

## **Etude expérimentale de mise en forme par injection du polypropylène avec agents nucléants**

Fatiha Rhrich  
FMD, CASABLANCA

Khalid Amellal  
Equipe rhéologie et mise en forme des matières plastiques, ENSEM, CASABLANCA

Abdellah Haddout  
Equipe rhéologie et mise en forme des matières plastiques, ENSEM, CASABLANCA  
Auteur correspondant Email: abdellahaddout@yahoo.fr

### **Abstract**

The kinetics of cooling exploits a big role the structure of semicrystalline thermoplastic polymers. Indeed, variation in the temperature of the mould, the rate and the nature of the agent nucleant, armature of great modifications at the same time on morphology and the mechanical properties. We have an experimental study of the evolution of the morphological structure and mechanical behavior of isotactic polypropylene depending on industrial conditions of injection moulding and nature of nucleants agents. This work is placed within the broader framework of the comprehension of the influence of the nucléants agents on the thermomechanical properties and the kinetics of crystallization of a thermoplastic material during the injection moulding.

### **Résumé**

La cinétique de refroidissement joue un rôle important sur la structure des polymères thermoplastiques semi-cristallins. En effet, la variation de la température du moule, le taux et la nature de l'agent nucléant, induit de grandes modifications à la fois sur la morphologie et sur les propriétés mécaniques. Nous présentons une étude expérimentale de l'évolution de la structure morphologique et du comportement mécanique du polypropylène isotactique en fonction des conditions industrielles de mise en forme par injection et de la nature d'agents nucléants. Le présent travail se place dans le cadre plus large de la compréhension de l'influence des agents nucléants sur les propriétés thermomécaniques et la cinétique de cristallisation d'un matériau thermoplastique au cours du moulage par injection.

## **1. INTRODUCTION**

Le développement des microstructures est de plus en plus un aspect essentiel de la mise en forme des polymères, dans le but de contrôler les propriétés finales des produits fabriqués [1]. Les propriétés thermiques et mécaniques des pièces fabriquées sont conditionnées par leur microstructure. L'étude de l'évolution de la cristallinité des matériaux polymères a été d'un grand intérêt pour les travaux de recherche durant ces dernières décennies [2]. La structure morphologique s'avère ainsi être indispensable pour l'étude des relations structure/propriétés. Les relations entre leurs propriétés

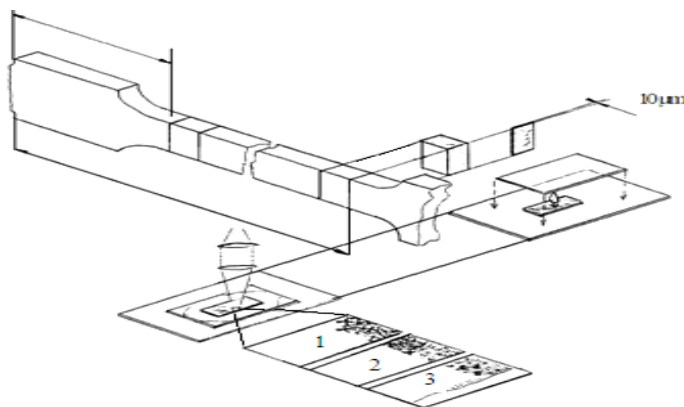
d'utilisation et les conditions de mise en forme se révèlent extrêmement complexes. En effet, la stabilisation de la structure cristalline finale est déterminée en partie par la cinétique de cristallisation [3,4]. Nous nous sommes intéressés au procédé de moulage par injection le plus couramment utilisé pour la réalisation des pièces massives de formes complexes. Les propriétés mécaniques des pièces sont sujettes à des variations en fonction de la distribution de température qui n'est pas uniforme dans le matériau durant les phases de remplissage du moule et de refroidissement. En particulier, la distribution des microstructures joue un rôle important sur les propriétés. La cristallisation des polymères se déroule dans des conditions non-isothermes. Les polymères thermoplastiques sont constitués de macromolécules aisément déformables dans un écoulement. La cristallisation se produit dans des conditions mécaniques et thermiques complexes et couplées. Elle induit le dégagement d'une chaleur latente dû au changement de phase et une grande variation des propriétés thermophysiques du polymère [1-2]. Il en résulte que la structure et la morphologie cristalline de tels polymères dépendent fortement des conditions de mise en forme par injection (cisaillement, température..) et des caractéristiques intrinsèques du matériau [5]. L'histoire thermomécanique alliée à la structure cristalline et aux conditions de cristallisation que subissent les polymères pour former une organisation semi-cristalline après refroidissement dans les procédés de mise en forme, a une forte influence sur les propriétés finales des pièces produites [6,7]. En outre au cours de la mise en œuvre, les conditions de refroidissement jouent un rôle important sur le taux de cristallinité puisqu'elles peuvent conduire à différentes morphologies sur l'épaisseur des échantillons de différentes tailles. De plus la cristallisation peut être influencée par l'ajout de charges servant alors de centre de nucléation, favorisant ainsi la germination des cristallites. La distribution des tailles et les changements morphologiques dans les sphérolites varient avec l'histoire thermique, la nature et le taux d'agents nucléants [8-11]. Nous avons mené une étude expérimentale approfondie sur l'impact du taux d'agents nucléants et leur nature sur la morphologie, le comportement rhéologique, le comportement thermique et la cinétique de cristallisation non isotherme du polypropylène isotactique.

