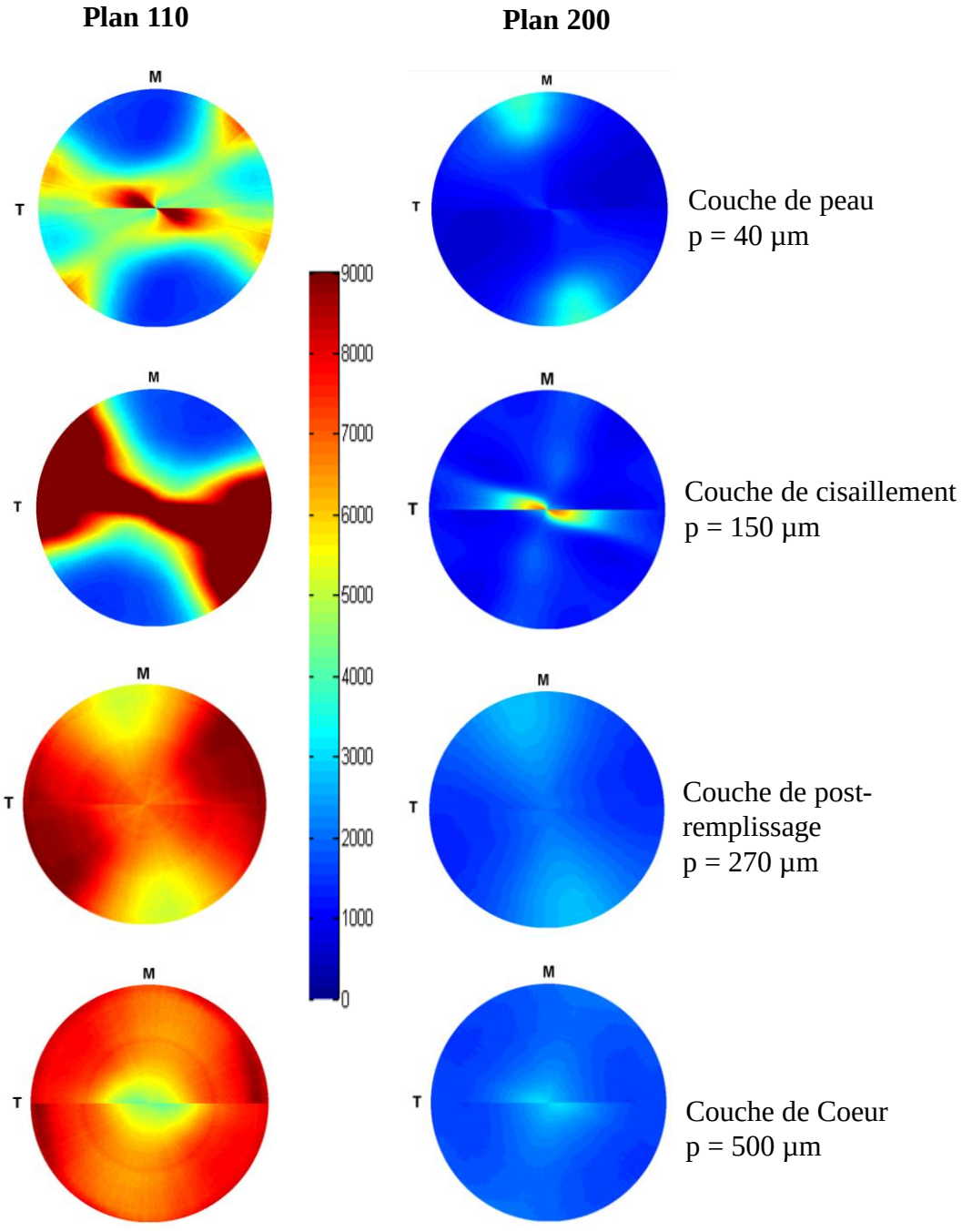


Figure 3.4 : Figures de pôle par WAXS avec faisceau synchrotron à différentes profondeurs d'une plaque de 1mm d'épaisseur injectée en PEhd. Temps d'injection = 1,6 s, Température du moule=40°C.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

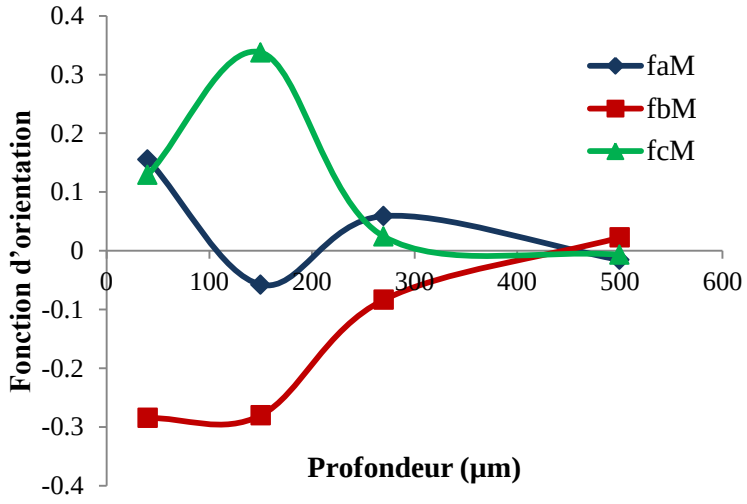


Figure 3.5 : Fonctions d'orientation des différents axes cristallographiques dans la direction de l'écoulement M à travers l'épaisseur d'une plaque de 1mm d'épaisseur injectée en PEhd. Temps d'injection = 1,6 s. Température du moule = 40°C,

Couche de peau

Au niveau de la couche de peau à 40 µm de la surface de l'échantillon, les diffractions intenses en forme de X pour le plan 110 et dans la direction M pour le plan 200 sont typiques des microstructures de shish-kebabs à lamelles torsadées avec l'axe des fibrilles logiquement orientées dans la direction M [Keller et Machin, 1967] :

- le plan 200 présente une diffraction dans le méridien (plan MN) avec un maximum d'intensité obtenue dans la direction machine M, la valeur de la fonction d'orientation de l'axe cristallographique *a* selon la direction M vaut f*a*M = 0,16 (Figure 3.6), ce qui est compatible avec les variations obtenues lorsque l'angle de torsade varie (Figure 1.7)
- la figure de pôle du plan 110 montre une diffraction en X.

L'axe de croissance des lamelles *b* est très largement perpendiculaire à la direction d'écoulement f*b*M = -0.28, ce qui est compatible avec le fait que des lamelles torsadées croissent à partir de fribrilles pendant que les axes *a* et *c* tournent autour de l'axe *b*. Une orientation plus importante de l'axe de croissance dans la direction T (f*b*T = 0.11) montre que ses lamelles sont réparties de façon plus importante dans le plan de l'écoulement.

Cette morphologie constituée de shish-kebabs avec les lamelles torsadées connue aussi sous le nom de morphologie Keller-Machin I serait plutôt due à des contraintes d'écoulement relativement moyennes.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

Les figures de pôle SAXS (Figure 3.3) à 40 µm de la surface présentent une diffusion d'intensité avec un maximum selon M. Les valeurs des fonctions d'orientation ($f_{SAXS}M = 0.15$) montrent que les lamelles ont légèrement tendance à croître perpendiculairement à M. Ce résultat SAXS est compatible avec le résultat WAXS qui met en évidence des shish-kebabs torsadés croissant perpendiculairement à la direction d'écoulement (*fb* = -0.28). Les lamelles étant torsadées, les fonctions d'orientation des normales aux lamelles comme celles des chaînes ne présentent pas des valeurs élevées dans la direction M, seule la fonction d'orientation de l'axe de croissance des lamelles b (*fb* = -0.28) montre une forte orientation des lamelles torsadées dans le plan TN.

Couche de cisaillement

À 150 µm de la surface, les chaînes sont très orientées dans la direction de l'écoulement ($fcM = 0.34$), les lamelles croissent perpendiculairement à la direction machine ($fbM = -0.28$) et majoritairement dans la direction transversale ($fbT = 0.27$). Ces valeurs des fonctions d'orientation appuyées par le fait que la figure de pôle du plan 110 présente une diffraction selon l'équateur, montrent que la morphologie est composée de shish-kebabs avec des lamelles plutôt droites (keller-Machin II) dues à des contraintes d'écoulement élevées.

Les valeurs de $f_{SAXS}M = 0.43$ à 140 µm de la surface (Figure 3.3) montrent aussi la forte croissance des lamelles perpendiculairement à M.

Couche de post-remplissage

À 270 µm de la surface, les figures de pôle des plans 200 et 110 ne montrent pas de maximum d'intensité très marqué bien que l'on puisse néanmoins distinguer les traces mourantes d'un type Keller-Machin I, autrement dit la marque d'une microstructure en shish-kebabs torsadés. Les fonctions d'orientation diminuent rapidement dans cette couche mais restent encore cohérentes avec celles d'une microstructure Keller-Machin I. Les lamelles croissent encore un peu dans une direction normale à M (Figure 3.4). Tout ceci montre la zone de transition entre des structures en shish-kebabs à une structure sphérolitique sans doute déformée.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

Couche de cœur

Le cœur des macropièces est très peu ou pas orienté. Les figures de pôle des plans 200 et 110 sont presque isotropes. Les valeurs de f*c* ont tendance à s'annuler tandis que lesvaleurs de f*b*N valant -0.1 et de $f_{SAXS}N$ valant 0.1 montrent une faible orientation des lamelles dans le plan de l'échantillon. La morphologie serait ici constituée plutôt de sphérolites.

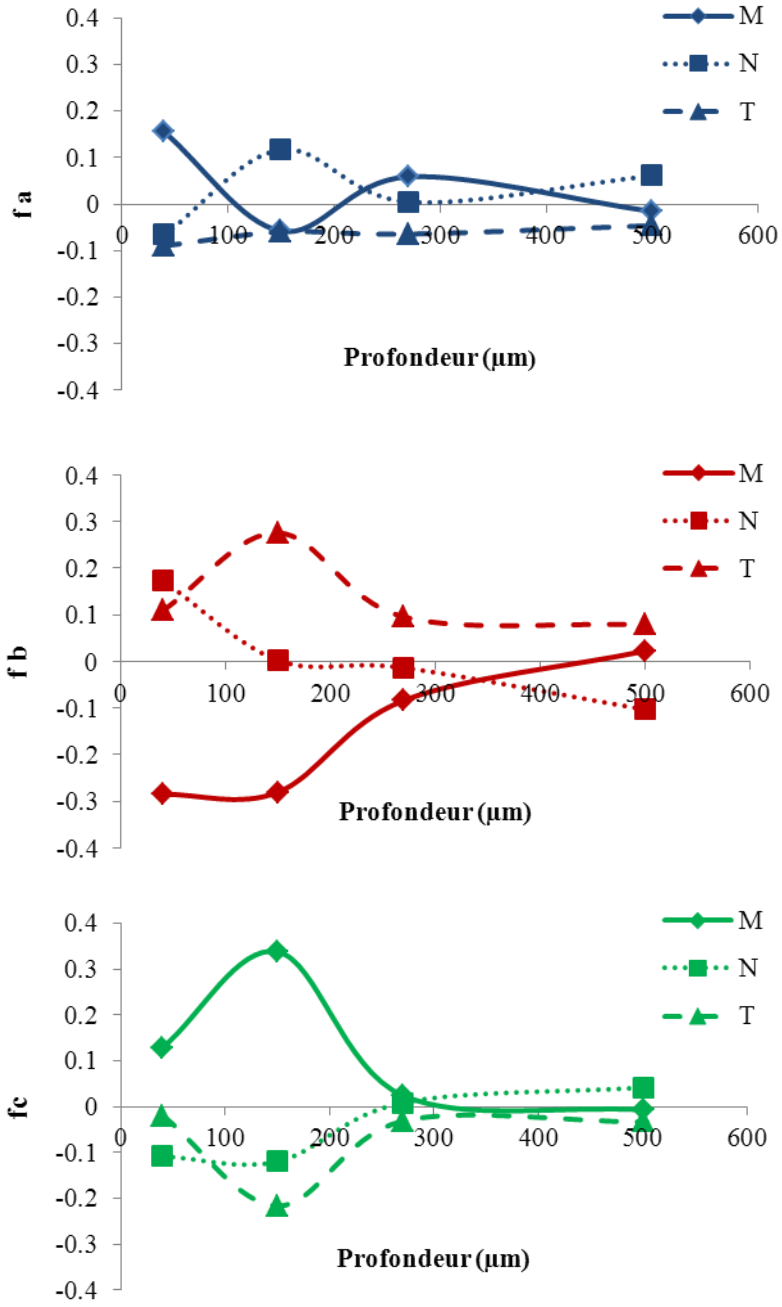


Figure 3.6 : Evolution des fonctions d'orientation des différents axes cristallographiques dans les directions M, T et N à travers l'épaisseur pour la plaque de 1 mm d'épaisseur injectée en PEhd.

Au vu des analyses SAXS, WAXS et des micrographies prisesen microscopie optique, nous pouvons récapituler les morphologies rencontrées dans les plaques de 1 mm d'épaisseur dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1 : Morphologies rencontrées chez les plaques de 1 mm injectées en PEhd. Temps d'injection = 1,6 s, Température moule=40°C.

Couche	Profondeur (µm)	Morphologie	Taille (nm)
Peau	40	Keller-Machin I 	< 1000
Cisaillement	150	Keller-Machin II 	< 200
Post-remplissage	270	Sphérolite 	< 2000
Cœur	500	Sphérolite 	≈ 2000

1.2.2. Plaque de 0,5 mm d'épaisseur

La description des morphologies cristallines rencontrées dans les plaques de 0,5 mm d'épaisseur est donnée pour un temps d'injection de 0,05 s et une température de moule de 40°C.

Les figures de pôle obtenues par SAXS (Figure 3.7) montrent, dans toute l'épaisseur, une diffusion d'intensité selon la direction d'injection. Les lamelles sont donc orientées normalement à la direction d'écoulement. Cette orientation des lamelles est de moins en moins prononcée en allant de la couche de peau vers le cœur.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

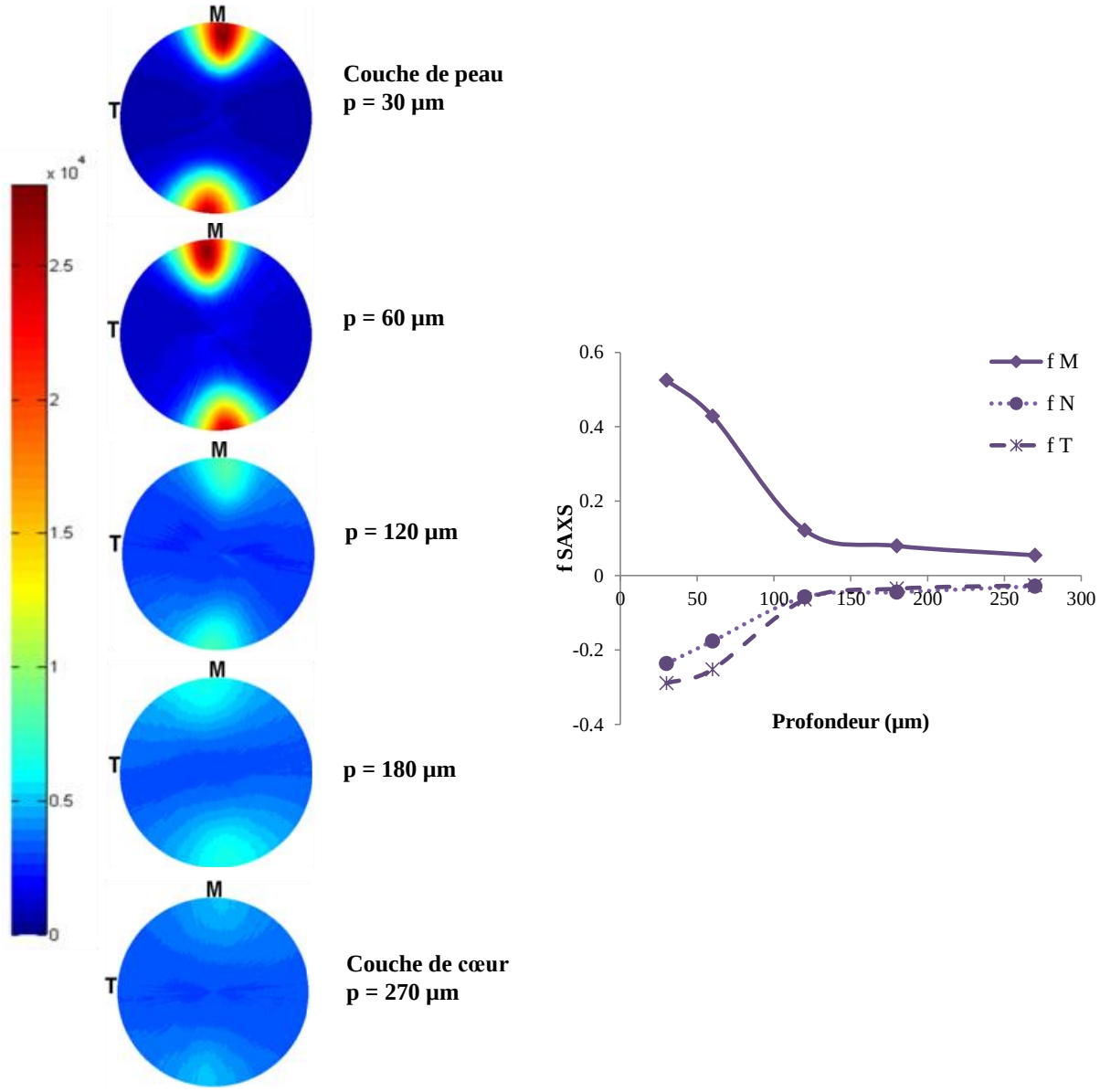


Figure 3.7 : Figures de pôle par SAXS avec faisceau synchrotron à différentes profondeurs d'une plaque de 0,5 mm d'épaisseur injectée en PEhd ainsi que les fonctions d'orientation correspondantes. Temps d'injection = 0,05 s, Température du moule = 40°C.

Les figures de pôle WAXS des plans 110 et 200 (Figure 3.8) de la couche de peau, sont caractéristiques d'une microstructure de shish-kebab à lamelles droite (Keller-Machin II). Toutefois, à 120 µm de la surface, les diffractions en X du plan 110 et en méridien du plan 200 indiquent le passage à une morphologie de shish-kebabs à lamelles torsadées (Keller-Machin I). En s'approchant du cœur de l'échantillon, l'orientation s'atténue et la morphologie cristalline devient composée de sphérolites. En fait, en microinjection, les efforts d'écoulement et les taux de cisaillement les plus élevés sont obtenus au niveau de la couche de peau d'où l'obtention des microstructures de shish-kebabs à lamelles droites.

D'ailleurs, c'est la raison pour laquelle le maximum des fonctions d'orientation des axes cristallographiques *a*, *b* et *c* dans la direction de l'écoulement est obtenu au niveau de la peau (Figure 3.9).

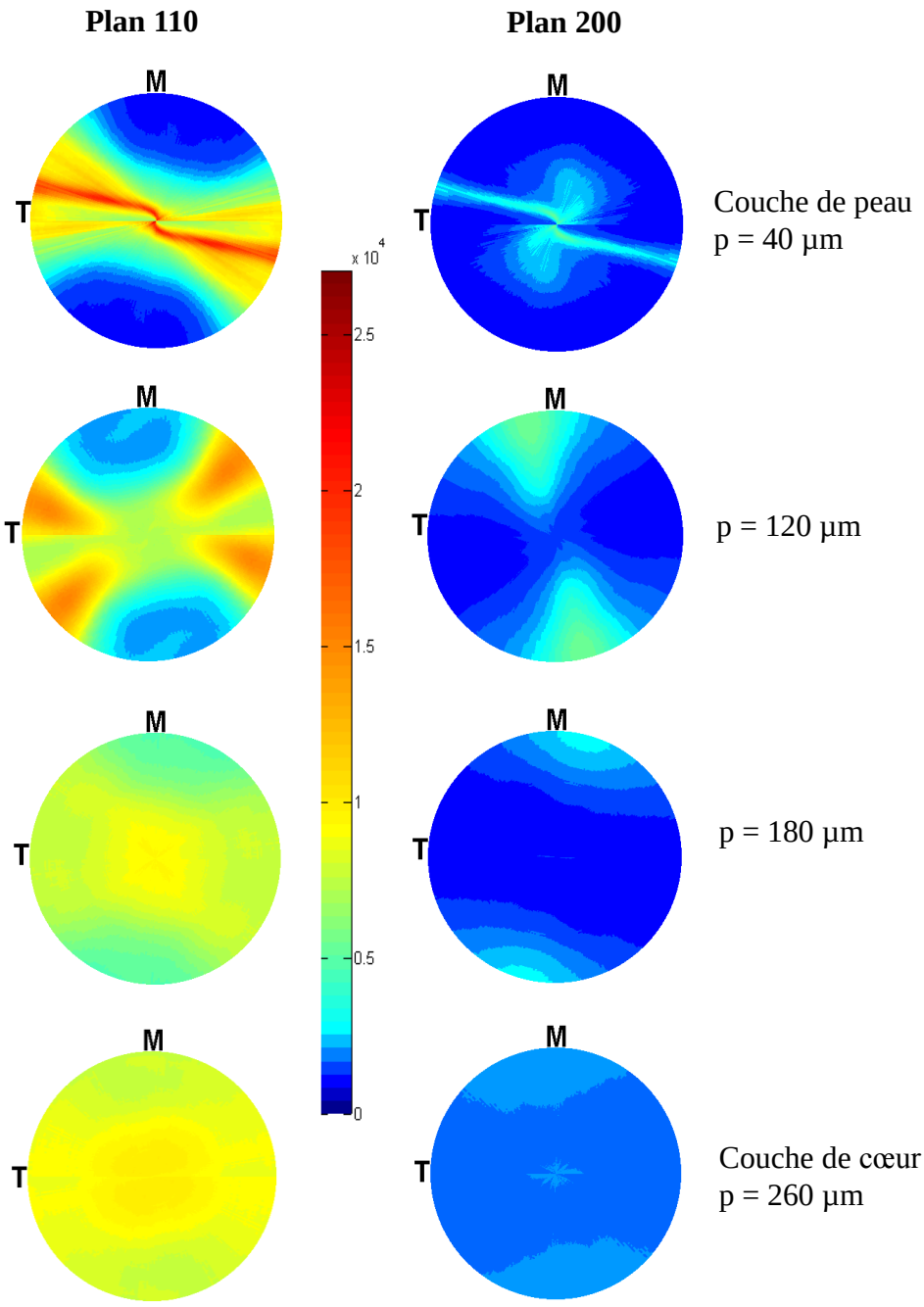


Figure 3.8 : Figures de pôle par WAXS avec faisceau synchrotron à différentes profondeurs d'une plaque de 0,5mm d'épaisseur injectée en PEhd. Temps d'injection = 0,05s, Température du moule=40°C.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

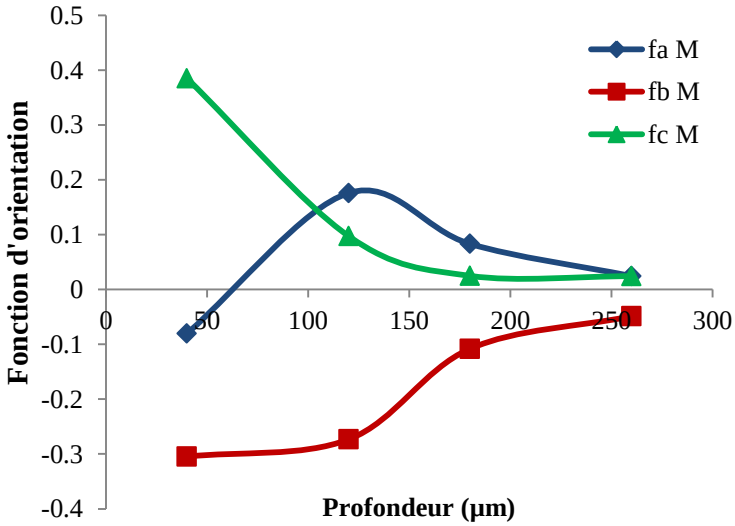


Figure 3.9 : Fonctions d'orientation des différents axes cristallographiques dans la direction de l'écoulement à travers l'épaisseur d'une plaque de 0,5 mm d'épaisseur injectée en PEhd.

Ce qui semble paradoxal c'est la forte variation des fonctions d'orientation et des figures de pôle dans l'épaisseur alors que les micrographies prises en microscopie optique semblent plutôt uniformes.

Les morphologies et les orientations cristallines obtenues au niveau de la couche de peau et de cœur sont détaillées ci-dessous.

Couche de peau

Les figures de pôle des plans 200 et 110 (Figure 3.8) présentent une diffraction d'intensité selon l'équateur typique d'une microstructure de type Keller-Machin II. Les lamelles croissent perpendiculairement à la direction d'écoulement (f*b*M = -0.3) et majoritairement dans la direction T (f*b*T = 0.2). Les chaînes sont fortement orientées dans la direction M avec f*c*M = 0.39. Ces valeurs élevées des fonctions d'orientation sont caractéristiques d'une morphologie de shish-kebab avec des lamelles droites.