## **2. ETUDE EXPERIMENTALE**

Le matériau utilisé est un polypropylène industriel. Il se présente sous forme de petites perles de diamètre moyen de 2 mm. Ses caractéristiques principales sont : Température de fusion : 165°C ; Point VICAT: 156°C ; Fluidité : 12 kg/min ; Masse volumique : 905 kg/m<sup>3</sup>. Nous avons réalisé cette étude à l'aide d'une presse à injecter industrielle de 900kN de force de fermeture, équipée d'une vis de 35 mm de diamètre. Les éprouvettes ont été injectées dans un moule double empreintes, il s'agit d'éprouvettes de traction définies selon la norme ISO R527. Les paramètres d'injection utilisés sont : la température du moule varie entre 30 et 100°C et le taux d'agents nucléants varie entre 0,001 à 1%.

## **3. ETUDE DE LA MORPHOLOGIE DES EPROUVETTES MOULEES PAR INJECTION**

Pour étudier la morphologie des pièces injectées, nous avons effectué des coupes transversales de 10µm au milieu de l'éprouvette et perpendiculairement à la direction d'injection. L'ensemble des coupes des échantillons a été prélevé sur les éprouvettes situées à gauche du point d'injection. (Figure 1).



**Figure1** : Descriptif des principales phases de réalisation des coupes transversales de lamelles d'épaisseur 10 $\mu$ m.  
(1) Surface de l'éprouvette ; (2) Zone intermédiaire ; (3) Cœur de l'éprouvette

L'observation au microscope optique entre polariseur et analyseur croisés permet de mettre en évidence des entités cristallines présentes dans l'épaisseur de l'échantillon. Différents clichés sont réalisés sur une même coupe pour obtenir, par leur juxtaposition une "vue panoramique" de la structure de la surface vers le centre de l'éprouvette.

Trois types de photographies ont été réalisés à partir de ces coupes : zone de surface de l'éprouvette, zone intermédiaire puis zone de cœur de l'éprouvette.

### 3. 1. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DU MOULE

Nous observons une couche de peau dans la surface de l'échantillon ayant une morphologie non sphérolitique très orientée et avec une orientation moléculaire dans la direction de l'écoulement, et une couche de cœur avec une morphologie sphérolitique et une orientation moléculaire très faible (figure 2).



**Bord** **Cœur**  
**Figure 2** : Évolution de la morphologie du PP du bord au cœur de la pièce à  $T_{\text{moule}} = 30^{\circ}\text{C}$  ;  
l'observation panoramique est réalisée sur une épaisseur de 1,75mm

En effet, le refroidissement sera très différent en peau (refroidissement brutal) qu'au cœur où le refroidissement sera plus faible, du fait de la très faible diffusivité thermique du polymère. Les zones soumises à des efforts de cisaillement importants dans les pièces injectées présentent des structures morphologiques de tailles inférieures à celles des autres zones.

La cinétique de refroidissement joue donc un rôle important sur la structure de l'échantillon. Une température du moule de 100°C entraîne une diminution de l'épaisseur de la peau de moulage et une diminution globale du nombre de sphérolites accompagnée d'une augmentation de leur volume. Les chaînes orientées lors de la mise en œuvre peuvent se relaxer plus rapidement. Cette évolution est interprétée par une diminution de la fraction polymère solidifié durant la phase de remplissage (figure 3).



**Figure 3** : Évolution de la morphologie du PP du bord au cœur de la pièce à  $T_{\text{moule}} = 100^{\circ}\text{C}$  ; l'observation panoramique est réalisée sur une épaisseur de 1,75mm

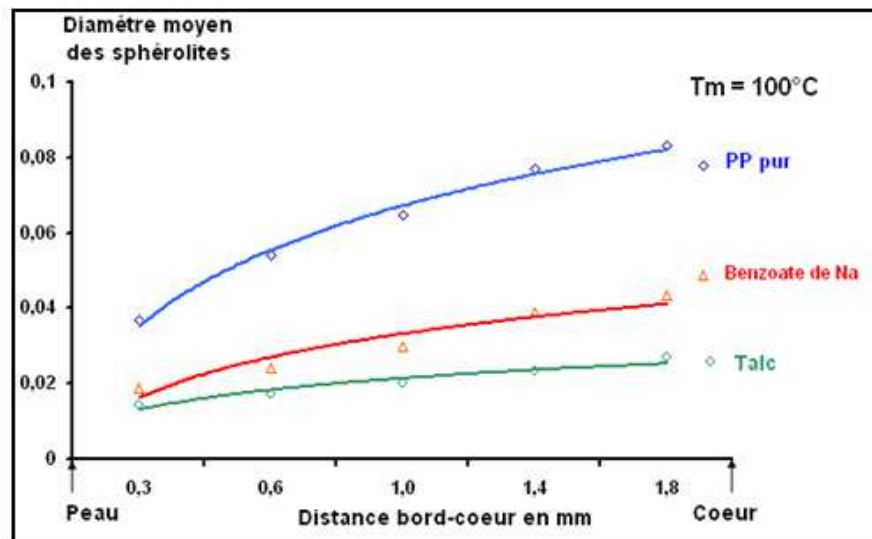
### 3.2. INFLUENCE DE LA NATURE ET DU TAUX D'AGENTS NUCLEANTS

Au cours de l'analyse morphologique du PP pur, nous avons montré que les entités cristallines sont nettement plus développées à température du moule égale à 100°C. Dans ce cas, nous étudierons l'effet de l'addition de l'agent nucléant à cette température du moule sur la cristallinité du PPI. L'addition d'agents nucléants a comme principal effet de provoquer une augmentation du nombre des sphérolites au détriment de leur taille. L'agent nucléant modifie donc la structure cristalline du polymère dans lequel il est incorporé. La comparaison des clichés représentant la structure cristalline du PPI et PPI + talc ou benzoate de sodium, montre une différence d'efficacité de ces deux agents sur le polypropylène. Pour une même température de moule, les particules du talc provoquent une augmentation du nombre de sphérolites au détriment de leur taille. Il apparaît nettement que le talc a l'effet le plus nucléant (figure 4).



**Figure 4 :** Évolution de la morphologie du PP pur + 0.1% Talc dans l'épaisseur de la pièce (T moule = 100°C) ; l'observation panoramique est réalisée sur une épaisseur de 1,75mm.

Pour chaque échantillon, il est intéressant de connaître l'évolution de la dimension des sphérolites en fonction de la profondeur de la coupe de l'échantillon pour chaque température de moule. A partir des clichés obtenus, nous avons mesuré la taille moyenne des sphérolites sous microscope. La représentation de la variation de la taille moyenne des sphérolites du bord au cœur de l'éprouvette en fonction du pourcentage incorporé (figure 5) nous permet de matérialiser l'efficacité de l'agent nucléant.