Cette morphologie est aussi confirmée par la figure de pôle SAXS (Figure 3.7) de la couche de peau où l'intensité est fortement distribuée selon M. À 30 µm de la surface les valeurs des fonctions d'orientation normales à la croissance des lamelles selon les directions M et T sont de 0.53 et de -0.29 respectivement montrant ainsi une forte croissance des lamelles perpendiculaire à M et selon T et validant le caractère droit des kebabs.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

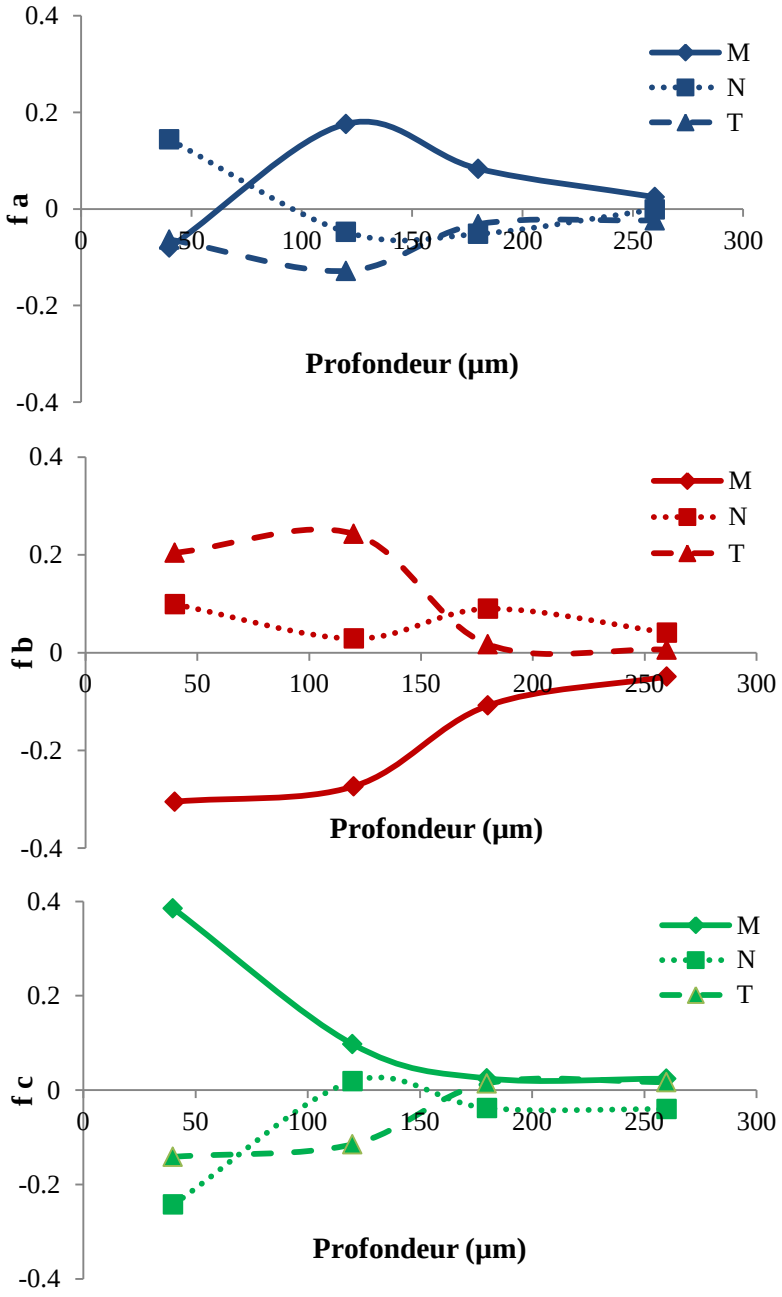


Figure 3.10 : Evolution des fonctions d'orientation des différents axes cristallographiques dans les directions M T et N à travers l'épaisseur pour la plaque de 0,5 mm d'épaisseur injectée en PEhd.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

Couche de cœur

Au cœur de l'échantillon de 180 à 260 µm, les figures de pôle WAXS et SAXS sont presque isotropes et les niveaux d'orientation sont faibles. Les chaînes ne sont plus orientées majoritairement selon la direction d'écoulement (f*c*M = 0.02), mais les lamelles sont encore un peu perpendiculaires à la direction Machine (f*b*M = -0.1) avec une tendance à croître très légèrement selon la direction normale f*b*N = 0.04. Néanmoins, vu la valeur positive de f*a*M et les diffractions d'intensités légères en X et en méridien des figures de pôle 110 et 200 respectivement, on pourra penser à la présence de sphérolites déformés à lamelles torsadées, voire de gerbes se développant à partir de germes orientés.

Un récapitulatif des morphologies rencontrées dans les plaques de 0,5 mm est présenté dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2 : Morphologies rencontrées chez les plaques de 0,5 mm injectées en PEhd. Temps d'injection = 0,05 s, Température moule = 40°C.

Couche	Profondeur (µm)	Morphologie	Taille (nm)
Peau	40	Keller-Machin II 	< 200
	120	Keller-Machin I 	< 1000
Cœur	180 260	Gerbe / Sphérolite 	< 2000

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

1.2.3. Plaque de 0,3 mm d'épaisseur

La représentation des morphologies cristallines rencontrées dans les plaques de 0,3 mm d'épaisseur est donnée pour un temps d'injection de 0,1 s et une température de moule de 40°C.

Les mesures de SAXS (Figure 3.11), dévoilent à 60 µm et 120 µm de la surface, une très forte orientation des lamelles perpendiculairement à la direction d'écoulement M. Toutefois, cette orientation semble chuter au cœur de l'échantillon.

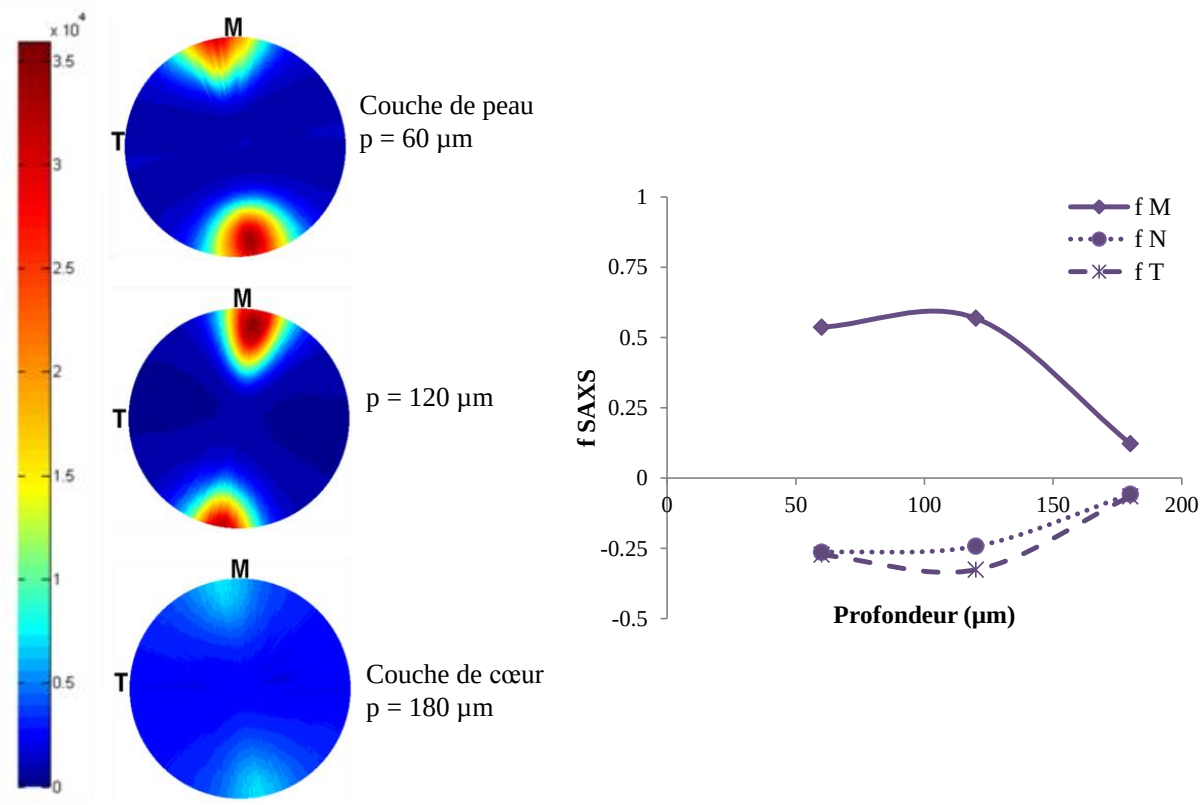


Figure 3.11 : Figures de pôle par SAXS avec faisceau synchrotron à différentes profondeurs d'une plaque de 0,3 mm d'épaisseur injectée en PEhd ainsi que les fonctions d'orientation correspondante. Temps d'injection = 0,1 s, Température du moule = 40°C.

Les figures de pôle WAXS des plans 110 et 200 (Figure 3.12) à 40 µm de la surface, présentent des diffractions d'intensité selon l'équateur qui sont attribuées à la présence des shish-kebabs aux lamelles droites. Au cœur de l'échantillon, les diffractions en X du plan 110 et en méridien du plan 200 sont typiques d'une microstructure de shish-kebab à lamelles torsadées.

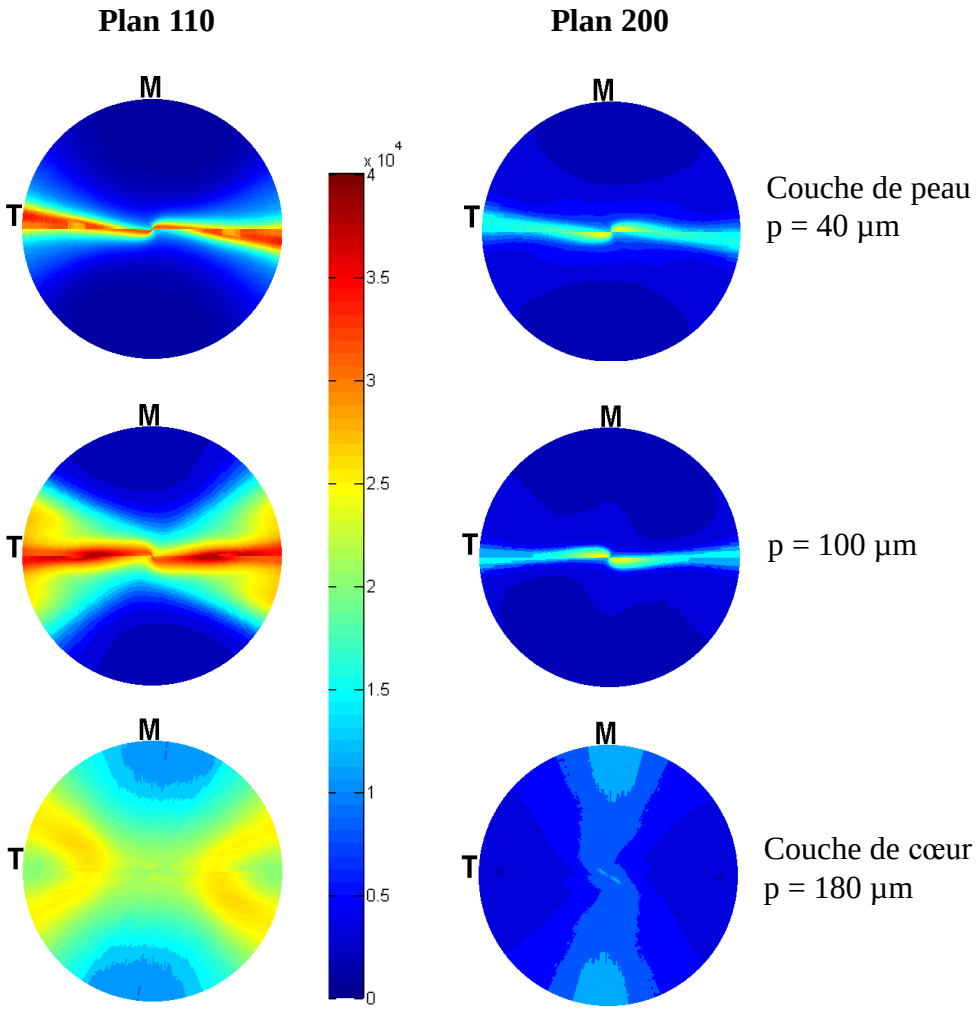


Figure 3.12 : Figures de pôle par WAXS avec faisceau synchrotron à différentes profondeurs d'une plaque de 0,3 mm d'épaisseur injectée en PEhd. Temps d'injection = 0,1 s, Température du moule = 40°C.

En diminuant l'épaisseur injectée, l'orientation moléculaire élevée persiste dans toute la profondeur même si elle diminue en allant de la peau jusqu'au cœur (Figure 3.13). Cela est induit par les fort taux de cisaillement et par les grandes vitesses de refroidissements imposés aux polymères qui empêchent la relaxation des chaînes macromoléculaires et donc l'apparition des microstructures isotropes.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

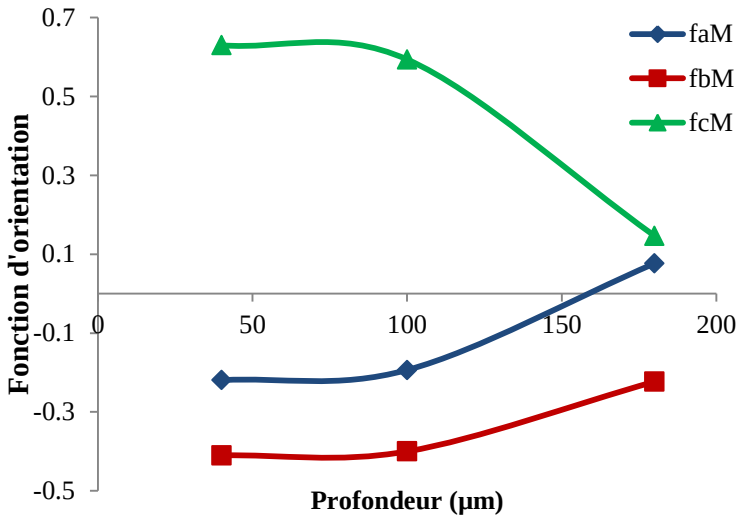


Figure 3.13 : Fonctions d'orientation des différents axes cristallographiques dans la direction de l'écoulement M à travers l'épaisseur d'une plaque de 0,3 mm d'épaisseur injectée en PEhd avec un temps d'injection de 0,1 s et une température moule = 40°C.

Le détail des orientations et des morphologies rencontrées dans les plaques de 0,3mm est décrit ci-dessous :

Couche de peau :

À 40 µm de la surface, les figures de pôle des plans 200 et 110 (Figure 3.12) présentent des diffractions équatoriales. Les axes cristallographiques *a* et *b* sont distribués dans le plan NT avec pour conséquence une très forte orientation des chaînes dans la direction d'écoulement (f_cM = 0.6). Les lamelles croissent perpendiculairement à la direction d'écoulement (f_bM = -0.4) et majoritairement dans la direction T (f_bT = 0.32). Cette morphologie est caractéristique d'une morphologie Keller-Machin II (shishs-kebab avec les lamelles droites) dues aux efforts d'écoulement très élevés. Ceci est aussi mis en évidence par SAXS où les figures de pôle présentent une forte diffusion de l'intensité selon M avec $f_{SAXS}M$ = 0.55 et $f_{SAXS}T$ = -0.30 validant la croissance des lamelles perpendiculairement à M et selon T. L'orientation de l'axe *a* dans la direction normale (f_aN = 0.16) est cohérente avec une croissance privilégiée des lamelles dans la direction transversale.

Couche de cœur :

Au cœur de l'échantillon, à 180 µm de la surface, la figure de pôle du plan 200 présente une diffraction d'intensité selon le méridien et celle du plan 110 une diffraction en X, ce

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

qui est typique d'une microstructure de shish-kebab avec les lamelles torsadées, avec une croissance des lamelles perpendiculairement à M et plutôt dans la direction N. D'ailleurs il est intéressant de remarquer que les fonctions d'orientation de l'axe cristallographique b sont pratiquement inchangées sur toute l'épaisseur : on passe donc d'une structure de shish-kebabs droits à torsadés à cœur avec une orientation privilégiée des lamelles dans la direction transverse. La chute de l'orientation des normales aux lamelles obtenue par SAXS est simplement due au fait que les lamelles sont torsadées.

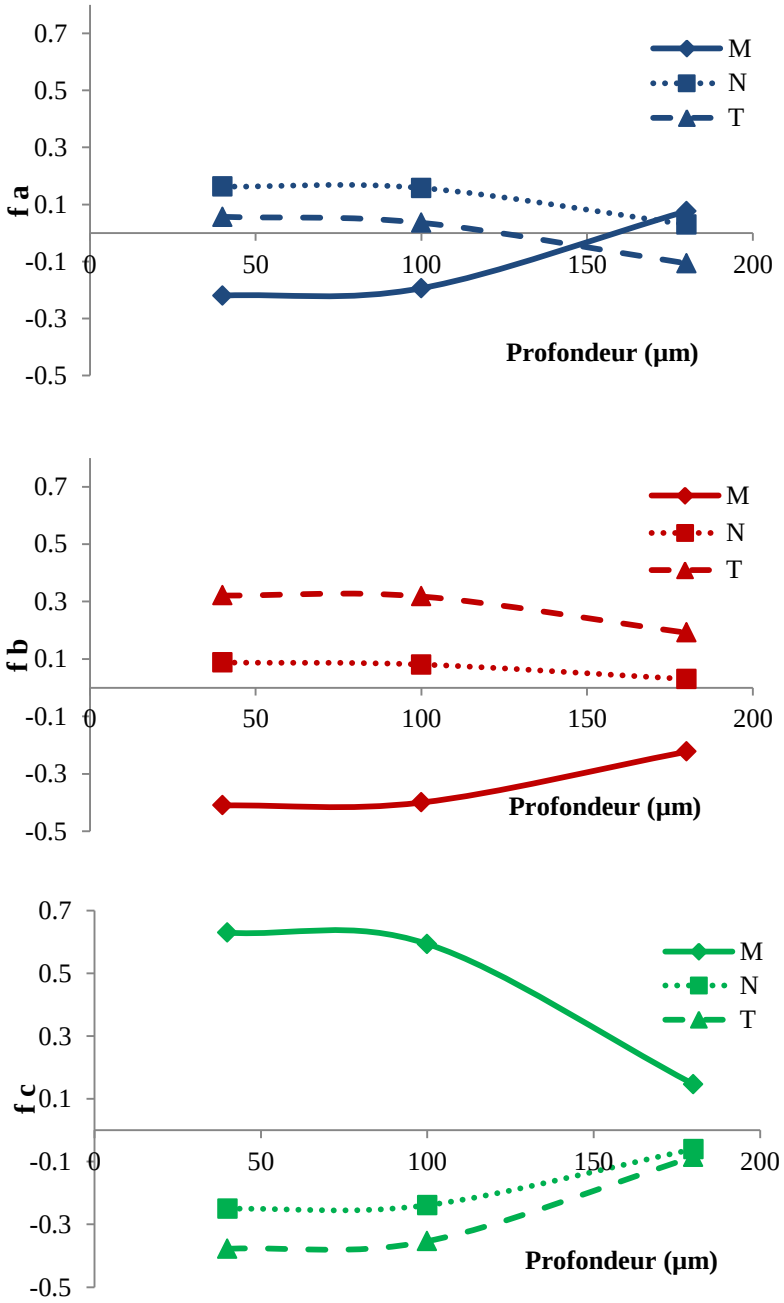


Figure 3.14 : Evolution des fonctions d'orientation des différents axes cristallographiques dans les directions M T et N à travers l'épaisseur pour la plaque de 0,3 mm d'épaisseur injectée en PEhd.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

Une microstructure orientée (shish-kebab) est donc présente dans toute l'épaisseur des plaques d'épaisseur de 0,3 mm (tableau 3.3).

Tableau 3.3 : Morphologies rencontrées chez les plaques de 0.3 mm injectées en PEhd. Temps d'injection = 0,1s, Température du moule = 40 °C.

Couche	Profondeur (µm)	Morphologie	Taille (nm)
Peau	40	Keller-Machin II 	< 200
	100	Keller-Machin II 	< 350
Cœur	180	Keller-Machin I 	< 1000

1.2.4. Plaque de 0,2 mm d'épaisseur

La comparaison de la microstructure et des orientations rencontrées dans les plaques d'épaisseur de 0,2 mm injectées par la micropresse et les plaques d'épaisseurs de 0,3 mm injectées avec l'*Inserject* n'est pas aisée du fait de :

- conditions de procédé très différentes : la vitesse d'injection, le temps d'injection et la longueur d'écoulement.

	Micropresse (0.2 mm)	*Inserject (0.3 mm)*
Vitesse d'injection (mm/s)	300	175
Temps d'injection (s)	0,04	0,1
Dimensions de plaques (mm^3)	12 x 12 x 0,2	25 x 25 x 0,3

- de sections de seuil d'injection qui influent fortement sur les conditions de remplissage de la cavité du moule. Le seuil d'injection utilisé pour l'injection des plaques d'épaisseur de 0,2 mm est une tête d'épingle de 1 mm alors que dans le cas des injections avec l'*Inserject*, il s'agit d'un seuil en nappe de 25 mm de largeur.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

Les figures de pôle SAXS (Figure 3.15) montrent une orientation des lamelles normales à la direction d'écoulement M et majoritairement selon la direction transverse T. Cette orientation s'atténue au fur et à mesure qu'on s'approche du cœur de l'échantillon.

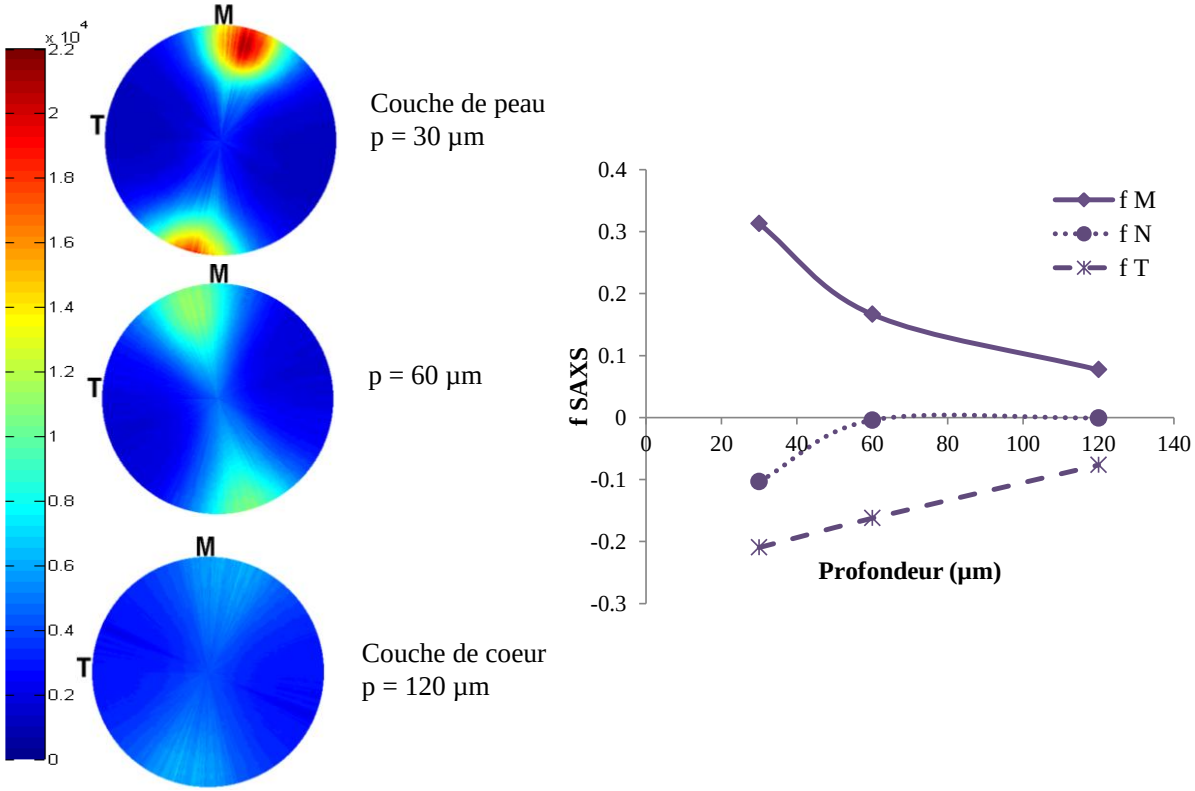


Figure 3.15 : Figures de pôle par SAXS avec faisceau synchrotron à différentes profondeurs d'une plaque de 0,2 mm d'épaisseur injectée en PEhd ainsi que les fonctions d'orientation correspondante. Température du moule = 80 °C.

Sachant que les figures de pôle des plan 110 présentent une diffraction en X (Figure 3.16), la morphologie au niveau de la peau et du cœur peut alors être associée à des shish-kebabs à lamelles torsadées (Keller-Machin I). Cette microstructure est confirmée par les fonctions d'orientation des axes cristallographiques *a*, *b* et *c* dans les trois directions de référence (M, T et N) :

- les chaînes sont peu orientées dans la direction d'écoulement (fcM = 0.09) ;
- les lamelles croissent perpendiculairement à M (f*b*M = -0.15 / -0.17) ;
- les lamelles sont torsadées (f*a*M > 0).

Cette morphologie est due à la cristallisation du polymère sous des efforts d'écoulement paradoxalement plus modérés que pour la plaque de 0,3 mm. Il semble donc que la vitesse d'injection et surtout la longueur d'écoulement joue un rôle prépondérant. Les petites

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

dimensions du seuil d'injection en tête d'épingle peuvent aussi être la cause de ce résultat en réchauffant le polymère.

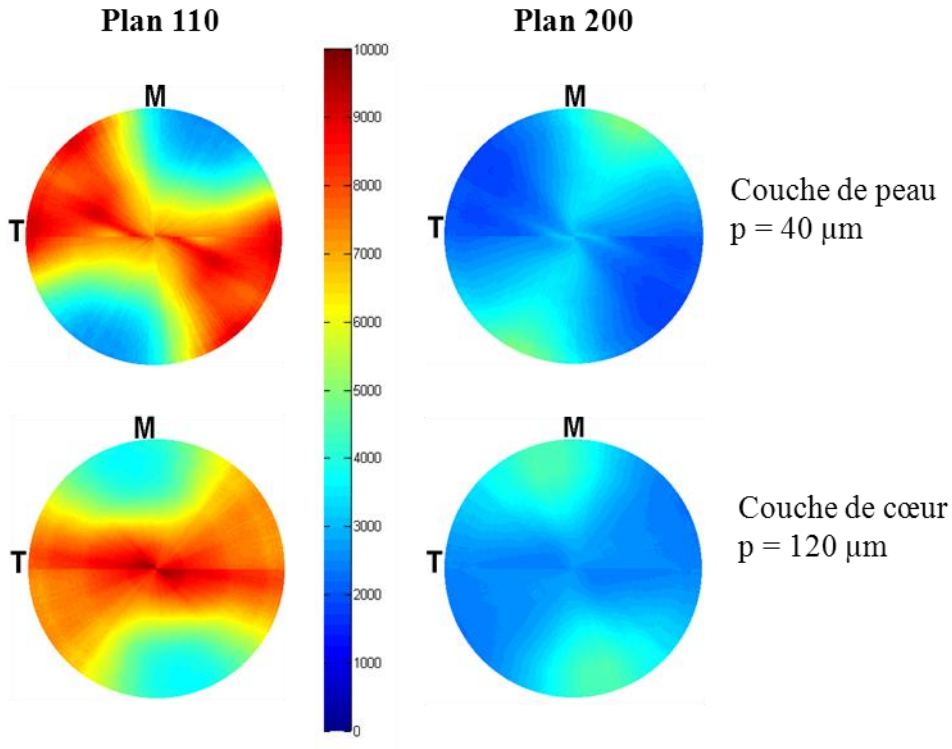


Figure 3.16 : Figures de pôle par WAXS avec faisceau synchrotron à différentes profondeurs d'une plaque de 0,2 mm d'épaisseur injectée en PEhd. Temps d'injection = 0,04 s. Température du moule = 80°C.

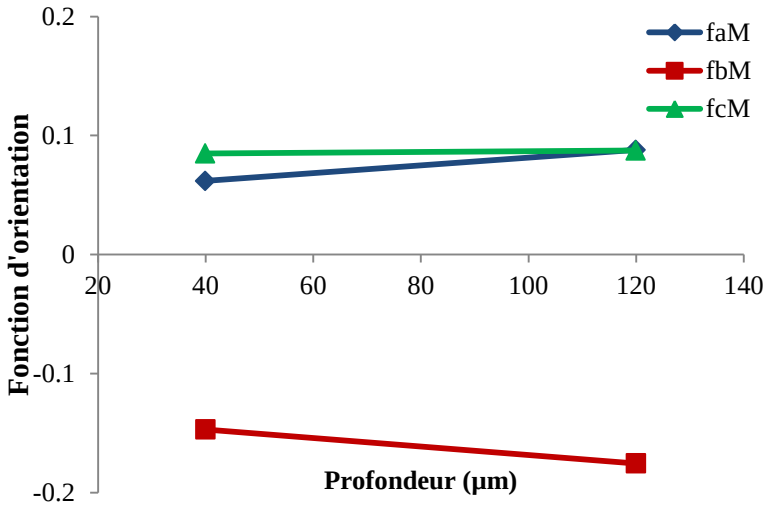


Figure 3.17 : Fonctions d'orientation des différents axes cristallographiques dans la direction de l'écoulement M à travers l'épaisseur d'une plaque de 0,2 mm d'épaisseur injectée en PEhd. Temps d'injection = 0,04 s. Température du moule = 80°C.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

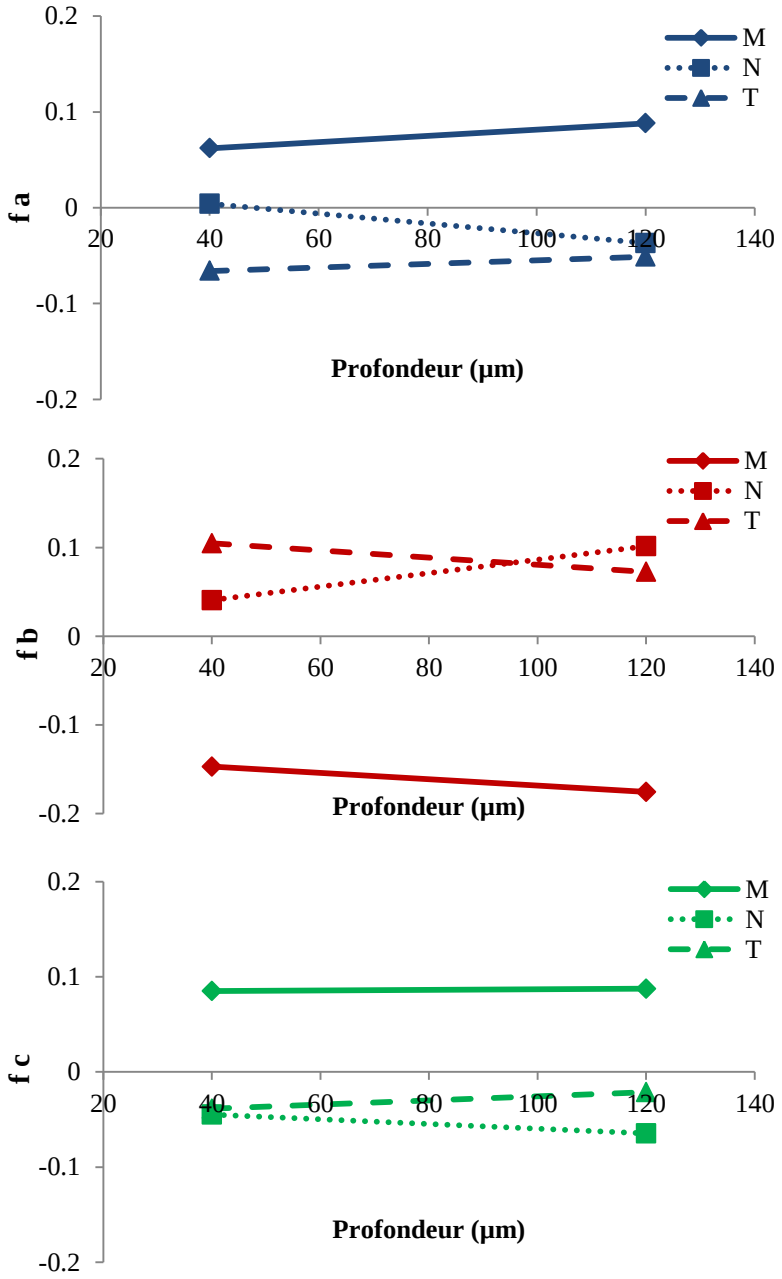


Figure 3.18 : Evolution des fonctions d'orientation des différents axes cristallographiques dans les directions M T et N à travers l'épaisseur pour la plaque de 0,2 mm d'épaisseur injectée en PEhd.

D'après les mesures de diffusion et de diffraction des rayons X nous pouvons alors résumer les morphologies obtenues dans les plaques de 0,2 mm d'épaisseur dans le tableau 3.4.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

Tableau 3.4 : Morphologies rencontrées dans les plaques de 0,2 mm injectées en PEhd. Temps d'injection = 0,04 s, Température du moule = 40 °C.

Couche	Profondeur (µm)	Morphologie
Peau	40	Keller-Machin I 
Cœur	120	Keller-Machin I 

1.3. Analyse des dimensions lamellaires

Les valeurs de cristallinité mesurées par densimétrie pour les échantillons entiers varient légèrement autour de 70 % quelle que soit l'épaisseur injectée, sans qu'une tendance ne se dégage vraiment (Figure 3.19).

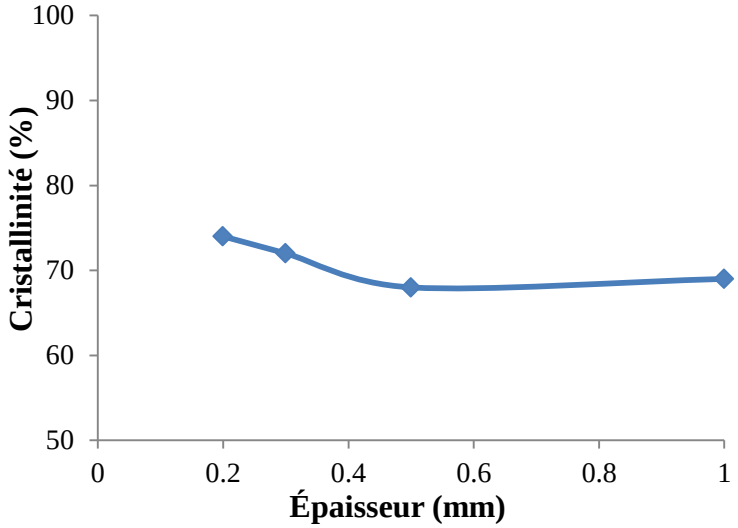


Figure 3.19 : Cristallinités mesurées par densimétrie des échantillons entiers en fonction de l'épaisseur injectée.

Les longues périodes (L), les épaisseurs des lamelles cristallines (*lc*) qui correspondent aux épaisseurs des Kebabs quand ils y sont présents ainsi que les épaisseurs amorphes intercristallines (*la*), ont été déterminées selon la méthodologie décrite dans le chapitre 2 paragraphe 5 à partir des clichés SAXS obtenus dans le plan MT et pour des intensités relevées dans la direction M (Figure 3.20), autrement dit pour les lamelles orientées dans le plan NT, ce qui correspond aux orientations prépondérantes relevées en injection.

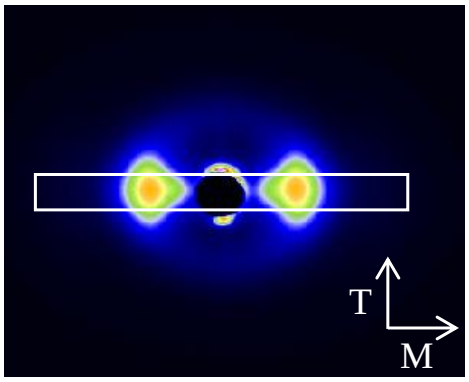


Figure 3.20 : Définition sur un cliché SAXS de la bande horizontale prise pour relever l'intensité dans la direction M

Les dimensions lamellaires L, l_c et l_a sont :

- **Indépendantes de la distance à la surface du polymère :**

Elles restent presque constantes de la surface vers le cœur (Figures 3.21 ; 3.22 et 3.23) :

Plaque de PEhd d'épaisseur de 1 mm

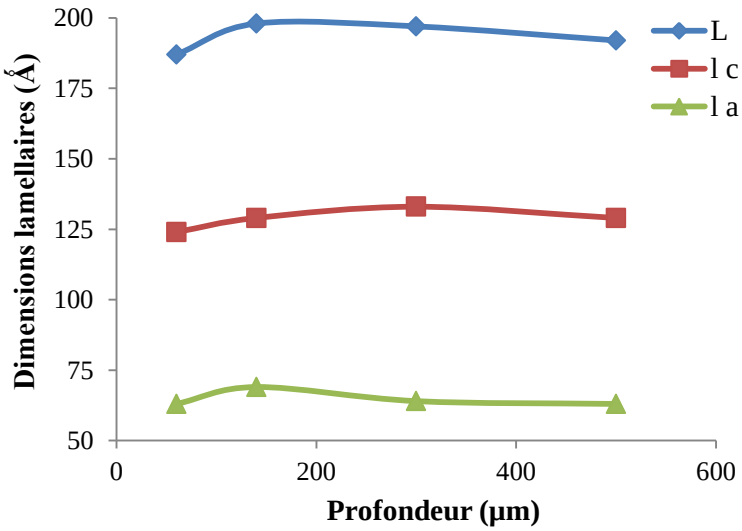


Figure 3.21 : Dimensions lamellaires à travers l'épaisseur d'une plaque de 1 mm d'épaisseur injectée en PEhd. Temps d'injection = 1,6 s et température moule = 40°C.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

Plaque de PEhd d'épaisseur de 0,5 mm

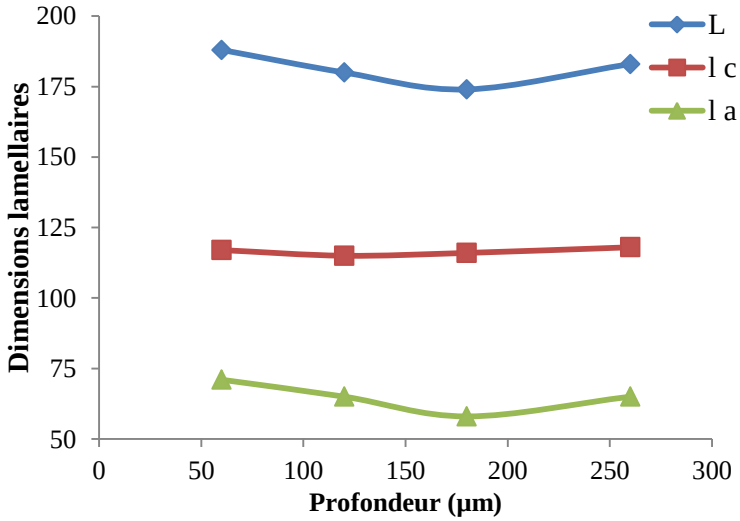


Figure 3.22 : Dimensions lamellaires à travers l'épaisseur d'une plaque de 0,5 mm d'épaisseur injectée en PEhd. Temps d'injection = 0,05 s et température moule = 40°C.

Plaque de PEhd d'épaisseur de 0,3 mm

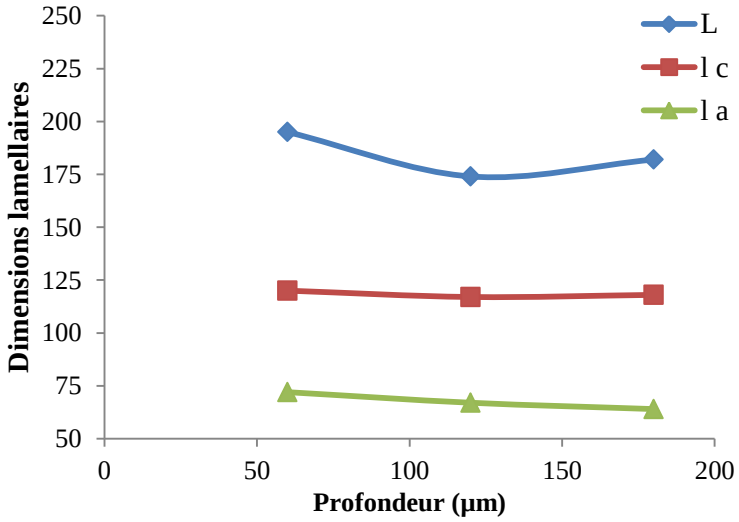


Figure 3.23 : Dimensions lamellaires à travers l'épaisseur d'une plaque de 0,3 mm d'épaisseur injectée en PEhd. Temps d'injection = 0,1 s et température moule = 40°C.

- **Quasi indépendante de la vitesse d'injection :**

Pour une épaisseur de 0,5 mm, la vitesse d'injection n'a quasiment pas d'influence sur les épaisseurs cristallines et amorphes (Figure 3.24) :

- Pour une température de moule de 80°C et un temps d'injection de 0,05 s, l'épaisseur cristalline varie de 128 à 134 Å de la surface vers le cœur et celle de la zone amorphe de 74 à 69 Å.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

- Les mêmes conditions d'injection, mais avec un temps d'injection de 0,2 s, montrent environ les mêmes valeurs. Les épaisseurs cristallines restent constantes (l_c = 130 Å) et les épaisseurs amorphes intercristallines varient entre 74 et 68 Å.

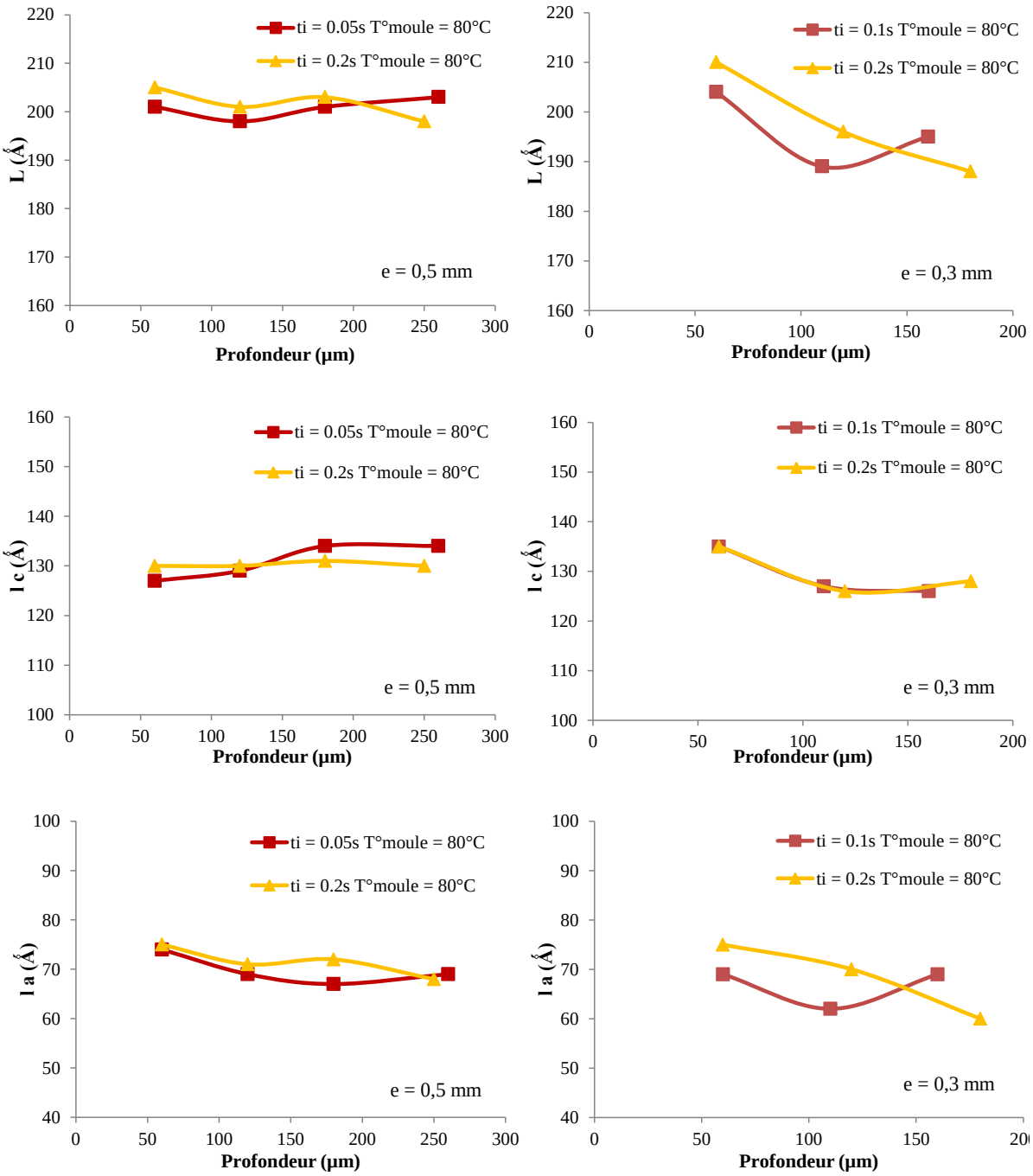


Figure 3.24 : Dimensions lamellaires à travers l'épaisseur des plaques de 0,5 mm et 0,3 mm d'épaisseur injectées en PEhd à différents temps d'injection.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

En diminuant l'épaisseur jusqu'à 0,3 mm, les épaisseurs cristallines restent constantes quelque soit la vitesse d'injection ce qui n'est pas le cas pour les épaisseurs amorphes qui diffèrent de 6 à 9 Å entre les deux temps d'injection.

- **Dépendantes de l'épaisseur injectée :**

Entre 0,3 et 0,5 mm d'épaisseurs injectées, les dimensions lamellaires ne semblent pas changer (Figure 3.25). Les épaisseurs cristallines sont quasi constantes et valent 118 Å. Cependant l'augmentation de l'épaisseur injectée (e = 1 mm), a augmenté les épaisseurs cristallines ($l_c \approx 130$ Å) probablement à cause de la diminution de la vitesse de refroidissement du polymère à l'intérieur du moule surtout au niveau de la couche centrale entraînant ainsi un épaississement des entités cristallines.

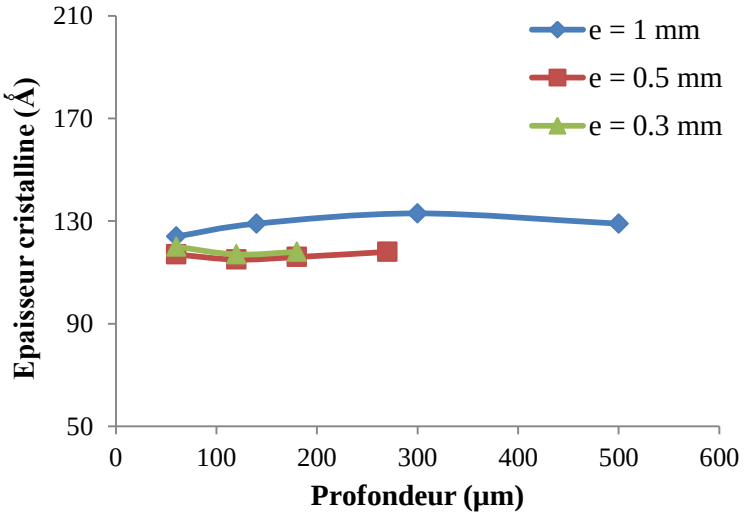


Figure 3.25 : Dimensions lamellaires à travers l'épaisseur des plaques de 1 mm ; 0,5 mm et 0,3 mm d'épaisseur injectées avec une température moule de 40°C.

- **Dépendantes de la température du moule :**

La température du moule est le facteur qui influe le plus sur les dimensions lamellaires en agissant sur la vitesse de refroidissement du polymère à l'intérieur du moule (Figure 3.26). Pour une épaisseur de 0,5 mm et un temps d'injection de 0,05 s, le fait de doubler la température du moule de 40°C à 80°C augmente l'épaisseur cristalline de 117 à 127 Å à la surface de l'échantillon et de 118 à 134 Å au cœur.

Le même effet est observé chez les plaques d'épaisseurs de 0,3 mm.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

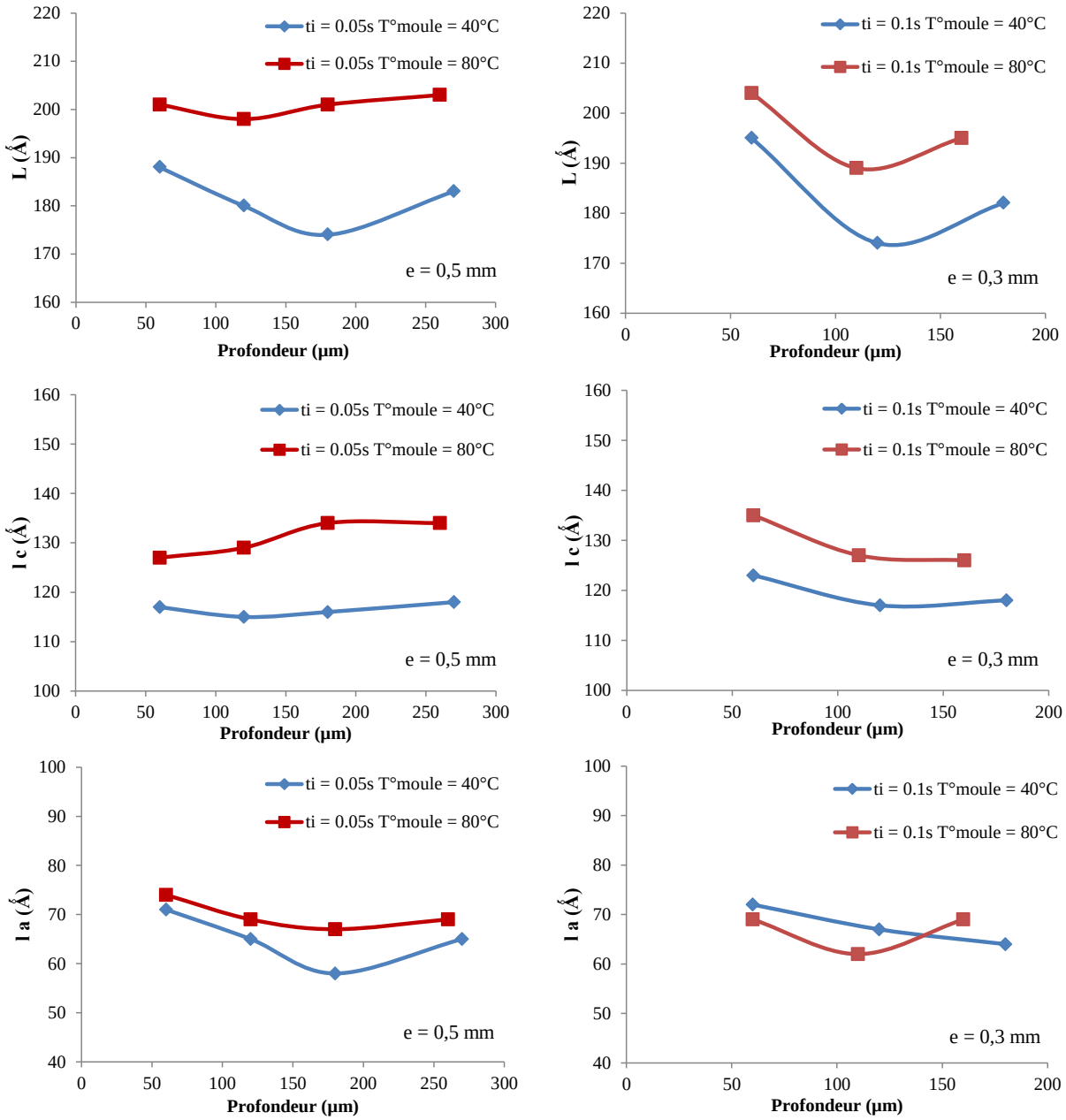


Figure 3.26 : Dimensions lamellaires à travers l'épaisseur des plaques de 0,5 mm et 0,3 mm d'épaisseurs injectées en PEhd à différentes températuree moule.