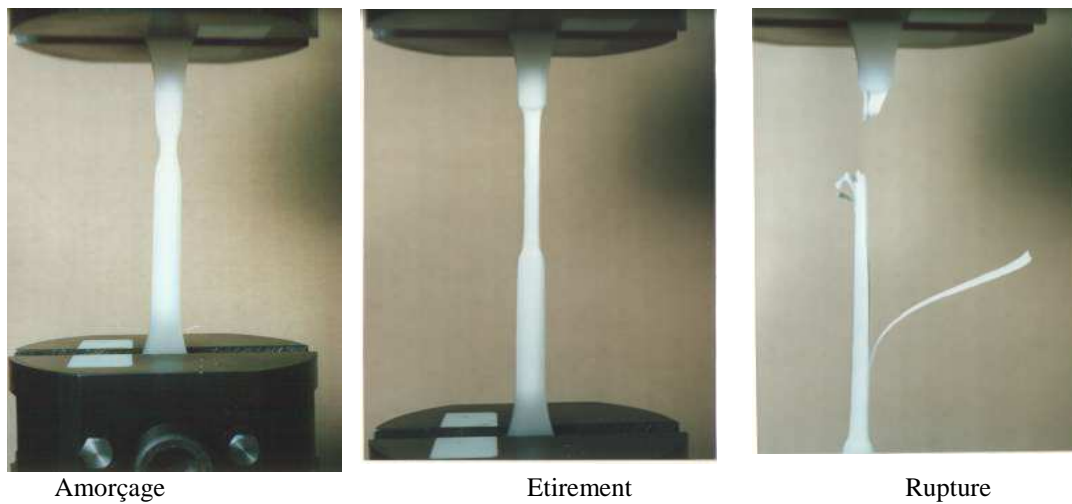
**Figure 5 :** Diamètre moyen des sphérolites en fonction de la nature des agents nucléants avec une teneur de 0,1%.

Les sphérolites les plus développés en taille sont obtenus pour le polypropylène pur grâce au refroidissement progressif qui permet une meilleure organisation cristalline du polymère. Le comportement des deux agents nucléants est relativement différent. L'addition de 0.01% de Benzoate

de sodium n'a pas ou peu d'influence sur la morphologie, ce dernier restant proche du polypropylène pur refroidi dans les mêmes conditions. L'efficacité du benzoate de sodium est visible pour 0.1%, tandis que le talc est efficace dès 0.01%. Peu de différences sont constatées entre 0.01% et 0.1% de talc incorporé. De ce fait, le talc sera considéré comme le plus nucléant puisque l'on constate une nucléation du polypropylène plus importante avec 0.01% de talc qu'avec 0.1% de benzoate de sodium.