1.4. Influence des paramètres d'injection sur la morphologie et sur l'orientation

1.4.1. Influence de l'épaisseur

La diminution de l'épaisseur injectée autrement dit l'augmentation de la vitesse de refroidissement du polymère à l'intérieur du moule augmente les niveaux d'orientation moléculaires et lamellaires en limitant les relaxations des polymères (Figure 3.27). En fait,

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

lorsque l'épaisseur injectée diminue, les efforts d'écoulement et les taux de cisaillement augmentent suscitant ainsi la formation d'une microstructure anisotrope, orientée et composée de shish-kebabs à lamelles droites ou torsadées. Ainsi les plaques d'épaisseur de 0,3 mm présentent, surtout au niveau de la couche de peau, une orientation plus élevée, dûe à la présence des shish-kebabs, que celle trouvée chez les plaques de 0,5 mm et 1 mm où la présence des sphérolites domine. La présence, en microinjection, des shish-kebabs induit donc une augmentation de l'orientation des axes des chaînes *c* et de croissance des lamelles *b*. Les résultats de WAXS et de SAXS sont cohérents (Figures 3.27). On trouve en SAXS une différence d'orientation entre les plaques d'épaisseur de 0,3 mm et 0,5 mm plus importante qu'en WAXS éventuellement à cause des lamelles droites et torsadées des shish-kebabs.

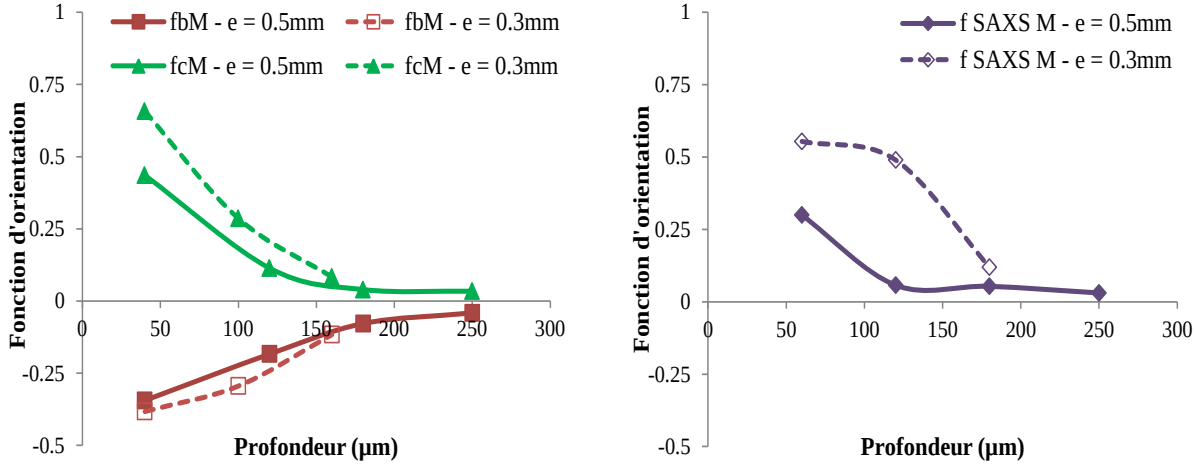


Figure 3.27 : Influence de l'épaisseur injectée sur les fonctions d'orientation des axes cristallographiques (b et c) et des normales aux lamelles dans la direction d'injection M à travers les épaisseurs des plaques (0,5 mm et de 0,3 mm) injectées en PEhd. Temps d'injection = 0,2 s. Température du moule = 80°C.

1.4.2. Morphologies dans la peau

La différence la plus importante au niveau de la microstructure induite par les procédés d'injection et de microinjection se situe au niveau de la peau. En injection classique, pour des épaisseurs supérieures à 1mm, l'orientation la plus élevée est obtenue au niveau de la couche de cisaillement (Figure 3.28). Malgré un refroidissement très rapide, la couche de peau reste donc moins orientée que la couche dite de cisaillement solidifiée pendant le remplissage, Plusieurs raisons peuvent être avancées. Premièrement, l'avancement du front de matière est gouverné par « l'effet fontaine » qui consiste à nourrir progressivement la paroi de la cavité du moule par du polymère chaud provenant de la veine centrale de l'écoulement, donc peu orienté et qui est figé brutalement au contact du moule froid.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

Deuxièmement, si l'on considère un débit constant pendant le remplissage, la section de l'écoulement diminue avec le temps par solidification du polymère de la peau vers le cœur et le taux de cisaillement doit naturellement augmenter pour atteindre un maximum, ce qui expliquerait l'augmentation des orientations moléculaires.

Dans nos essais d'injection en faible épaisseur, c'est la couche de peau des micropièces qui présente l'orientation la plus élevée, une orientation encore plus élevée que dans les couches de cisaillement. Ce résultat a aussi été observé par Giboz et al (2011). L'épaisseur de cette couche est indépendante des conditions d'injection, mais son niveau d'orientation augmente d'autant plus que l'épaisseur diminue et atteint des niveaux supérieurs à ceux rencontrés dans les couches de cisaillement des pièces plus épaisses. Le fait que le polymère se solidifie sans doute après la fin du remplissage (très faibles temps d'injection et faibles longueur d'écoulement) en laissant le temps à un début de relaxation de l'orientation pourrait expliquer cela.

Inévitablement, on peut se poser ici la question du glissement à la paroi du moule, mais alors le glissement augmenterait-il vraiment l'orientation dans la peau ?

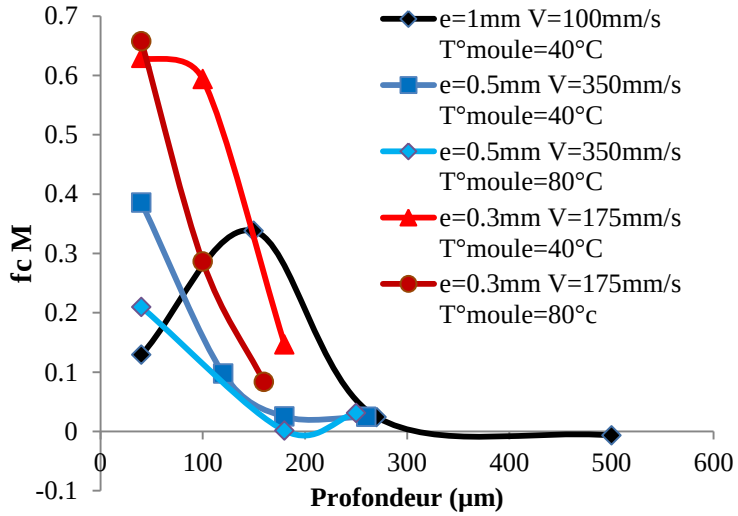


Figure 3.28 : Fonction d'orientation de l'axe des chaînes 'c' à travers l'épaisseur des plaques de 1mm, 0,5mm et 0,3mm injectées en PEhd à différentes vitesses d'injection et températures moule.

1.4.3. Influence de la température du moule

Pour des plaques injectées en PEhd d'épaisseur de 0,5 mm, la température du moule ne semble affecter le niveau d'orientation et la morphologie qu'au niveau de la couche de peau (Figure 3.29). Pour une température de moule de 40°C et à 40 µm de la surface, des shish-kebabs à lamelles droites (K-M II) sont obtenus à la place des shish-kebabs à

lamelles torsadées qui sont obtenus lorsque la température du moule est de 80°C, entraînant ainsi des variations d'orientation des chaînes de polymère.

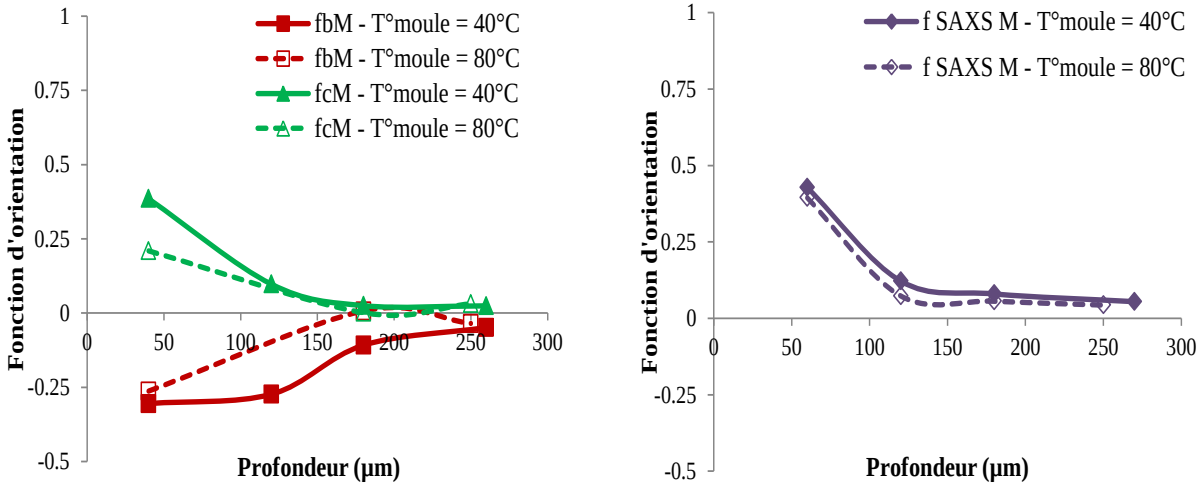


Figure 3.29 : Influence de la température du moule sur les fonctions d'orientation des axes cristallographiques (b et c) et des normales aux lamelles dans la direction d'injection M à travers l'épaisseur des plaques de 0,5 mm injectées en PEhd. Temps d'injection = 0,05s. Température du moule = 40°C et 80°C.

En diminuant l'épaisseur jusqu'à 0,3 mm (Figure 3.30), le changement de la température de moule affecte le niveau d'orientation et les morphologies sur toute la profondeur. L'augmentation de la température de moule réduit le niveau d'orientation des lamelles :

- à 110/120 µm de la surface, des shishs-kebab à lamelles torsadées sont obtenus à la place de ceux à lamelles droites
- au niveau de la couche de cœur des sphérolites sont présentes au lieu des shish-kebab.

L'augmentation de la température de moule réduit les efforts d'écoulement ainsi que la vitesse de refroidissement du polymère laissant plus de temps aux chaînes de polymères de se relaxer.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

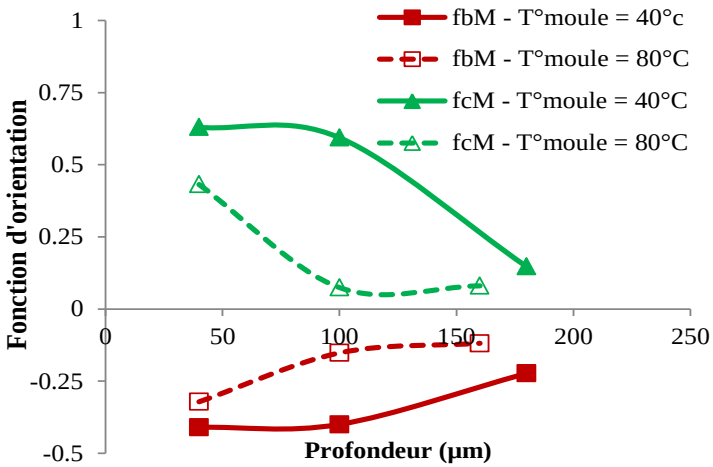


Figure 3.30 : Influence de la température du moule sur les fonctions d'orientation des axes cristallographiques (b etc) dans la direction d'injection M à travers l'épaisseur des plaques de 0,3 mm injectées en PEhd. Temps d'injection = 0,1 s. Température du moule = 40°C et 80°C.

La température du moule a donc une plus grande influence sur la morphologie et sue les orientations moléculaires lorsque l'épaisseur injectée diminue.

1.4.4. Influence de la vitesse d'injection

Pour les plaques d'épaisseur de 0,5 mm injectées en PEhd (Figure 3.31), l'augmentation du taux de cisaillement d'un facteur de 4 en quadruplant la vitesse d'injection n'a pas une influence très significative sur les morphologies et les niveaux d'orientation moléculaire. Seulement, au niveau de la couche de peau, le fait de diminuer la vitesse d'injection augmente le niveau d'orientation en augmentant les efforts d'écoulement. La morphologie obtenue est alors des shishs-kebabs aux lamelles droites au lieu de torsadées expliquant ainsi la différence d'orientation de l'axe des chaînes entre les deux temps d'injection.

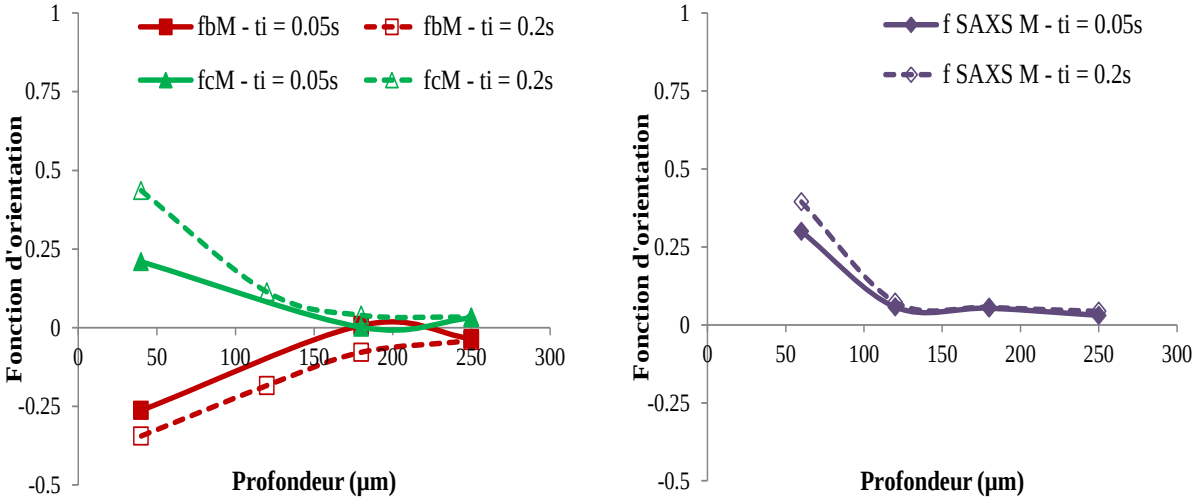


Figure 3.31 : Influence de la vitesse d'injection sur les fonctions d'orientation des axes cristallographiques (b et c) et des normales aux lamelles dans la direction d'injection M à travers l'épaisseur des plaques de 0,5 mm injectées en PEhd. Temps d'injection = 0,05 s et 0,2 s. Température du moule = 80°C.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

En diminuant l'épaisseur à 0,3 mm (figure 3.32), le fait de doubler la vitesse d'injection et donc le taux de cisaillement diminue, le niveau d'orientation des axes de chaînes et de croissance des lamelles. Quand la vitesse d'injection est plus élevée, l'orientation du polymère induite par le cisaillement, a plus de temps de se relaxer avant la cristallisation.

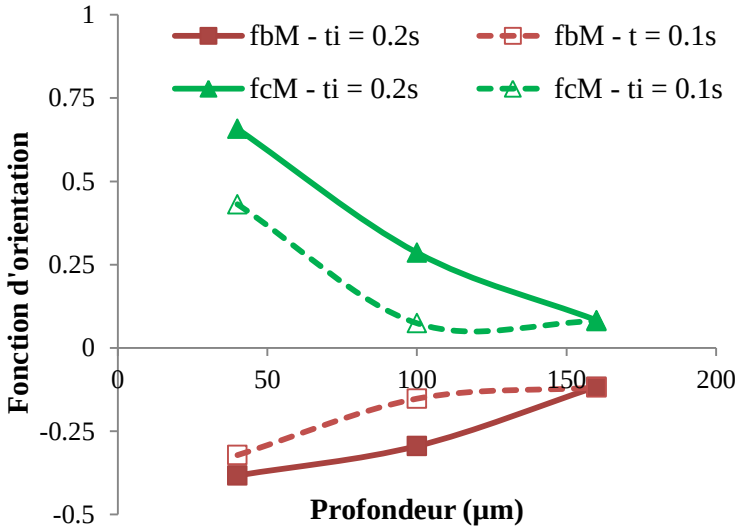


Figure 3.32 : Influence de la vitesse d'injection sur les fonctions d'orientation des axes cristallographiques b et c dans la direction d'injection M à travers l'épaisseur des plaques de 0,3 mm d'épaisseur injectées en PEhd. Temps d'injection = 0,1 s et 0,2 s. Température du moule = 80°C.

L'augmentation de la vitesse d'injection réduit le niveau d'orientation globale des lamelles (Figure 3.33).

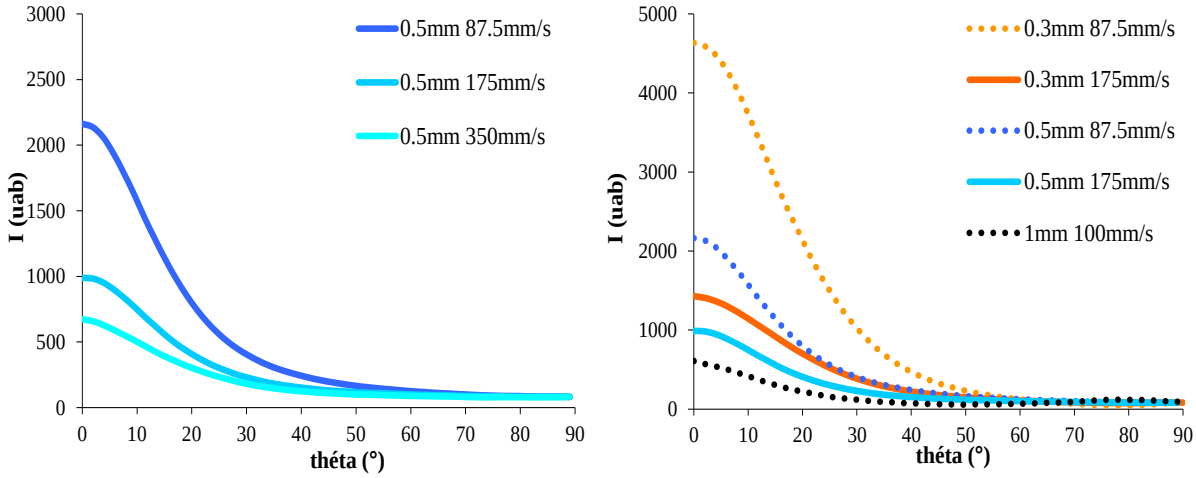


Figure 3.33 : Courbes d'intensités azimuthales diffusées pour des plaques de PEhd injectées à différentes épaisseurs (mm) et vitesses d'injection (mm/s) et une longueur d'écoulement de 15 mm.

1.5. Influence de la longueur d'écoulement

La longueur d'écoulement est un facteur déterminant sur l'orientation globale des lamelles. Trois échantillons sont découpés, à partir d'une seule plaque d'épaisseur de 0,5 mm microinjectée en PEhd, à différentes longueurs d'écoulement. À l'aide du banc SAXS de laboratoire, on a pu, sur des clichés pris dans le plan MT au travers de l'échantillon, déterminer la variation de l'intensité azimuthale (Figure 3.34). On remarque très clairement que, plus la longueur d'écoulement augmente et plus les lamelles s'orientent dans le plan NT.

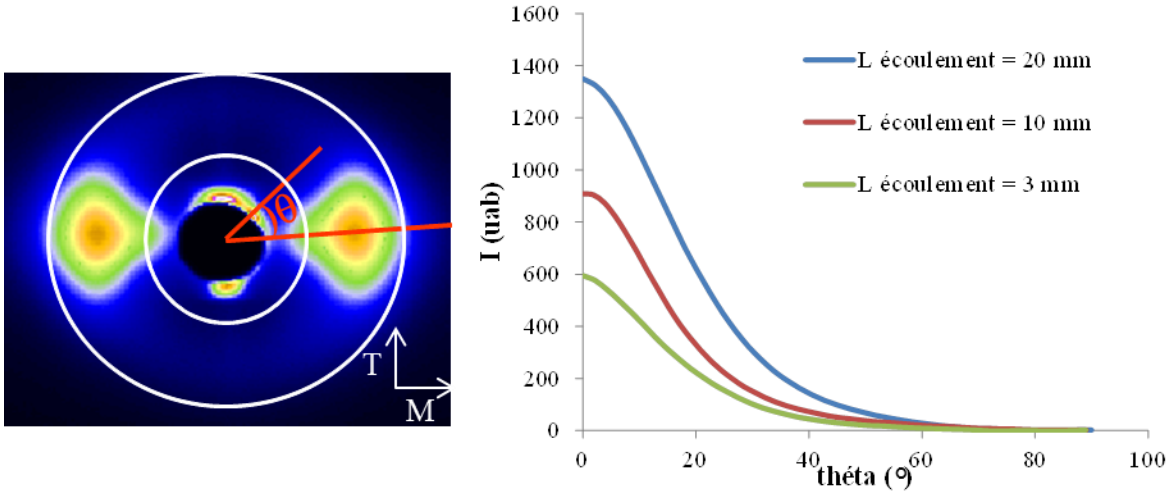


Figure 3.34 : Courbes d'intensités azimuthales diffusées à différentes longueurs d'écoulement pour une plaque de PEhd d'épaisseur de 0,5 mm injectée avec un temps d'injection de 0,1 s et une température moule de 80°C

Sur la figure 3.35, on remarque que l'orientation moyenne des lamelles dans l'épaisseur peut être supérieure dans le cas de la pièce de 1 mm à cause de la longueur d'écoulement qui induit une couche solidifiée pendant le remplissage très épaisse.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

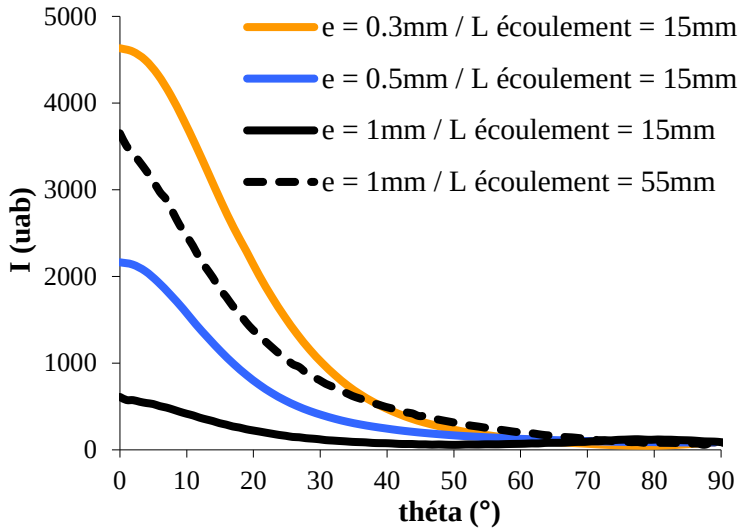


Figure 3.35 : Courbes d'intensités azimuthales diffusées pour des plaques de PEhd injectées à différentes épaisseurs (mm) et longueur d'écoulement (mm) et avec une vitesse d'injection d'environ 100 mm/s

La figure 3.36 montre l'influence des épaisseurs injectées et des vitesses d'injection sur l'orientation. Il est clair que l'augmentation des ces deux paramètres conduit à une diminution de l'orientation confirmant l'effet paradoxal de la vitesse d'injection sur les orientations moléculaires et lamellaires.

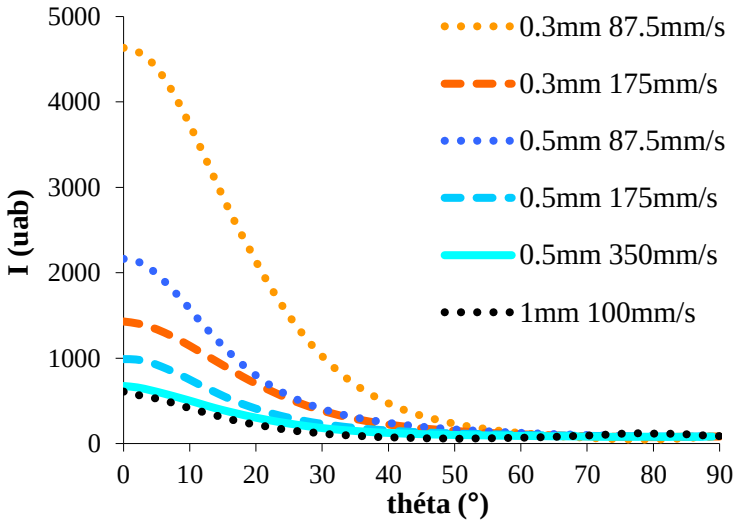


Figure 3.36 : Courbes d'intensités azimuthales diffusées pour des plaques de PEhd injectées à différentes épaisseurs (mm) et vitesses d'injection (mm/s)pour une longueur d'écoulement de 15 mm.

1.6. Microinjection de PEHd : récapitulatif

- La couche de peau a une épaisseur d'environ 50 µm quelles que soient les conditions d'injection.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

- Deux couches distinctes sont visibles sur les micrographies en microscopie optique dans les micropièces tandis que quatre couches sont classiquement observées dans les macropièces.
- En injection, les efforts d'écoulement et les taux de cisaillement les plus élevés sont localisés dans la couche (sous-cutanée) de cisaillement. Par contre, en microinjection, les cisaillements les plus intenses sont localisés dans la peau. Dans les deux cas, l'intensité des cisaillements est illustrée par la présence de shish-kebabs à lamelles droites.
- Les niveaux globaux d'orientation ne semblent pas très supérieurs en faibles épaisseurs car les temps d'injection et les longueurs d'écoulement sont beaucoup plus faibles. Le paramètre 'longueur d'écoulement' est donc un paramètre clé.
- Des gradients d'orientation très importants existent dans l'épaisseur des pièces qui semble apparemment uniforme en microscopie optique.
- Les épaisseurs des lamelles cristallines et des longues périodes semblent ne dépendre que de la température du moule avec une augmentation des épaisseurs de 10 à 20% lorsque la température passe de 40 à 80°C.
- L'augmentation de la température de moule et de la vitesse d'injection diminue l'orientation moléculaire et par conséquent celles des lamelles en donnant plus de temps aux chaînes de polymère pour se relaxer.

2. Morphologies induites dans les échantillons de PA12 microinjectés

Les échantillons en PA12 microinjectés ont été découpés de la même manière que ceux en PEhd et les morphologies cristallines induites ont été déterminées à partir :

- Des micrographies prises en microscopie optique en lumière polarisée,
- Des figures de pôle WAXS des plans cristallographiques 020 et 001 et des fonctions d'orientation d'Hermans des trois axes cristallographiques *a*, *b* et *c* de la maille hexagonale, b étant l'axe des chaînes,
- Des figures de pôle SAXS et des fonctions d'orientation normales aux lamelles cristallines.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

2.1. Microscope optique

Les observations en microscopie optique des plaques de PA12 ayant une épaisseur de 0,3 mm montrent également et clairement deux couches visibles (Figure 3.37). La couche de peau a une épaisseur d'environ de 80 µm et se distingue par une plus grande transparence par rapport à la couche de cœur.

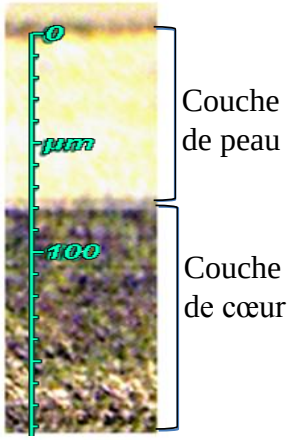
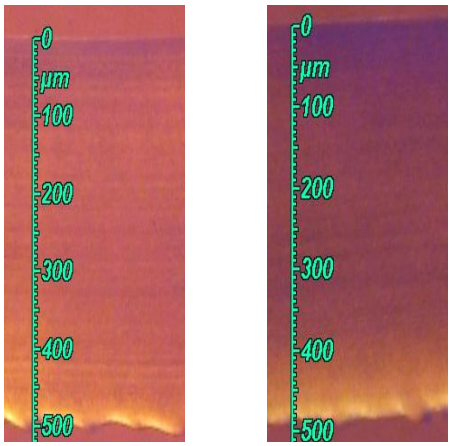


Figure 3.37 : Micrographies prises en lumière polarisée de la demi-épaisseur de PA12 injecté d'épaisseur de 0,3 mm

Cependant en augmentant l'épaisseur injectée jusqu'à 0,5 mm, la couche de peau n'est plus nettement visible car le contraste entre les couches de peau et de cœur est faible (Figure 3.38) et ceci quelle que soit la vitesse d'injection.



350 mm/s
0.07 s

87.5 mm/s
0.28 s

Figure 3.38 : Micrographies prises en lumière polarisée de la demi-épaisseur de PA12 injecté d'épaisseur de 0,5 mm à différents temps (s) et vitesse d'injection (mm/s).

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

2.2. Détermination de la texture et des orientations moléculaires

La détermination de la texture, des orientations moléculaires et lamellaires par WAXS et SAXS avec faisceau synchrotron a été faite sur des échantillons de 0,5 mm et 0,3 mm d'épaisseur, microinjectés avec un temps d'injection de 0,1 s et une température moule de 105°C.

2.2.1. Plaque de 0,5 mm d'épaisseur

Les figures de pôle SAXS ainsi que les fonctions d'orientation correspondantes à l'échantillon d'épaisseur de 0,5 mm (Figure 3.39) montrent clairement une isotropie dans toute la profondeur. Toutefois, on remarque au niveau de la couche de peau, une légère orientation des lamelles normalement à la direction d'écoulement M.

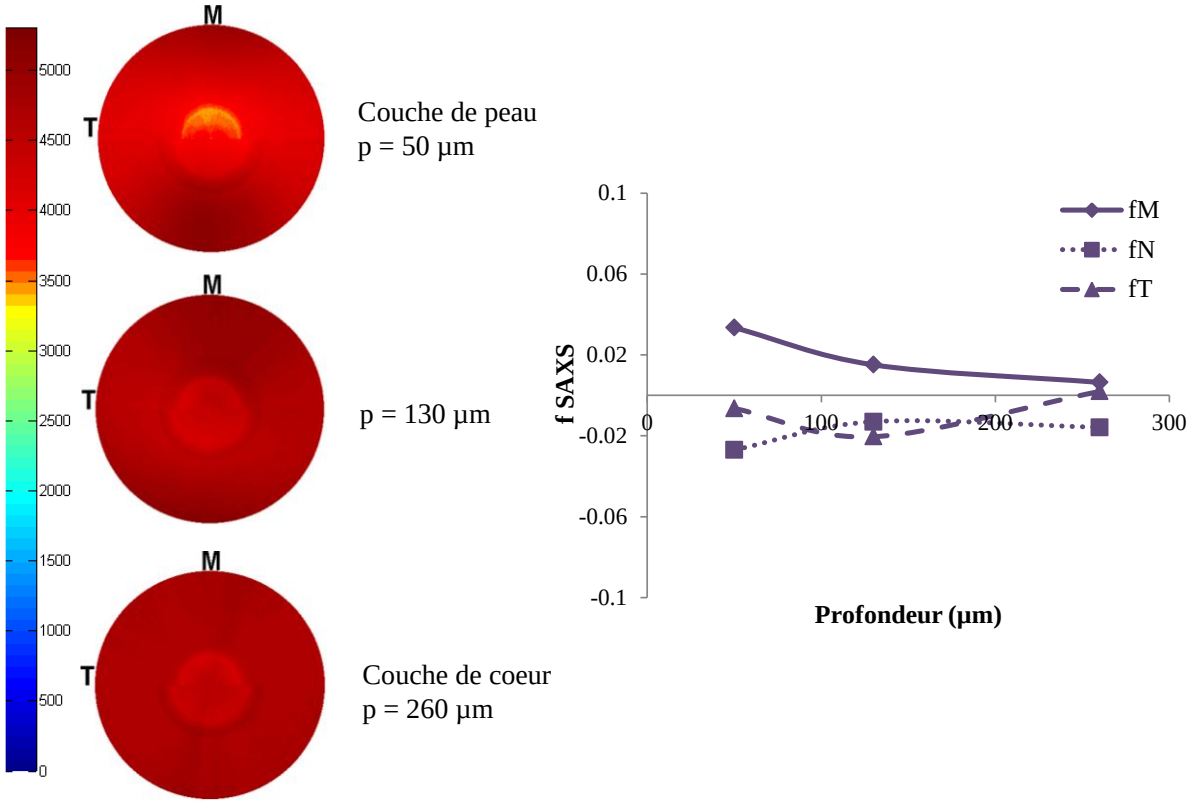


Figure 3.39 : Figures de pôle par SAXS avec faisceau synchrotron à différentes profondeurs d'une plaque de 0,5 mm d'épaisseur injectée en PA12 ainsi que les fonctions d'orientation correspondantes. Temps d'injection = 0,1 s. Température du moule = 105°C.

Les figures de pôle WAXS (Figure 3.40) des plans de diffraction 020 et 001, à 50 µm de la surface, indiquent des maximas d'intensités diffractées selon le méridien et l'équateur respectivement. Sachant que les plans 020 et 001 correspondent respectivement à l'axe des chaînes b et au plan des liaisons hydrogène, nous pouvons alors déduire que les chaînes sont légèrement orientées selon la direction d'écoulement. Cependant, en s'approchant du cœur de l'échantillon, toute orientation disparait.

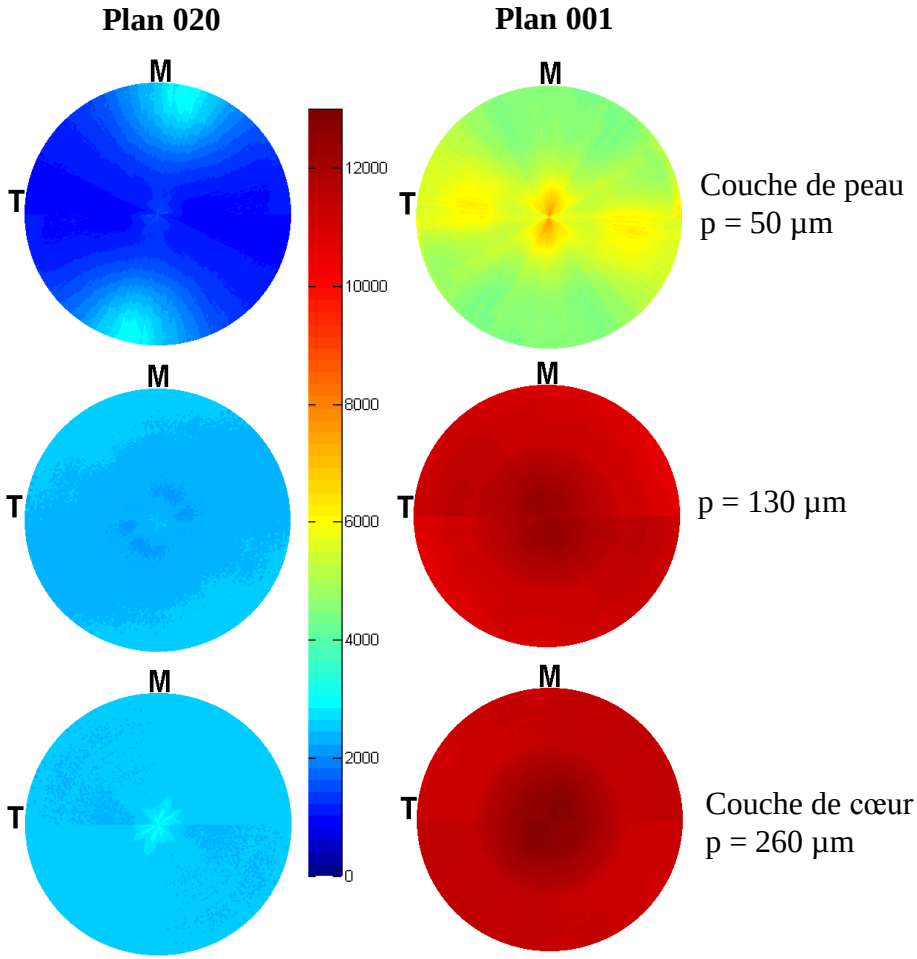


Figure 3.40 : Figures de pôle par WAXS avec faisceau synchrotron à différentes profondeurs d'une plaque de 0,5mm d'épaisseur injectée en PA12. Temps d'injection = 0,1s, Température du moule=105°C.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

L'évolution des fonctions d'orientation des différents axes cristallographiques dans les directions d'écoulement M, normale N et transverse T à travers l'épaisseur (Figures 3.41 et 3.42) valide l'existence d'une orientation superficielle due à la cristallisation immédiate dès l'entrée du polymère dans le moule. Une microstructure peu orientée existe à la surface de l'échantillon au moment où le cœur présente des microstructures plutôt isotropiques vu les valeurs des fonctions d'orientation qui tendent vers zéro.

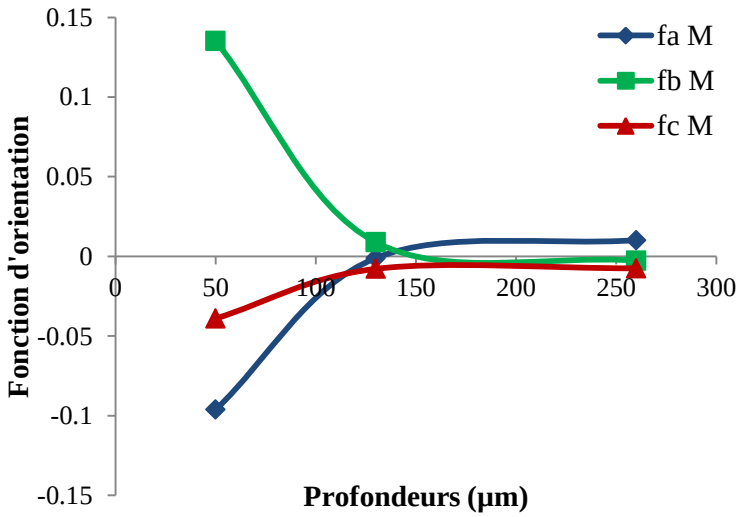


Figure 3.41 : Fonctions d'orientation des différents axes cristallographiques dans la direction de l'écoulement M à travers l'épaisseur d'une plaque de 0,5 mm d'épaisseur injectée en PA12.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

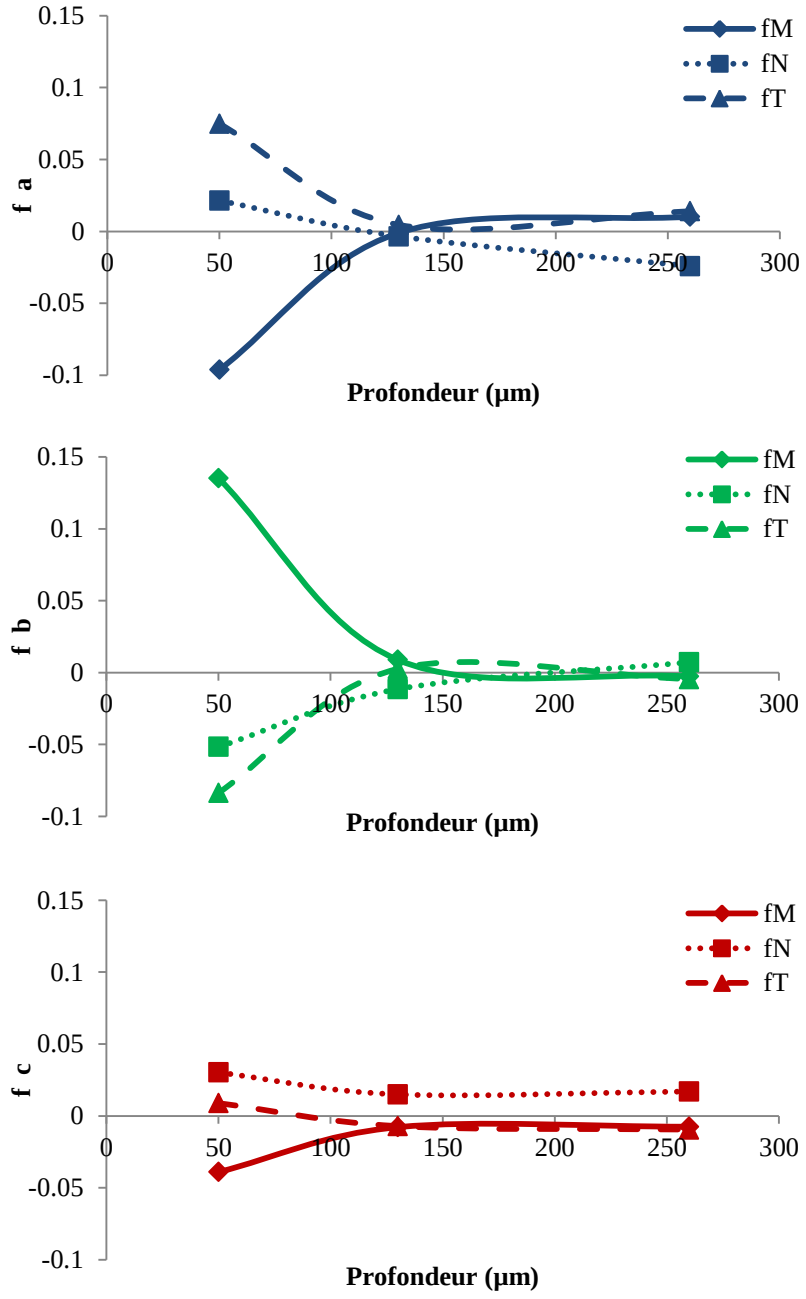


Figure 3.42 : Evolution des fonctions d'orientation des différents axes cristallographiques dans les directions M T et N à travers l'épaisseur pour la plaque de 0,5 mm d'épaisseur injectée en PA12.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

2.2.2. Plaque de 0,3 mm d'épaisseur

Les figures de pôle SAXS (Figure 3.43) montrent une anisotropie dans toute l'épaisseur. Une orientation lamellaire assez élevée est présente au niveau de la couche de peau et diminue progressivement en allant vers le centre de l'échantillon. Les lamelles croissent perpendiculairement à la direction d'écoulement et autour de celle-ci.

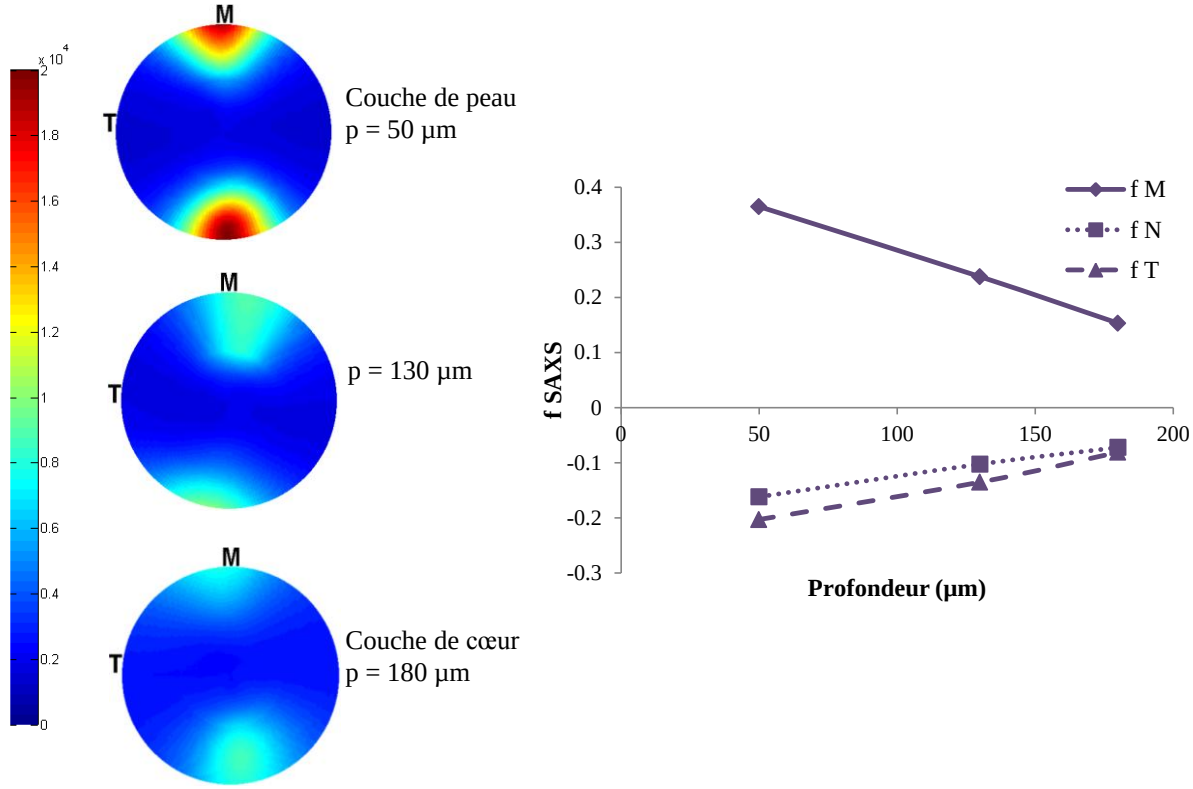


Figure 3.43 : Figures de pôle par SAXS avec faisceau synchrotron à différentes profondeurs d'une plaque de 0,3 mm d'épaisseur injectée en PA12 ainsi que les fonctions d'orientation correspondantes. Temps d'injection = 0,1 s. Température du moule = 105°C.

À 50 µm, 130 µm et 180 µm de la surface, toutes les figures de pôle WAXS des plans 020 présentent des diffractions d'intensité selon le méridien (plan MN) et celles des plans 001 révèlent des diffractions selon l'équateur (plan NT) (Figure 3.44). On observe une forte orientation des chaînes dans la direction d'injection, qui s'atténue légèrement en allant vers le cœur (Figure 3.45) avec f*b*M = 0,3 au niveau de la couche de peau et f*b*M = 0,2 au niveau du cœur. Cela indique l'absence des sphérolites et la présence d'une structure orientée dans toute l'épaisseur.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

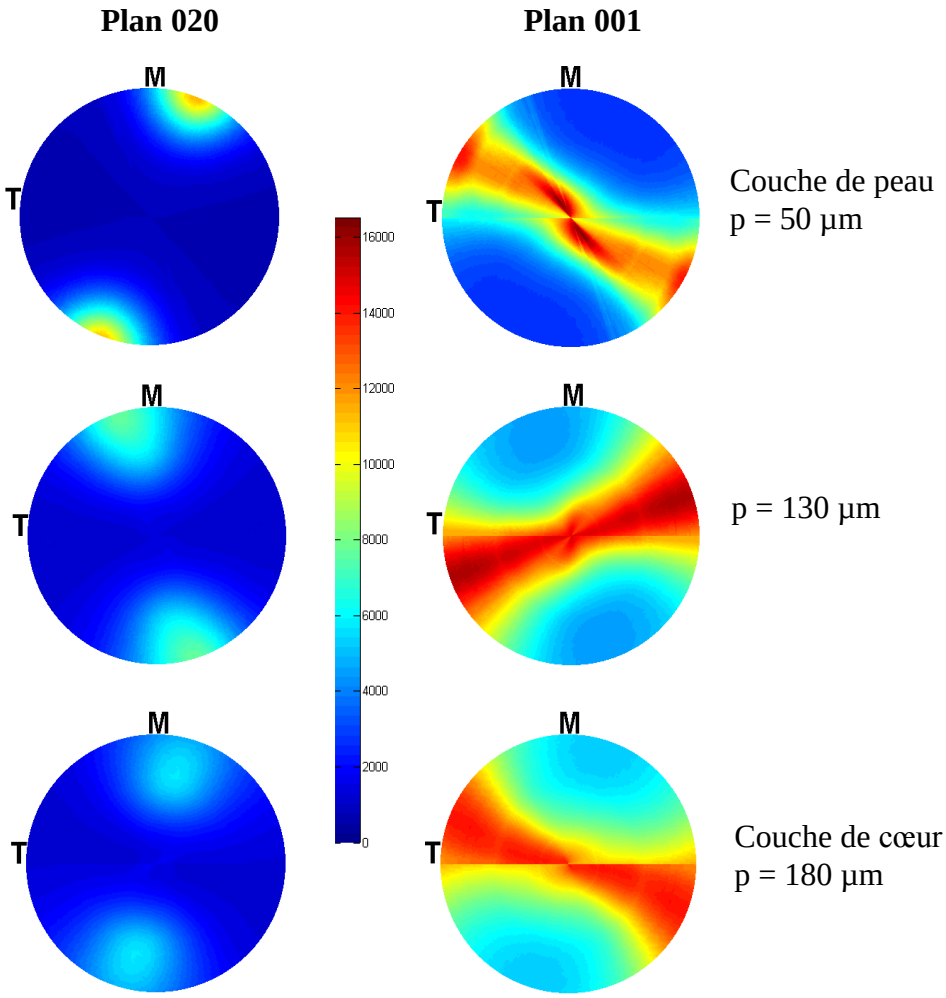


Figure 3.44 : Figures de pôle par WAXS avec faisceau synchrotron à différentes profondeurs d'une plaque de 0,3mm d'épaisseur injectée en PA12. Temps d'injection = 0,1s, Température du moule=105 °C.