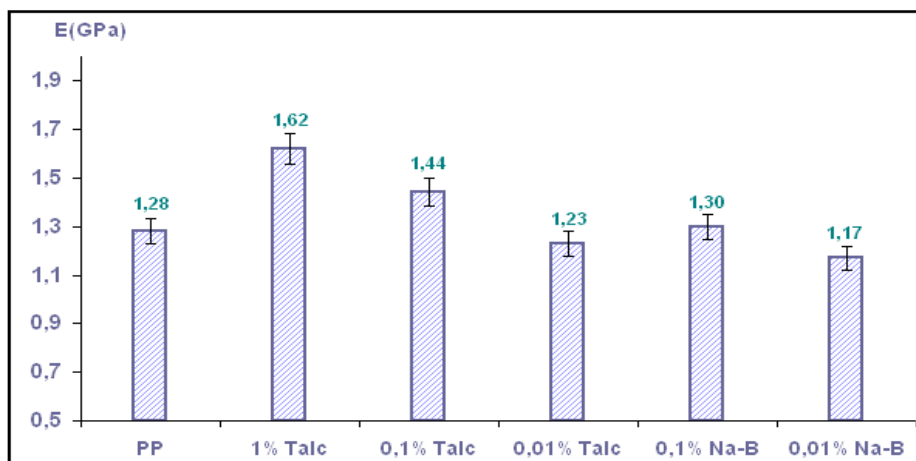
#### 4. CARACTERISATION MECANIQUE

Nous avons étudié les propriétés mécaniques globales des pièces injectées. Cette approche est motivée par la connaissance de l'évolution morphologique et par l'existence possible de relations structures-propriétés que nous cherchons à révéler. Les essais mécaniques en traction uniaxiale, effectués par déformation d'une éprouvette à vitesse constante sont réalisés à l'aide d'une machine de traction Instron en utilisant des conditions d'essais normalisées (vitesse de traction : 5cm/min, température : 22°C, Taux d'humidité : 50%). Les essais ont été effectués sur les éprouvettes moulées par injection.



**Figure 6** : Evolution des différentes phases de déformation jusqu'à la rupture de l'éprouvette

La synthèse des résultats des essais en traction pour les différents matériaux testés sont représentés respectivement sur la figure 7.

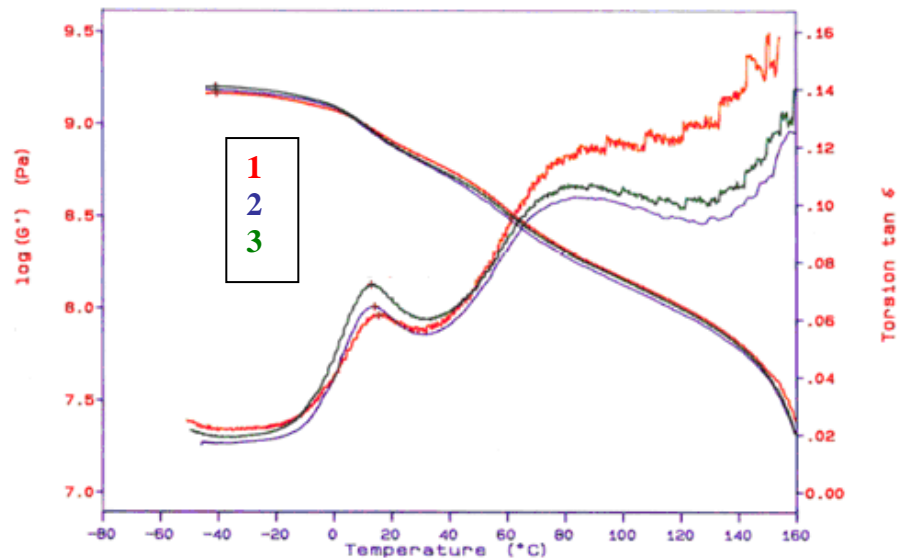


**Figure 7** : Evolution du module d'Young (E (GPa)) du polypropylène en fonction de la nature et du taux d'agent nucléant

Les éprouvettes de polypropylène chargé (talc 1%) résistent bien à l'essai de traction. Les propriétés mécaniques abordés montrent que l'introduction du talc permet d'accroître le module de Young de 30 % par rapport au matériau référence PPI. Ces améliorations des propriétés mécaniques sont néanmoins liées à la morphologie de la charge ainsi qu'à son pouvoir dispersif dans la matrice. Les particules de talc jouent un rôle de rigidifiant sur le comportement mécanique. Quand on augmente la concentration de 0.01% à 1%. Le talc l'emporte sur le benzoate de sodium.

## 5. COMPORTEMENT THERMOMECHANIQUE

Les essais thermomécaniques ont été réalisés avec un appareil de mesure mécanique dynamique (DMTA). Cette mesure donne la variation du module de cisaillement en torsion  $G'$  en fonction de la température à une fréquence donnée, ainsi que le coefficient d'amortissement mécanique  $tg\delta$  qui est le rapport entre le module de cisaillement  $G'$  et le module visqueux ou de perte  $G''$ . Les échantillons étudiés sont les suivants : PPI pur (1), PP + 0,01% de talc (2), PP + 0,1% de talc (3); (figure 8). Nous avons réalisé nos essais sur un intervalle de températures variant de  $-40^{\circ}\text{C}$  à  $160^{\circ}\text{C}$  et deux fréquences : 1hz et 100hz. Pour les deux fréquences, nous avons obtenu le même résultat, sauf que pour 100hz, le pic de  $tg\delta$  se déplace légèrement vers les hautes températures.