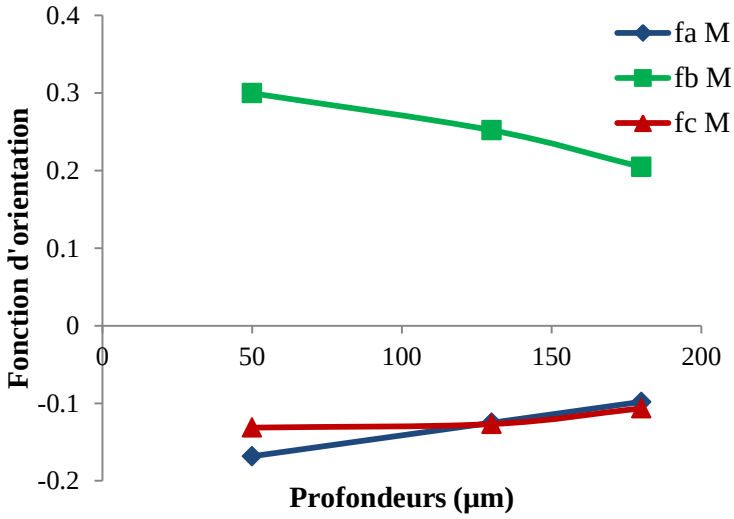


Figure 3.45 : Fonctions d'orientation des différents axes cristallographiques dans la direction de l'écoulement à travers l'épaisseur d'une plaque de 0,3 mm d'épaisseur injectée en PA12.

Les variations des fonctions d'orientation des axes cristallographiques selon les trois directions de référence sont illustrées dans la Figure 3.46.

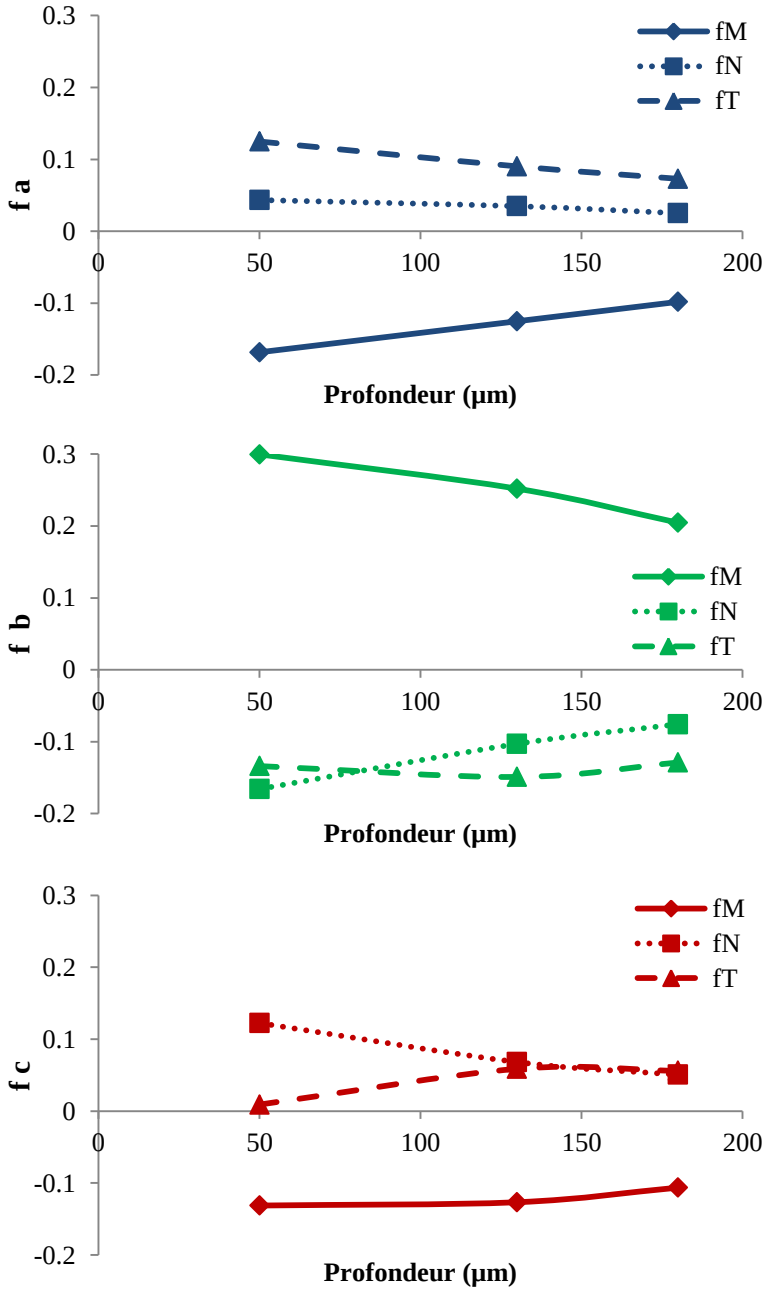


Figure 3.46 : Evolution des fonctions d'orientation des différents axes cristallographiques dans les directions M T et N à travers l'épaisseur d'une plaque de 0,3 mm d'épaisseur injectée en PA12.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

2.2.3. Plaque de 0,2 mm d'épaisseur

Pour les mêmes raisons citées dans le paragraphe 1.2.4, les microstructures et les orientations cristallines et lamellaires rencontrées dans les plaques de PA12 d'épaisseur de 0,2 mm ne peuvent pas facilement être comparées à celle des plaques d'épaisseur 0,3 ou 0,5 mm.

Les figures de pôles SAXS (Figure 3.47) montrent au niveau de la couche de peau, une diffusion d'intensité selon le méridien qui implique une orientation élevée des lamelles normale à la direction d'écoulement. Cette orientation s'affaiblie au cœur de l'échantillon.

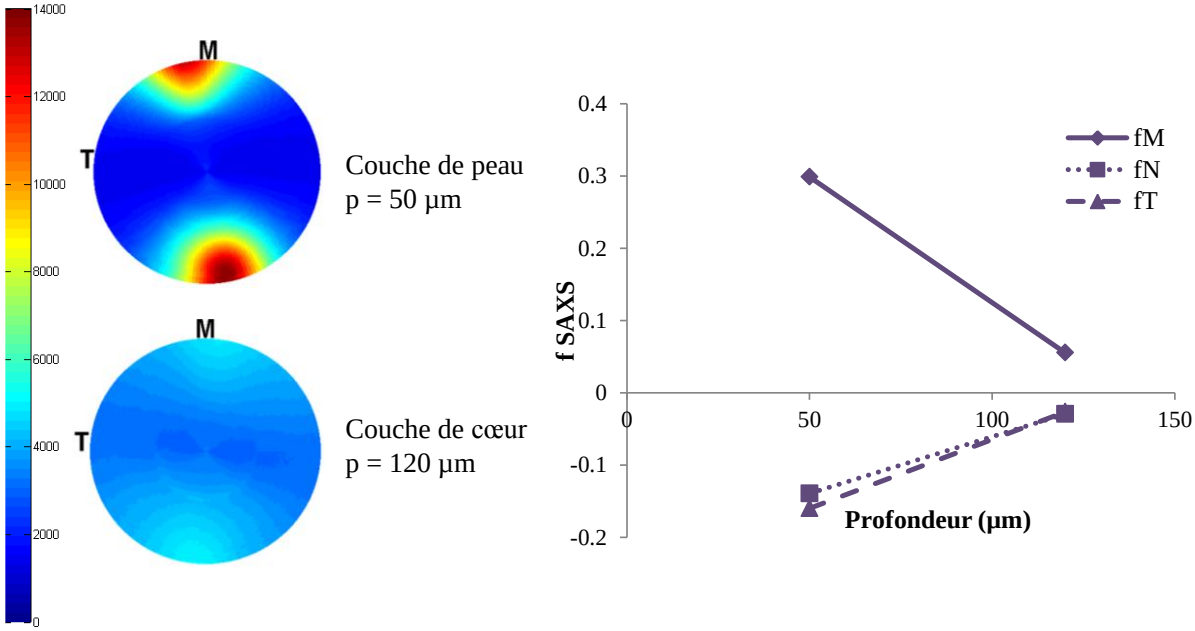


Figure 3.47 : Figures de pôle par SAXS avec faisceau synchrotron à différentes profondeurs d'une plaque de 0,2 mm d'épaisseur injectée en PA12 ainsi que les fonctions d'orientation correspondantes. Temps d'injection = 0,04 s. Température du moule = 105°C.

Les figures de pôle des plans 020 et 001 (Figure 3.48) affichent des intensités de diffraction cohérente avec les mesures SAXS. Les fonctions d'orientation de cette plaque de 0,2 mm sont inférieures à celles de 0,3 mm. Les raisons sont les mêmes que pour le PEhd : une longueur d'écoulement plus faible et une vitesse d'injection plus rapide.

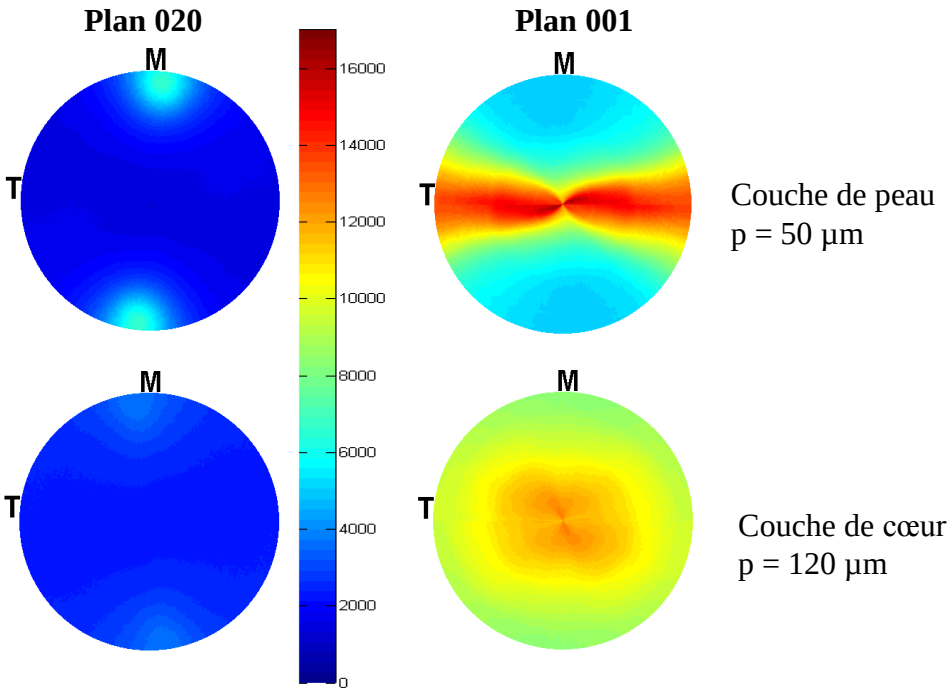


Figure 3.48 : Figures de pôle par WAXS avec faisceau synchrotron à différentes profondeurs d'une plaque de 0,2 mm d'épaisseur injectée en PA12. Temps d'injection = 0,04s, Température du moule = 105°C.

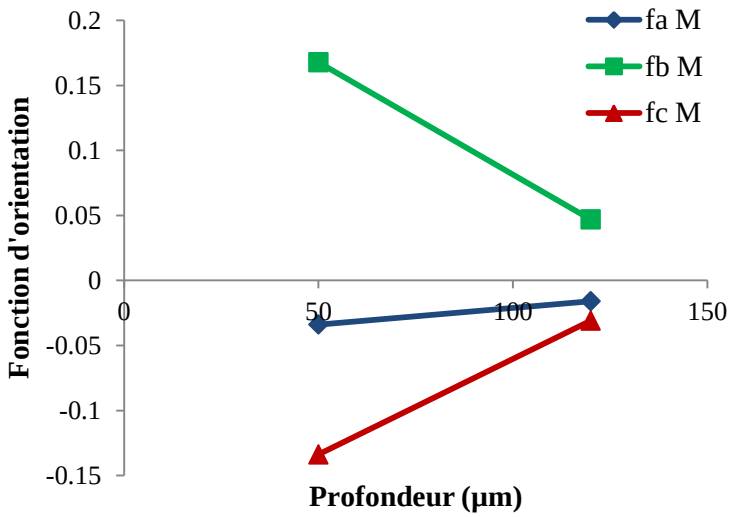


Figure 3.49 : Fonctions d'orientation des différents axes cristallographiques dans la direction de l'écoulement à travers l'épaisseur d'une plaque de 0,2 mm d'épaisseur injectée en PA12.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

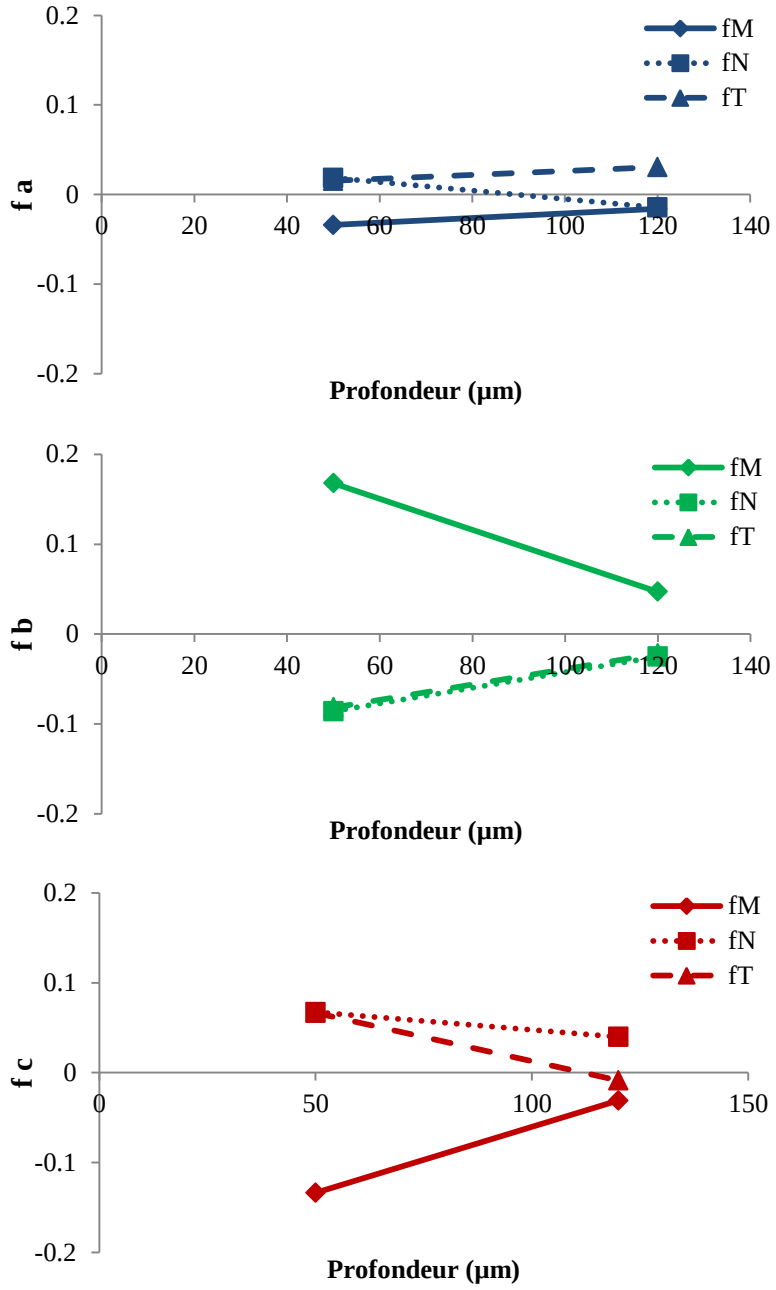


Figure 3.50 : Variation des fonctions d'orientation des différents axes cristallographiques dans les directions M T et N à travers l'épaisseur d'une plaque de 0,2 mm d'épaisseur injectée en PA12.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

2.3. Analyse des dimensions lamellaires

Les mesures de densimétrie des échantillons entiers d'épaisseur de 0,3 et 0,5 mm, ont affiché des valeurs de cristallinité de 23 % et 22% respectivement. Ces valeurs ont aidé dans la détermination des épaisseurs amorphes et cristallines. Les dimensions lamellaires n'ont pu être calculées à partir des clichés SAXS que pour les échantillons d'épaisseur de 0,3 mm. En fait, l'isotropie des échantillons de 0,5 mm d'épaisseur a rendu difficile l'extrapolation des courbes de diffusion ($I.q^2$ en fonction de q) aux grands et petits q et par conséquent la détermination de la fonction d'autocorrélation aussi.

Les dimensions lamellaires ne semblent pas dépendre de la distance à la surface du polymère comme le montre la figure 3.51. Pour une épaisseur injectée de 0,3 mm, l'épaisseur cristalline varie entre 23 Å et 29 Å en passant de la peau vers le cœur de l'échantillon. L'épaisseur amorphe intercristalline varie entre 58 Å et 54 Å.

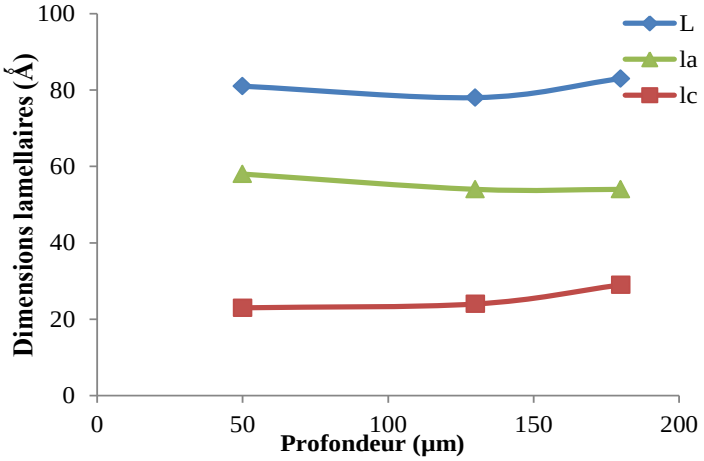


Figure 3.51 : Dimensions lamellaires à travers l'épaisseur d'une plaque de 0,3 mm d'épaisseur injectée en PA12. Temps d'injection = 0,1 s et température moule = 105°C.

2.4. Influence de l'épaisseur

La figure 3.52 présente une comparaison des orientations cristallines d'une plaque de 0,3 mm d'épaisseur et d'une autre de 0,5 mm d'épaisseur. La vitesse d'avancement du front de matière est la même ce qui n'est pas le cas des taux de cisaillement et de la vitesse de refroidisement. La diminution de l'épaisseur injectée, augmente les taux de cisaillement et la vitesse de cristallisation du polymère et donc une augmentation considérable des niveaux d'orientation peut alors être observée. Pour une épaisseur de plaque de 0,3 mm,

une orientation élevée est maintenue dans toute la profondeur alors qu'elle est quasi nulle pour des échantillons d'épaisseur de 0,5 mm.

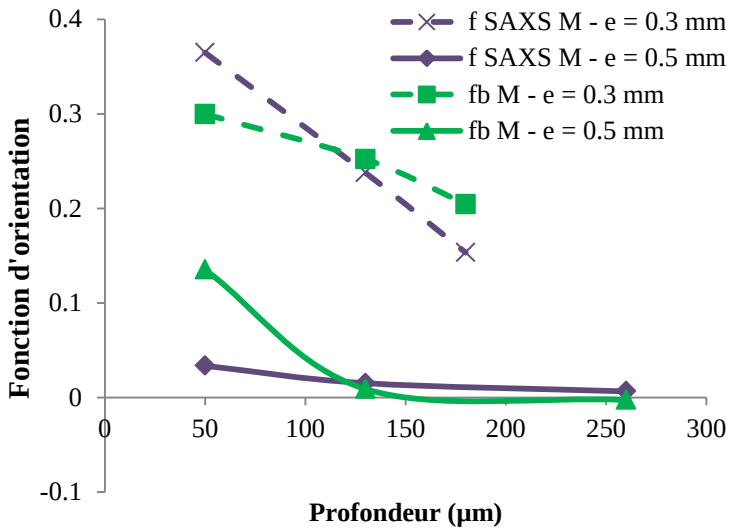


Figure 3.52 : Influence de l'épaisseur injectée sur les fonctions d'orientation de l'axe des chaînes b et des normales aux lamelles selon la direction d'injection M à travers l'épaisseur des plaques de 0,5 mm et de 0,3 mm injectées en PA12. Temps d'injection = 0,1 s. Température du moule = 105°C.

On remarque une très forte influence couplée de la vitesse de refroidissement et du taux de cisaillement sur la cristallisation du PA12.

2.5. Microinjection de PA12 : récapitulatif

- Deux couches distinctes sont visibles sur les micrographies en microscopie optique dans les micropièces d'épaisseur de 0.3 mm. La couche de peau possède une épaisseur d'environ 80 µm au lieu de 50 µm pour le PEhD. La raison pourrait être une conductivité thermique légèrement supérieure pour le PA12, une différence plus importante entre température de moule et température de cristallisation, ou une résistance de contact entre polymère et moule inférieure du à la plus faible viscosité.
- Les niveaux globaux d'orientation semblent fortement dépendre de l'épaisseur injectée. Une orientation élevée est remarquée dans les plaques de 0,3 mm à toutes les profondeurs contrairement aux plaques de 0,5 mm où juste une orientation superficielle existe.
- Comme pour la plaque en PEhD, la plaque de 0,2 mm possède moins d'orientation cristalline que la plaque de 0,3 mm. La forme du seuil, la vitesse d'injection et la longueur d'écoulement peuvent expliquer ce résultat.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

Conclusion et perspectives

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

Le procédé de microinjection demande à la fois la maîtrise de la plastification d'un petit volume de matière pour éviter sa dégradation au cours du temps et le contrôle du remplissage d'une cavité de faible volume. La technologie classique de l'injection dans laquelle la vis assure les fonctions de plastification, dosage et injection de la matière ne garantit plus une bonne maîtrise du procédé. Conscient de ces problèmes, avec la société GETELEC et le CEMEF de MinesParisTech, nous avons participé au développement d'un nouveau concept de machine de microinjection dans le cadre du projet ANR Mat&Pro Micronnect. La plastification de la matière est basée sur le principe d'un cylindre tournant dans un cône de faible conicité mis au point il y a une vingtaine d'années sur le rhéomètre RHEOPLAST. Cette technologie permet de contrôler parfaitement les conditions de plastification ; elle a été associée à un vérin électrique qui assure à la fois le dosage et l'injection de la matière dans un prototype construit par la société GETELEC, installé, mis au point et testé dans les locaux du PIMM. Très rapidement, nous sommes arrivés à maîtriser l'injection des polymères étudiés dans le moule de micro-plaque conçu pour l'étude. Une micro-capsule destinée à l'analyse biologique a même été injectée avec succès en série, ce qui a permis de valider complètement le concept de la machine.

Le procédé de microinjection des thermoplastiques permet de remplir des cavités moulantes de faibles épaisseurs avec pour conséquence des vitesses de refroidissement très importantes, typiquement une décade supérieure lorsque l'épaisseur est divisée par trois. Afin d'éviter un figeage prématuré lors du remplissage, les temps de remplissage sont très courts et généralement inférieurs au dixième de seconde, ce qui induit des vitesses de déformation théoriquement colossales, de l'ordre de 10^5 à10^6 s^{-1}, si on suppose le non glissement à la paroi. Pour les polymères semi-cristallins, le fort couplage entre vitesse de refroidissement et vitesse de déformation est déjà connu pour engendrer en injection des orientations moléculaires importantes et des structures cristallines spécifiques tels que des shish-kebabs qui induisent des variations importantes de propriétés mécaniques. Quelles sont alors les conséquences pour les pièces microinjectées lorsque les vitesses de refroidissement et de déformation atteignent de telles valeurs ? Le but du travail de recherche était de répondre précisément à cette question.

La microstructure cristalline induite dans des plaques de 200, 300 et 500 µm a été analysée pour deux polymères semi-cristallins, le polyéthylène haute densité comme polymère de référence largement étudié en injection et le polyamide 12 plus susceptible

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

d'être utilisé en microinjection compte tenu de ses bonnes propriétés mécaniques. Les micrographies prises en lumière polarisée ne montrent que deux couches distinctes, une couche de peau et une couche de cœur, alors que trois à quatre couches sont visibles dans des pièces plus épaisses. L'épaisseur de la couche de peau, indépendante de l'épaisseur et de la vitesse d'injection, montre que la morphologie est obtenue lors du contact du polymère fondu avec le moule. Cependant, cette couche de peau n'est transparente qu'en microinjection, mais pas pour les épaisseurs couramment rencontrées en injection, on en déduit que les entités cristallines sont très petites, de taille inférieure à la longueur d'onde de la lumière et sans doute induites par des vitesses de déformation très élevée en microinjection. Une analyse fine des plaques de 500µm montre que la couche de cœur est solidifiée après le remplissage de la cavité. Il s'agit là sans doute de la différence la plus importante avec l'injection classique où une couche très orientée de 0,1 à 0,3 mm solidifiée pendant le remplissage apparaît très nettement.

L'étude approfondie de la morphologie cristalline a été réalisée à partir de mesures de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et de diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS).Une analyse dans l'épaisseur des micro-plaques a nécessité l'utilisation d'un faisceau X de faible épaisseur (30µm) que seul un synchrotron peut facilement délivrer. Ces essais ont été réalisés sur la ligne SWING de Soleil. Lors des rotations successives de chaque échantillon cylindrique découpé dans les plaques, les intensités diffractées et diffusées par la microstructure cristalline ont été enregistrées à différentes profondeur dans l'échantillon sur une caméra CCD bidimensionnelle. Les figures de pôle des normales aux lamelles cristallines et des normales aux plans cristallographiques ont été reconstruites respectivement à partir des clichés de diffusion et de diffraction. Les fonctions d'orientation d'Hermans des normales aux lamelles et des axes cristallographiques ont pu être déterminées dans les 3 directions de références de l'échantillon : machine, transverse et normale au plan des plaques.

En injection, pour des épaisseurs supérieures à 1 mm typiquement, le maximum d'orientation moléculaire apparait dans la couche solidifiée pendant le remplissage qui se situe sous la peau, avec pour le PEhD des shish-kebabs à lamelles droites et une densité de germes élevée rendra la couche transparente. Cette couche est d'ailleurs d'autant plus épaisse que la longueur d'écoulement est importante, les orientations cristallines sont donc supérieures près du seuil d'écoulement. Si le niveau d'orientation des lamelles dans la peau

est sensiblement le même que dans la couche solidifiée pendant le remplissage (fbM ~ -0.3), les orientations des chaînes dans la direction de l'écoulement sont bien inférieures du fait d'une microstructure en lamelles torsadées ; cette morphologie traduit paradoxalement un niveau de contraintes d'écoulement plus faibles dans la peau malgré une vitesse de refroidissement beaucoup plus élevée qui ne laisse moins de temps au polymère de relaxer ses orientations. L'écoulement particulier de type fontaine au niveau du front de matière pourrait expliquer cela.

En microinjection, le maximum d'orientation moléculaire se trouve toujours dans la peau avec un niveau d'orientation qui augmente lorsque l'épaisseur diminue. Cela confirme le fait que la couche solidifiée pendant le remplissage autre que la peau est quasi inexistante à cause des temps d'injection extrêmement courts et des longueurs d'écoulement faibles. C'est la grande différence entre injection et microinjection. Les niveaux d'orientation de la peau en microinjection atteignent des valeurs très élevées, ce qui est cohérent avec la transparence de la peau observée en microscopie optique. Le niveau global d'orientation peut devenir très élevé pour certaines conditions de procédé lorsque l'épaisseur diminue, avec par exemple une plaque de 0,3 mm entièrement constituée de shish-kebabs de la peau au cœur, les lamelles des shish-kebabs à cœur étant néanmoins torsadées. La vitesse d'injection est un paramètre clé et comme pour l'injection, une vitesse d'injection plus importante conduit à des orientations plus faibles car après le remplissage de la cavité, les chaînes du polymère auront plus de temps pour relaxer leur orientation. Une température de moule élevée favorise également la relaxation des orientations en laissant plus de temps au polymère pour cristalliser avec pour conséquence un épaississement des lamelles cristallines ; l'augmentation de la tempétarure moule est d'ailleurs le seul paramètre qui influe de façon significative sur l'épaisseur des lamelles en microinjection. Paradoxalement, nous avons obtenu pour la plus petite épaisseur de plaque injectée, 0,2 mm, des orientations cristallines très faibles, même en peau ; pour ce changement radical de morphologie cristalline, nous ne voyons pas d'autre explication qu'un large glissement à la paroi pendant l'écoulement qui pourrait être initié par l'effet d'un seuil en « trou d'épingle » et qui limiterait les vitesses de déformation ou encore un effet de jet que nous ne pouvons pas exclure.

Finalement, les niveaux globaux d'orientation cristallines sont plus élevés en microinjection avec une proportion importantes de shish-kebabs, mais restent du même

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

ordre de grandeur que ceux rencontrés en injection, ces derniers sont induits par des longueurs d'écoulement importantes qui génèrent une couche cristallisée à haute vitesse de déformation pendant le remplissage. En conséquence, les propriétés mécaniques et dimensionnelles induites par l'écoulement a priori ne devraient pas être très différentes de celles rencontrées en injection.

Perspectives

Nous n'avons caractérisé que la morphologie cristalline et nous n'avons pas eu le temps de nous intéresser à l'orientation de la phase amorphe, pourtant, elle s'avère importante pour comprendre les mécanismes de relaxation des chaînes polymères, de cristallisation induite par l'écoulement et de retraits induits par le procédé. Le dichroïsme infrarouge nous semble être la méthode expérimentale la plus efficiente pour obtenir ces résultats.

L'obtention de pièces de très faibles épaisseurs (0,2 mm) avec des niveaux d'orientation très faibles a été possible sur la micropresse, alors que des niveaux d'orientation beaucoup plus importants ont été observés pour une épaisseur de 0,3 mm, voire 0,5 mm. Il faudrait comprendre précisément l'origine des phénomènes physiques pouvant expliquer ces observations importantes pour le procédé.

Enfin il conviendrait également de mesurer les propriétés mécaniques induites par le procédé et notamment leur anisotropie. Comme certaines plaques sont entièrement constituées de shish-kebabs, il nous parait intéressant d'appliquer des modèles micromécaniques en reprenant les travaux entrepris en ce sens au laboratoire il y a quelques années afin d'en vérifier leur pertinence sur la prédiction des propriétés élastiques et viscoélastiques anisotropes.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

Références

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

Abbasi, S., A. Derdouri, et al. (2011). "Properties of microinjection molding of polymer multiwalled carbon nanotube conducting composites." Polymer Engineering and Science **51**(5): 992-1003.

Abo el Maaty, M. I. et D. C. Bassett (2001). "On fold surface ordering and re-ordering during the crystallization of polyethylene from the melt." Polymer **42**(11): 4957-4963.

Agassant, J. F. (1996). La Mise en forme des matières plastiques. Paris, Technique & Documentation.

Aleman, C. et J. Casanovas (2004). "Computer experiments on crystalline nylons: Structural analysis of nylons with large aliphatic segments." Colloid and Polymer Science **282**(6): 535-543.

Amornsakchai, T., R. H. Olley, et al. (2000). "On the influence of initial morphology on the internal structure of highly drawn polyethylene." Polymer **41**(23): 8291-8298.

Attia, U. M., S. Marson, et al. (2009). "Micro-injection moulding of polymer microfluidic devices." Microfluidics and Nanofluidics **7**(1): 1-28.

Bafna, A., D. McFaddin, et al. (2007). "Integrated mechanism for the morphological structure development in HDPE melt-blown and machine-direction-oriented films." Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics **45**(14): 1834-1844.

Barham, P. J. et A. Keller (1977). "The problem of thermal expansion in polyethylene spherulites." Journal of Materials Science **12**(11): 2141-2148.

Bassett, D. C. (1981). Principles of polymer morphology, Cambridge University Press.

Beaumont, J. (2007). Runner and Gating Design Handbook. Cincinnati, Hanser.

Bédoui, F., J. Diani, et al. (2004). "Micromechanical modeling of elastic properties in polyolefins." Polymer **45**(7): 2433-2442.

Billoet, D. (2005). Moulage par injection multimatière, Techniques de l'ingénieur.

Bunn, C. W. (1939). "The crystal structure of long-chain normal paraffin hydrocarbons. The "shape" of the CH2 group." Transactions of the Faraday Society **35**: 482-491.

Bustos, F. (2004). Cristallisation sous cisaillement du polyethylene : Effet de l'architecture moléculaire. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon 1.

Carin, A. (2005). Etude expérimentale et modélisation thermomécanique de l'étape de calibration dans le procédé d'extrusion de tubes en polyamide 12. Thèse de doctorat, l'Ecole des Mines de Paris

Chen, M., D. Yao, et al. (2001). "Eliminating flow induced birefringence and minimizing thermally induced residual stresses in injection molded parts." Polymer-Plastics Technology and Engineering **40**(4): 491-503.

Chu, J. S., M. R. Kamal, et al. (2012). "Morphology development in the gate region of microinjection-molded thermoplastics." Polymer Engineering and Science **52**(4): 787-794.

Cojazzi, G., A. Fichera, et al. (1973). "The crystal structure of polylauryllactam (nylon 12)." Die Makromolekulare Chemie **168**(1): 289-301.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

Cser, F. (2001). "About the Lorentz correction used in the interpretation of small angle X-ray scattering data of semicrystalline polymers." Journal of Applied Polymer Science **80**(12): 2300-2308.

Dencheva, N., Z. Denchev, et al. (2008). "Relationship between the crystalline structure and mechanical behavior in isotropic and oriented polyamide 12." Journal of Applied Polymer Science **109**(1): 288-302.

Dencheva, N., T. G. Nunes, et al. (2005). "Crystalline structure of polyamide 12 as revealed by solid-state 13C NMR and synchrotron WAXS and SAXS." Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics **43**(24): 3720-3733.

Despa, M. S., K. W. Kelly, et al. (1999). "Injection molding of polymeric LIGA HARMs." Microsystem Technologies **6**(2): 60-66.

Elmoumni, A., H. H. Winter, et al. (2003). "Correlation of material and processing time scales with structure development in isotactic polypropylene crystallization." Macromolecules 36(17): 6453-6461.

Etienne, S. et L. David (2002). Introduction à la physique des polymères, Dunod.

Fernandez, C. E., M. Bermudez, et al. (2011). "Compared structure and morphology of nylon-12 and 10-polyurethane lamellar crystals." Polymer **52**(7): 1515-1522.

Fukushima, H., Y. Ogino, et al. (2005). "Crystallization of polyethylene under shear flow as studied by time resolved depolarized light scattering. Effects of shear rate and shear strain." Polymer **46**(6): 1878-1885.

Galeski, A. et G. Régnier (2009). Nano-and micromechanics of semicrystalline polymers, in Nano- and micromechanics of Polymer Blends and Composites, Ed. J. Karger, Hanser Publishers, Munich, 1-78.

Ganz, M. (2010). "Extremely economical micro parts." Kunststoffe International **100**(9): 99-101.

Gedde, U. W. and A. Mattozzi (2004). Polyethylene morphology. Advances in Polymer Science. **169:** 29-73.

Giboz, J., T. Copponnex, et al. (2007). "Microinjection molding of thermoplastic polymers: A review." Journal of Micromechanics and Microengineering **17**(6): 96-109.

Giboz, J., T. Copponnex, et al. (2009). "Microinjection molding of thermoplastic polymers: Morphological comparison with conventional injection molding." Journal of Micromechanics and Microengineering **19**(2): art. no. 025023

Giboz, J., A. B. Spoelstra, et al. (2011). "On the origin of the "core-free" morphology in microinjection-molded HDPE." Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics **49**(20): 1470-1478.

Gornik, C. (2004). "Injection Moulding of Parts with Microstructured Surfaces for Medical Applications." Macromolecular Symposia **217**(1): 365-374.

Gou, G., P. Xie, et al. (2012). Analysis of influences of processing parameters on filling behavior in microinjection molding with a hot runner nozzle. Key Engineering Materials. **501:** 117-121.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

Griffiths, C. A., S. S. Dimov, et al. (2007). "The effects of tool surface quality in micro-injection moulding." Journal of Materials Processing Technology **189**(1-3): 418-427.

Griffiths, C. A., S. S. Dimov, et al. (2011). "Cavity air flow behavior during filling in microinjection molding." Journal of Manufacturing Science and Engineering, Transactions of the ASME **133**(1): art. no. 011006.

Guo, C., F. H. Liu, et al. (2012). "Morphological evolution of HDPE parts in the microinjection molding: Comparison with conventional injection molding." Journal of Applied Polymer Science **126**(2): pp. 452-462**.**

Haudin, J. M. (1980). "Etude de la texture cristalline de gaines de polyéthylène basse densité réalisées à faibles taux de gonflage et de tirage." Ann. Chim. Fr. **5**: 513–534.

Hiramatsu, N., K. Haraguchi, et al. (1983). "Study of transformations among alpha, gamma and gamma prime forms in nylon 12 by X-ray and DSC." Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers & Short Notes **22**(2): 335-339.

Hobbs, J. K., A. D. L. Humphris, et al. (2001). "In-situ atomic force microscopy of polyethylene crystallization. 1. Crystallization from an oriented backbone." Macromolecules **34**(16): 5508-5519.

Hosier, I. L., D. C. Bassett, et al. (1995). "On the morphology of polyethylene crystallized from a sheared melt." Polymer **36**(22): 4197-4202.

Huong, D. M., M. Drechsler, et al. (1992). "Electron spectroscopic imaging of the morphology of in situ polyethylene 'shish kebabs'." Journal of Microscopy **166**(3): 317-328.

Inoue, K. et S. Hoshino (1973). "Crystal structure of nylon 12." Journal of Polymer Science **11**: 1077-1089.

Ito, H., Y. Yagisawa, et al. (2005). "Fundamental study on structure development of thin-wall injection molded products." Theoretical and Applied Mechanics Japan **54( )**: 263-268.

Jungmeier, A., G. W. Ehrenstein, et al. (2010). "New aspects of process induced properties of microinjection moulded parts." Plastics, Rubber and Composites **39**(7): 308-314.

Kamal, M. R., J. Chu, et al. (2010). "Morphology of microinjection moulded polyoxymethylene." Plastics, Rubber and Composites **39**(7): 332-341.

Kamal, M. R., A. I. Isayev, et al. (2009). Injection molding: technology and fundamentals. Cincinnati, Hanser.

Kantz, M. R. (1974). "Effects of melt processing variables on the morphology and properties of injection molded polypropylene." International Journal of Polymeric Materials **3**(3): 245-258.

Keith, H. D. et F. J. Padden Jr (1963). "A phenomenological theory of spherulitic crystallization." Journal of Applied Physics **34**(8): 2409-2421.

Keith, H. D. et F. J. Padden Jr (1984). "Twisting orientation and the role of transient states in polymer crystallization." Polymer **25**(1): 28-42.

Keller, A. et J. W. H. Kolnaar (1993). Chain extension and orientation: Fundamentals and relevance to processing and products. Book, Progress in Colloid and Polymer Science **92,** pp. 81-102

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

Keller, A. et M. J. Machin (1967). "Oriented Crystallization in Polymers." Journal of Macromolecular Science (Phys.) B1 **1**: 41-91.

Keum, J. K., C. Burger, et al. (2007). "Probing nucleation and growth behavior of twisted kebabs from shish scaffold in sheared polyethylene melts by in situ X-ray studies." Polymer **48**(15): 4511-4519.

Kukla, C., H. Loibl, et al. (1998). "Micro-injection moulding - the aims of a project partnership." Kunststoffe Plast Europe **88**(9): 6-7.

Kumaraswamy, G. (2005). "Crystallization of polymers from stressed melts." Journal of Macromolecular Science - Polymer Reviews **45**(4): 375-397.

Lee, B. K. et T. H. Kwon (2010). "Replication of multi-level microstructures by microinjection molding using modularized and sectioned micromold system." Transactions of the Korean Society of Mechanical Engineers, A **34**(7): 859-866.

Li, L., M. H. J. Koch, et al. (2003). "Crystalline structure and morphology in nylon-12: A small- and wide-angle X-ray scattering study." Macromolecules **36**(5): 1626-1632.

Liu, F., C. Guo, et al. (2011). "Morphological comparison of isotactic polypropylene parts prepared by micro-injection molding and conventional injection molding." Polymers for Advanced Technologies **23**(3): 686-694.

Lotz, B. et S. Z. D. Cheng (2005). "A critical assessment of unbalanced surface stresses as the mechanical origin of twisting and scrolling of polymer crystals." Polymer **46**(3): 577-610.

Lu, J. et H. J. Sue (2001). "Characterization of crystalline texture of LLDPE blown films using X-ray pole figures." Macromolecules **34**(6): 2015-2017.

Mahmoodi, M., S. S. Park, et al. (2012). "Feasibility study of thin microinjection molded components." Polymer Engineering and Science **52**(1): 180-190.

Marais, C. (2005). L'âge du plastique: découvertes et utilisations, L'Harmattan.

Marco, Y. and L. Chevalier (2008). "Microstructure changes in poly(ethylene terephthalate) in thick specimens under complex biaxial loading." Polymer Engineering and Science 48(3): 530-542.

Mendoza, R. (2005). Morphologies induites dans les pièces en polyoléfines moulées par injection. Thèse de doctorat, Ensam, Paris.

Michaeli, W., A. Rogalla, et al. (2000). "Processing technologies for the injection moulding of hybrid microstructures." Macromolecular Materials and Engineering **279**: 42-45.

Michaeli, W., A. Spennemann, et al. (2002). "New plastification concepts for micro injection moulding." Microsystem Technologies **8**(1): 55-57.

Mnekbi, C., M. Vincent, et al. (2010). "Polymer rheology at high shear rate for microinjection moulding." International Journal of Material Forming **3**(1): 539-542.

Mykhaylyk, O. O., P. Chambon, et al. (2010). "Control of structural morphology in shear-induced crystallization of polymers." Macromolecules **43**(5): 2389-2405.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

Na, B., Z. Li, et al. (2012). "Annealing-induced structural rearrangement and its toughening effect in injection-molded isotactic polypropylene." Polymer Engineering and Science **52**(4): 893-900.

Nagasawa, T., T. Matsumura, et al. (a) (1973). "Film forming process of crystalline polymer - 2. microstructure." Applied Polymer Symposium **20**: 295-313.

Nagasawa, T., T. Matsumura, et al. (b) (1973). "Film forming process of crystalline polymer - 1. Factors inducing a molecular orientation in tubular blow film." Applied Polymer Symposium **(20)**: 275-293.

Nam, J. Y., S. Kadomatsu, et al. (2002). "Thermal reversibility in crystalline morphology of LLDPE crystallites." Polymer **43**(7): 2101-2107.

Nguyen, Q. M. P., X. Chen, et al. (2011). "Effects of polymer melt compressibility on mold filling in micro-injection molding." Journal of Micromechanics and Microengineering **21**(9) art. no. 095019

Northolt, M. G., B. J. Tabor, et al. (1972). "Polymorphism in nylon 12." Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics **10**(1): 191-192.

Ogino, Y., H. Fukushima, et al. (2006). "Crystallization of isotactic polypropylene under shear flow observed in a wide spatial scale." Macromolecules **39**(22): 7617-7625.

Pantani, R., A. Sorrentino, et al. (2012). "Process-induced morphology distribution in injection molded syndiotactic polystyrene samples." Industrial and Engineering Chemistry Research **51**(33): 10840-10847.

Pantani, R., I. Coccorullo, et al. (2005). "Modeling of morphology evolution in the injection molding process of thermoplastic polymers." Progress in Polymer Science (Oxford) **30**(12): 1185-1222.

Pantani, R., V. Speranza, et al. (2002). "Morphology of injection moulded iPP samples." Macromolecular Symposia **185**: 309-326.

Pennings, A. J., J. M. A. A. van der Mark, et al. (1970). "Hydrodynamically induced crystallization of polymers from solution - III. Morphology." Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift fuer Polymere **237**(2): 336-358.

Piotter, V., J. Prokop, et al. (2010). "Multi-component microinjection moulding-trends and developments." International Journal of Advanced Manufacturing Technology **47**(1-4): 63-71.

Pople, J. A., G. R. Mitchell, et al. (1999). "The development of organized structures in polyethylene crystallized from a sheared melt, analyzed by WAXS and TEM." Polymer **40**(10): 2769-2777.

Rabiej, S. and M. Rabiej (2007). "A quantitative analysis of small- and wide-angle X-ray diffraction curves of homogeneous ethylene-1-octene copolymers." Journal of Applied Crystallography **40**(1): 605-608.

Ramesh, C. (1999). "Crystalline transitions in Nylon 12." Macromolecules **32**(17): 5704-5706.

Rastogi, S., L. Kurelec, et al. (1998). "Chain mobility in polymer systems: On the borderline between solid and melt. 2. Crystal size influence in phase transition and sintering of ultrahigh

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

molecular weight polyethylene via the mobile hexagonal phase." Macromolecules **31**(15): 5022-5031.

Rhee, S. aet J. L. White (2002). "Crystal structure and morphology of biaxially oriented polyamide 12 films." Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics **40**(12): 1189-1200.

Rhee, S. et J. L. White (2002). "Investigation of structure development in polyamide 11 and polyamide 12 tubular film extrusion." Polymer Engineering and Science **42**(1): 134-145.

Rosato, D. V., M. G. Rosato, et al. (2000). Injection Molding Handbook (3rd Edition), Springer - Verlag.

Rubin, I. I. (1973). Injection molding: theory and practice, Wiley.

Ruprecht, R., T. Gietzelt, et al. (2002). "Injection molding of microstructured components from plastics, metals and ceramics." Microsystem Technologies **8**(4): 351-358.

Ryan, A. J., J. L. Stanford, et al. (1997). "A synchrotron X-ray study of melting and recrystallization in isotactic polypropylene." Polymer **38**(4): 759-768.

Sammoura, F., J. Kang, et al. (2007). "Polymeric microneedle fabrication using a microinjection molding technique." Microsystem Technologies **13**(5-6): 517-522.

Samon, J. M., J. M. Schultz, et al. (2001). "Structure development during the melt spinning of poly(oxymethylene) fiber." Polymer **42**(4): 1547-1559.

Santa Cruz, C., N. Stribeck, et al. (1991). "Novel aspects in the structure of poly(ethylene terephthalate) as revealed by means of small-angle X-ray scattering." Macromolecules **24**(22): 5980-5990.

Schrauwen, B. A. G., L. C. A. V. Breemen, et al. (2004). "Structure, deformation, and failure of flow-oriented semicrystalline polymers." Macromolecules **37**(23): 8618-8633.

Schrauwen, B. A. G., L. E. Govaert, et al. (2002). "The influence of flow-induced crystallization on the impact toughness of high-density polyethylene." Macromolecular Symposia **185**: 89-102.

Schultz, J. M. (2003). "Self-induced field model for crystal twisting in spherulites." Polymer **44**(2): 433-441.

Strobl, G. R. et M. Schneider (1980). "Direct evaluation of the electron density correlation function of partially crystalline polymers." Journal of polymer science. Part A-2, Polymer physics **18**(6): 1343-1359.

Supaphol, P. et J. S. Lin (2001). "Crystalline memory effect in isothermal crystallization of syndiotactic polypropylenes: Effect of fusion temperature on crystallization and melting behavior." Polymer **42**(23): 9617-9626.

Theilade, U. A. et H. N. Hansen (2007). "Surface microstructure replication in injection molding." International Journal of Advanced Manufacturing Technology **33**(1-2): 157-166.

Tosello, G., A. Gava, et al. (2009). "Characterization and analysis of weld lines on micro-injection moulded parts using atomic force microscopy (AFM)." Wear **266**(5-6): 534-538.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

Turner-Jones, A. (1962). "The triclinic crystal form of polymethylenes and polyethylenes." Journal of Polymer Science **62**(174): 53-56.

Varlet, J., J. Pérez, et al. (1993). "Microstructure and mechanical properties of isotactic polypropylene (iPP)/polyamide 12 (PA12) blends." Journal of Materials Science **28**(20): 5560-5568.

Vasile, C. (2000). Handbook of polyolefins. New York, Marcel Dekker.

Viana, J. C., A. M. Cunha, et al. (2002). "The thermomechanical environment and the microstructure of an injection moulded polypropylene copolymer." Polymer **43**(15): 4185-4196.

Villemaire, J. P. et J. F. Agassant (1983). "Apparent viscosity measurements using a capillary viscometer with preshearing." Polymer Process Engineering **1**(3): 223-232.

Vonk, C. G. et G. Kortleve (1967). "X-ray small-angle scattering of bulk polyethylene - II. Analyses of the scattering curve." Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift fuer Polymere **220**(1): 19-24.

Wan, C., F. Zhao, et al. (2009). "Effect of POSS on crystalline transitions and physical properties of polyamide 12." Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics **47**(2): 121-129.

Wang, Y. D. et M. Cakmak (2001). "Spatial variation of structural hierarchy in injection molded PVDF and blends of PVDF with PMMA. Part II. Application of microbeam WAXS pole figure and SAXS techniques." Polymer **42**(9): 4233-4251.

Ward, I. M. aet P. D. Coates (2000). Solid Phase Processing of Polymers, Hanser Publishers.

Weber, L., W. Ehrfeld, et al. (1996). Micromolding: a powerful tool for large-scale production of precise microstructures. Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering **2879**: 156-167.

Whiteside, B. R., M. T. Martyn, et al. (2003). "Micromoulding: Process characteristics and product properties." Plastics, Rubber and Composites **32**(6): 231-239.

Whiteside, B. R., M. T. Martyn, et al. (2004). "Micromoulding: Process measurements, product morphology and properties." Plastics, Rubber and Composites **33**(1): 11-17.

Wilchinsky, Z. W. (1959). "On crystal orientation in polycrystalline materials [4]." Journal of Applied Physics **30**(5): 792.

Wu, C. H. et W. J. Liang (2005). "Effects of geometry and injection-molding parameters on weld-line strength." Polymer Engineering and Science **45**(7): 1021-1030.

Wu, T., Y. Li, et al. (2005). "Crystalline structure and phase structure of mLLDPE/LDPE blends." Polymer **46**(10): 3472-3480.

Wunderlich, B. (1973). Macromolecular physics, vol 1: Crystal structure, morphology, defects. New York, Academic Press.

Xie, L., G. Ziegmann, et al. (2009). "Effect of micro tensile sample's cross section shape on the strength of weld line in micro injection molding process." Microsystem Technologies **15**(7): 1031-1037.

Yang, C., X. Yin, et al. (a) (2012). Microinjection molding of polymer micromixers for biomedical application. Applied Mechanics and Materials. **138-189:** 941-945.

Yang, C., X. Yin, et al. (b) (2012). Experimental investigation of the mold surface roughness effect in microinjection molding. Applied Mechanics and Materials. **138-189:** 1258-1262.

Yao, D. and B. Kim (2002). "Development of rapid heating and cooling systems for injection molding applications." Polymer Engineering and Science **42**(12): 2471-2481.

Yung, K. L., Y. Xu, et al. (2012). "Sharp tipped plastic hollow microneedle array by microinjection moulding." Journal of Micromechanics and Microengineering **22**(1) art. no. 015016.

Zhang, K., Z. Liu, et al. (2011). "Cylindritic structures of high-density polyethylene molded by multi-melt multi-injection molding." Polymer **52**(17): 3871-3878.

Zhang, K. F. et Z. Lu (2008). "Analysis of morphology and performance of PP microstructures manufactured by micro injection molding." Microsystem Technologies **14**(2): 209-214.

Zhao, J., R. H. Mayes, et al. (2003). "Effects of Process Parameters on the Micro Molding Process." Polymer Engineering and Science **43**(9): 1542-1554.