**Figure 8** : Evolution du module de cisaillement et de la tangente de l'angle de perte mécanique en fonction de la température à différents taux de talc, pour une fréquence de 1hz .

L'addition du talc n'a pratiquement pas d'incidence sur la valeur du module de cisaillement, cependant le coefficient d'amortissement mécanique  $\tan \delta$  augmente sensiblement. Cette variation est liée principalement à la variation de la partie visqueuse du matériau affectée par la variation morphologique induite par l'agent nucléant. Une morphologie plus fine, constituée d'entités plus petites favorisant la mobilité des chaînes macromoléculaires par absorption d'énergie, ce qui explique cette augmentation du facteur d'amortissement en présence du talc. Cette configuration conduit à un meilleur comportement au choc tout.

## 6. CONCLUSION

L'observation au microscope optique à transmission nous a permis de mettre en évidence la variation et l'évolution morphologique structurale de nos matériaux en fonction de la température du moule des agents nucléants (Talc et Benzoate de sodium) employés. L'augmentation de la température du moule se traduit par une diminution de l'épaisseur de la peau de moulage, une diminution du nombre de sphérolites. La surface spécifique ainsi que le diamètre moyen équivalent de l'agent nucléant sont des caractéristiques essentielles à la bonne nucléation du produit. Le comportement des deux agents nucléants est relativement différent. L'efficacité du talc est donc importante quelle que soit la température du moule. En terme de propriétés mécaniques, les particules de talc jouent un rôle de rigidifiant sur le comportement mécanique. L'analyse des courbes de traction a mis en exergue un accroissement du module d'Young de 30% contre seulement 10% de la limite d'élasticité par rapport au matériau référence PPI. Le comportement viscoélastique du PPI en fonction de la température moule était aussi l'objet de notre étude. L'augmentation de la température du moule diminue légèrement le coefficient d'amortissement sans impact particulier sur le module de cisaillement. L'incorporation de particules de talc se manifeste sur les valeurs du coefficient d'amortissement mais reste sans effet sur la valeur du module de cisaillement.



## 7. REFERENCES

1. R. K. Verma, H. Marand, B. S. Hsiao, *Macromolecules*, Vol. 29, pp.7767-7775, 1996.
2. M. L. Di Lorenzo, C. Silvestre, *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 24, pp. 917-950, 1999.
3. F. Bédoui, J. Diani, G. Régnier, *Polymer*.2004; 45: 2433.
4. G. Strobl, *Progress in Polymer Science*, 31, p. 398, 2006
5. F. Bedoui, J. Diani, G. Regnier, *Polymer* 45, pp. 2433–2442, 2004
6. J. C. Viana, N. M. Alves and J. F. Mano, *Polym. Eng. Sci.*,vol. 44, No. 12, December 2004.
7. R. Pantani, I. Coccorullo, V. Speranza, and G. Titomanlio, *Progress in Polymer Science* vol. 30, p. 1185-1222; 2005.
8. A. Nogales, T. A. Ezquerro, Z. Denchev, F. J. Balta-calleja. *Polymer*, vol. 42, pp. 5711-5715, 2001.
9. G. Strobl, *Progress in Polymer Science*, 31, p. 398, 2006.
10. A. Haddout, F. Rhrich, k. Amellal , A. Derkaoui. *International Symposium on Aircraft Materials* 12 – 14 Mai 2010 Marrakech Maroc.
11. K. Amellal, A. Haddout, et J.villoutreix, *Congrès SFT 2007*; 29 Mai-1<sup>er</sup> Juin, les Embiez.
12. K. Amellal, A. Haddout, M. Benhadou, S. Ajana, G Villoutreix, *9ème Congrès de Mécanique* 21 – 24 Avril 2009 Marrakech Maroc.