Zhiltsova, T. V., M. S. A. Oliveira, et al. (2012). "Integral approach for production of thermoplastics microparts by injection moulding." Journal of Materials Science: 1-14.

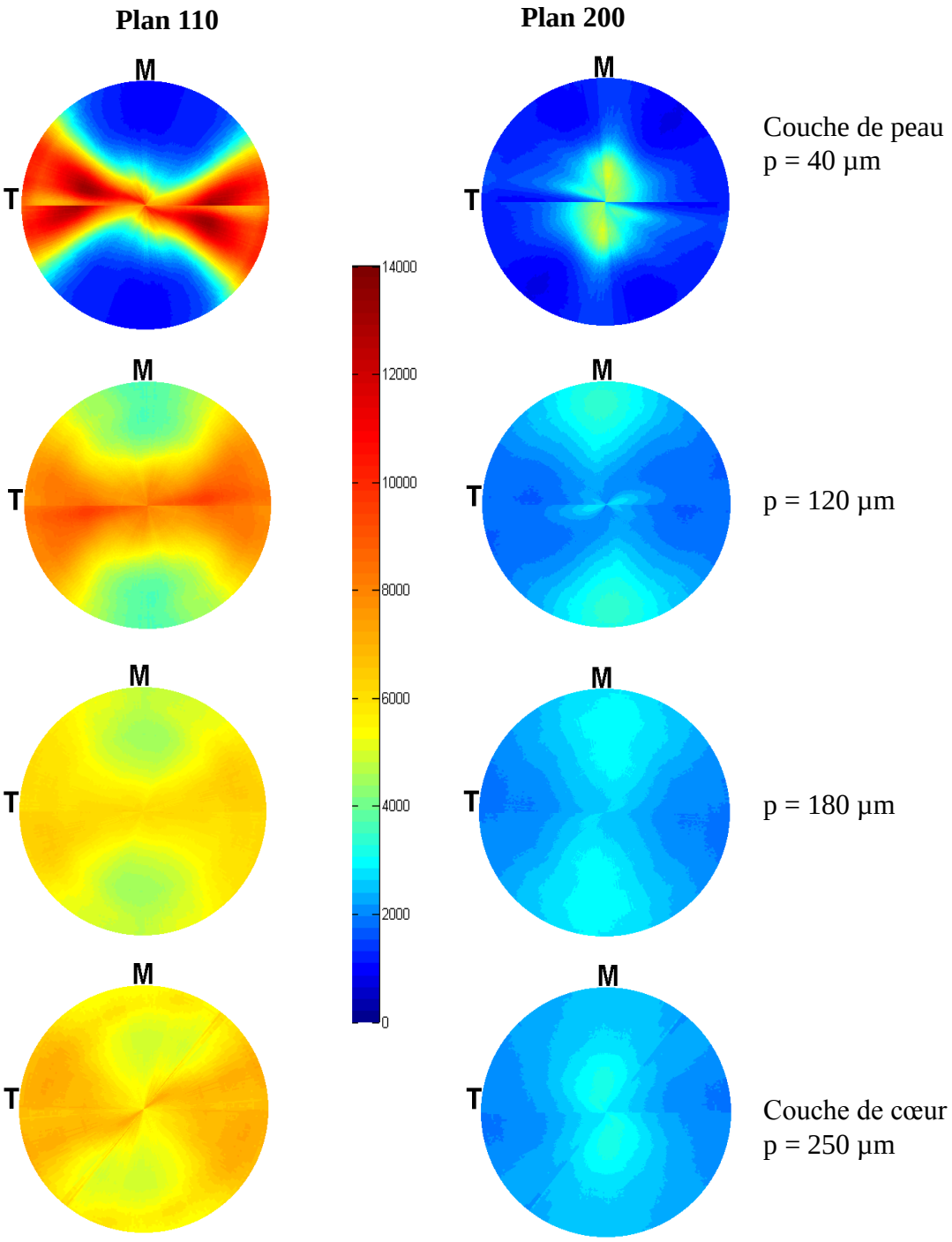
pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

Annexes

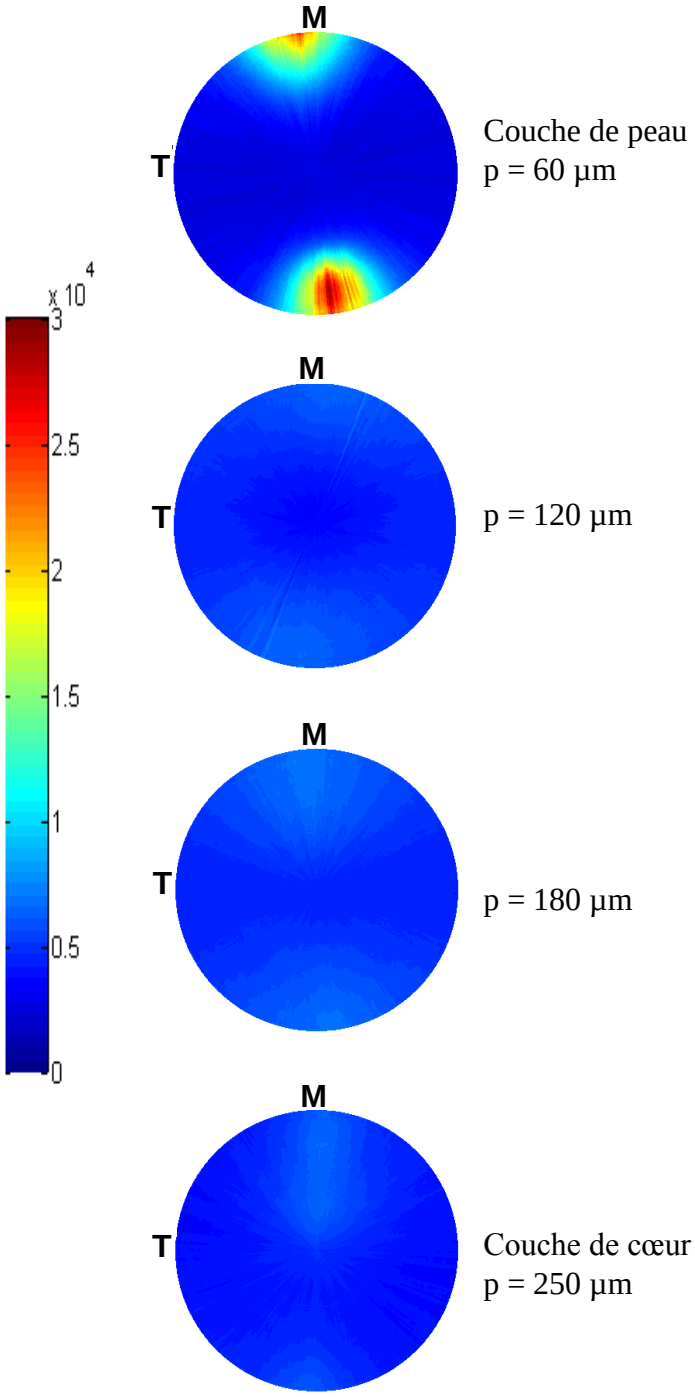
pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012



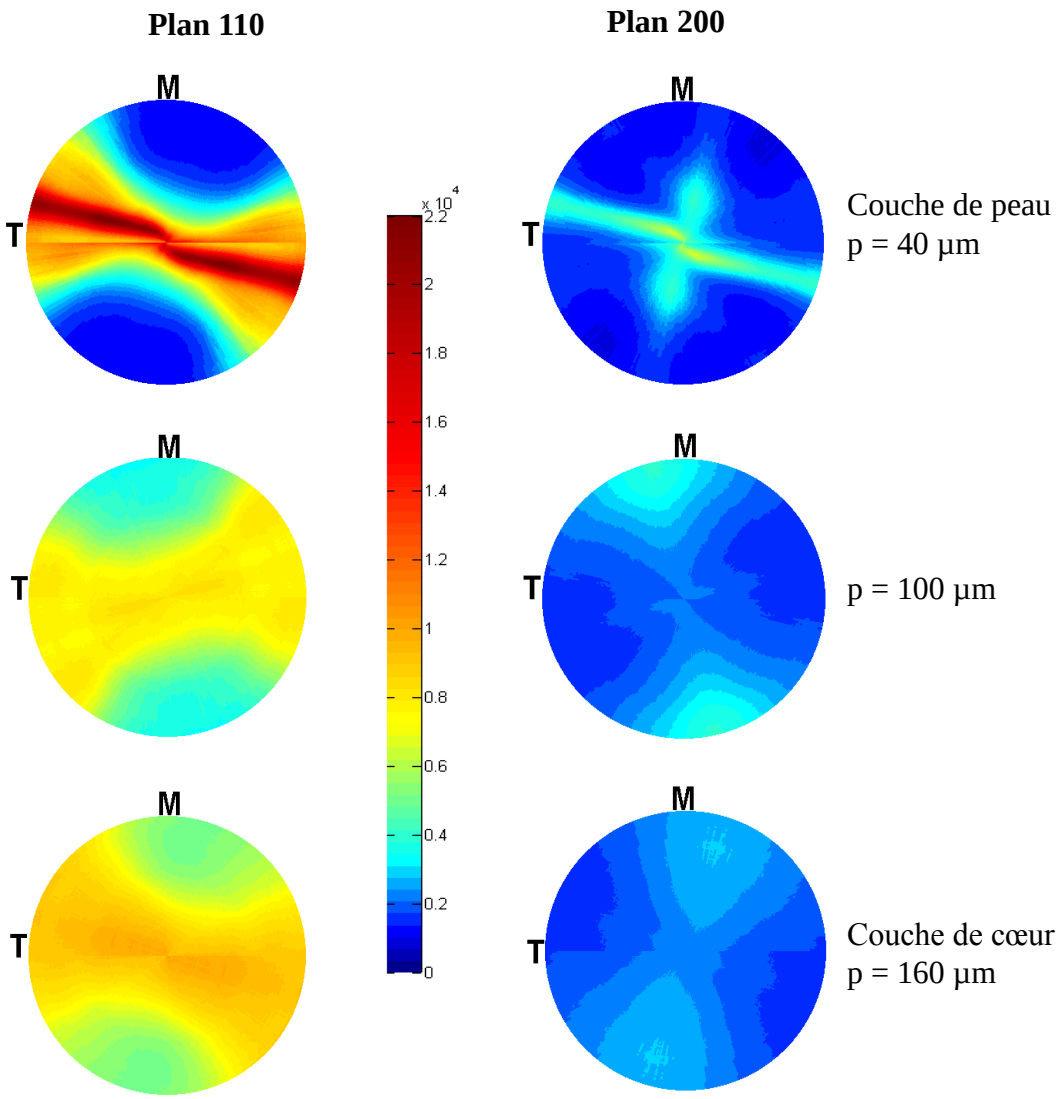
Annexe 1. Figures de pôle obtenues par WAXS avec faisceau synchrotron à différentes profondeurs d'une plaque de 0,5 mm d'épaisseur injectée en PE. Temps d'injection = 0,2 s, Température moule 80°C.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012



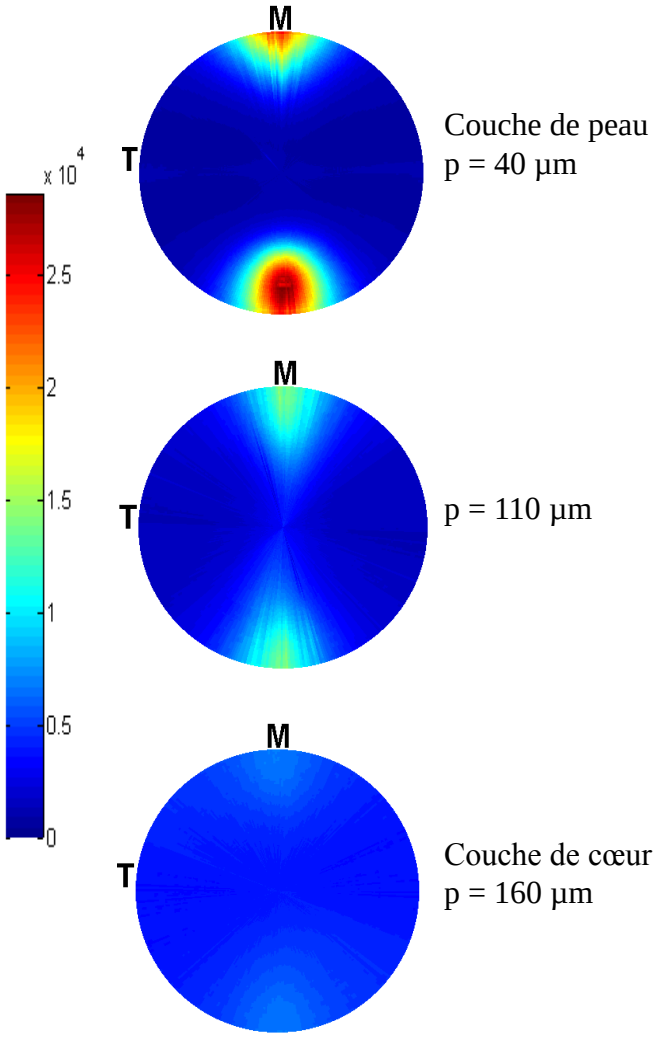
Annexe 2. Figures de pôle obtenues par SAXS avec faisceau synchrotron à différentes profondeurs d'une plaque de 0,5 mm d'épaisseur injectée en PE. Temps d'injection = 0,2 s, Température moule 80°C.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012



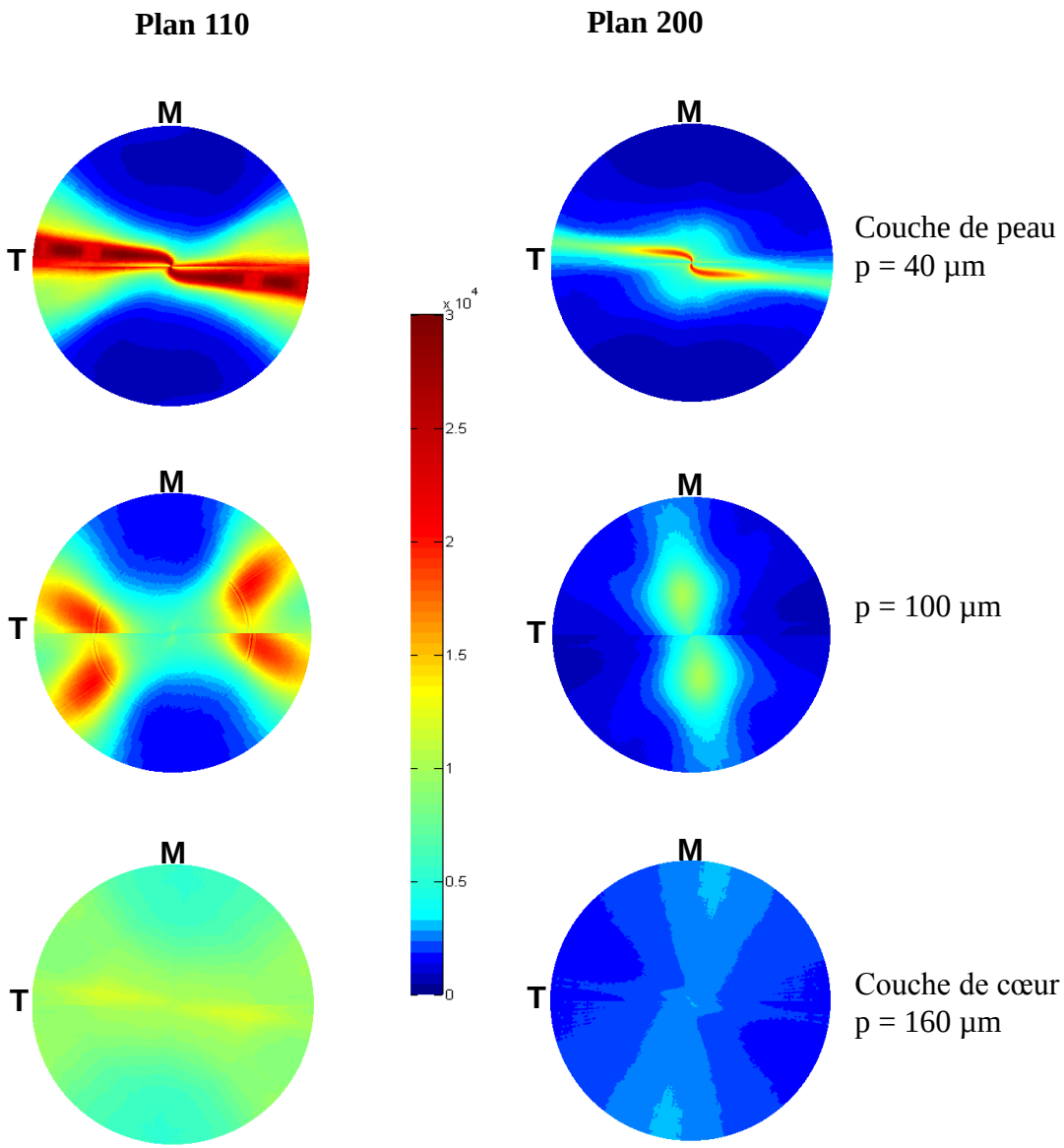
Annexe 3. Figures de pôle obtenues par WAXS avec faisceau synchrotron à différentes profondeurs d'une plaque de 0,3 mm d'épaisseur injectée en PE. Temps d'injection = 0,1 s, Température moule 80°C.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012



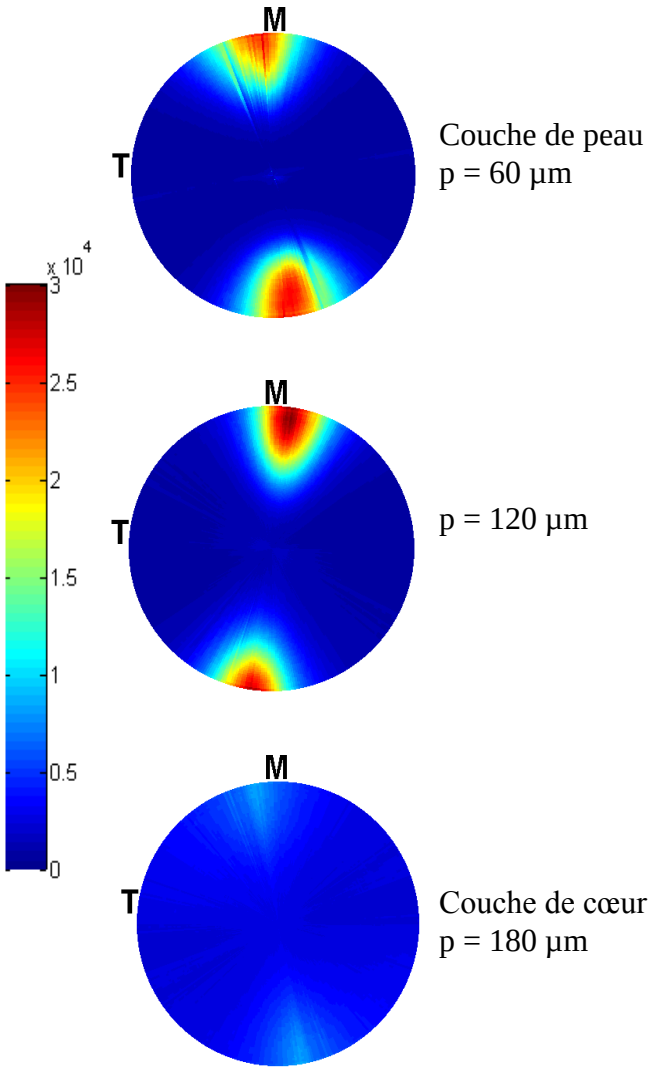
Annexe 4. Figures de pôle obtenues par SAXS avec faisceau synchrotron à différentes profondeurs d'une plaque de 0,3 mm d'épaisseur injectée en PE. Temps d'injection = 0,1 s, Température moule 80°C.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012



Annexe 5. Figures de pôle obtenues par WAXS avec faisceau synchrotron à différentes profondeurs d'une plaque de 0,3 mm d'épaisseur injectée en PE. Temps d'injection = 0,2 s, Température moule 80°C.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012



Annexe 6. Figures de pôle obtenues par SAXS avec faisceau synchrotron à différentes profondeurs d'une plaque de 0,3 mm d'épaisseur injectée en PE. Temps d'injection = 0,2 s, Température moule 80°C.

pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

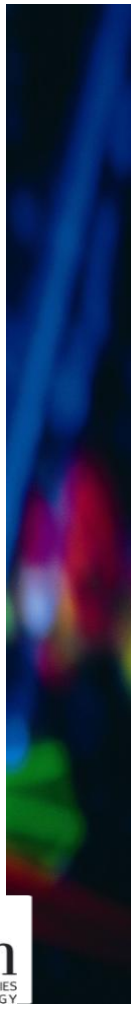
pastel-00764106, version 1 - 12 Dec 2012

Moulage par microinjection des polymères semi-cristallins

RESUME : L'essor des microsystèmes contraint à développer des techniques qui permettent la production de pièces de plus en plus petites. Parmi ces techniques, l'injection de matériaux thermoplastiques dans des micro-moules, nommée microinjection, est un candidat de choix et commence à s'implanter dans le milieu industriel. Mais des verrous techniques et scientifiques empêchent son développement à plus grande échelle. Conscient de ces problèmes, le CEMEF de MinesParisTech, le PIMM de Arts et Métiers ParisTech et la société GETELEC ont déposé un projet ANR Mat&Pro intitulé Micronnect dont le but était à la fois de mettre au point un nouveau concept de machine de microinjection, d'étudier la rhéologie à haut taux de déformation, et pour nous au laboratoire PIMM, de comprendre et déterminer l'influence des hautes vitesses de déformation sur les microstructures et propriétés induites dans les polymères semi-cristallins qui représentent la grande majorité des polymères aujourd'hui utilisés en microinjection.
Les études ont été menées sur un PEhD et un PA12 qui ont été injectés dans des plaques de faibles épaisseurs (200, 300 et 500 µm). Les analyses obtenues par la microscopie optique montrent que la morphologie « cœur-peau » n'est constituée que de deux couches visibles, une couche de peau transparente d'épaisseur constante et une couche de cœur assez uniforme. Les analyses combinées de diffusion et de diffraction des rayons X (SAXS et WAXS) avec un microfaisceau synchrotron nous ont permis de déterminer la microstructure induite dans l'épaisseur des pièces. Contrairement à l'injection en plus forte épaisseur, la couche de peau est constituée de shish-kebabs et s'avère la couche la plus orientée. L'épaisseur joue un rôle prépondérant avec des microstructures en shish-kebabs qui se prolongent jusqu'à cœur lorsque l'épaisseur diminue jusqu'à 0,3 ou 0,2 mm. La longueur d'écoulement, le temps d'injection et la température du moule ont également une influence significative. On recherchera des temps d'injection les plus rapides possibles, quelques centièmes de seconde, pour permettre à la fois un bon remplissage des cavités moulantes et une diminution des orientations cristallines, ce qui a pour effet une meilleure relaxation des chaînes de polymères après le remplissage et avant la cristallisation. On comprend alors que les technologies classiques de l'injection doivent évoluer.
Mots clés : Microinjection, Polyéthylène haute densité, Polyamide 12, Morphologie cristalline, Orientation cristalline, Microscope optique, WAXS, SAXS.

Microinjection Moulding of semi-crystalline polymers

ABSTRACT : Due to the development of microsystems, it is compelling to find techniques that allow the production of increasingly small pieces. Among these techniques lies the microinjection, which is the injection of thermoplastic materials in micro-molds. This method is considered as the prime choice and is being established in the industrial field. However, technical and scientific obstacles prevent its development on a larger scale. Fully aware of this problem, the Centre For Material Forming (CEMEF) in Mines ParisTech, the Process and Engineering in Mechanics and Materials laboratory (PIMM) in Arts et Métiers ParisTech, along with GETELEC company submitted to Mat&Pro in the National Agency for Research (ANR) a project entitled Micronnect. This project aimed at elaborating a new concept for a microinjection machine, studying the rheology at high deformation rates, and for us in the PIMM laboratory, understanding and determining the influence of high deformation speeds on the microstructures and the properties induced in the semi-crystalline polymers, the large majority of polymers used today in microinjection.
Studies were carried out on one high-density polyethylene (HDPE) and one polyamide 12 (PA12) that were injected in low thickness plates (200, 300 and 500 µm). The optical microscope provided analysis showing that the « skin-core » morphology is only formed by two visible layers: a transparent skin layer of a constant thickness, and a quite uniform core layer. Combined analysis of diffusion and diffraction of X-radiations (SAXS and WAKS) with a synchroton microbeam allowed us to determine the microstructure induced in the thickness of the pieces. Unlike the higher-thickness injection, the skin layer is formed of shish-kebabs and turns out to be the most oriented layer. Thickness plays a preponderant role with microstructures in shish-kebabs that reach the core once the thickness decreases to 0.3 or 0.2 mm. The flow length, the injection time, as well as the mold's temperature are also significantly influential. We will seek to reach the fastest possible injection times, a few hundredths of a second, in order to allow, simultaneously, a good filling of the molded cavities, and a decrease of crystalline orientations, leading, thus, to a better relaxation of the polymers chains after the filling and before the crystallization. Therefore, one may understand that classic injection technologies ought to evolve.
Keywords : Microinjection, High density polyethylene, Polyamide 12, Crystalline morphology, Crystalline orientation, Optical microscope, WAXS, SAXS.



ARTS ET MÉTIERS ParisTech

ParisTech INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY