

## EFFET DU TRAITEMENT THERMIQUE SUR LES PROPRIETES MECANIQUES DU POLYOXYMETHYLENE

*F. ROUABAH, L. LATRACHE, N. HADDAOUI*

*L.P.C.H.P, Université Ferhat Abbas, 19000 Sétif, Algérie*

### Résumé

*Les matières plastiques sont soumises à des sollicitations aussi diverses que leurs utilisations, d'où la nécessité d'améliorer leurs propriétés mécaniques par des traitements thermiques. Le comportement mécanique du POM sous sollicitation, comme tous les polymères thermoplastiques semi cristallins, dépend largement de la microstructure. Cette dernière dépend également de l'histoire thermique. Dans cette étude la trempe libre des échantillons en POM a été effectuée dans un bain d'eau à différentes températures et pour une épaisseur de 3 mm. L'effet de cette dernière sur les comportements mécanique, thermique et physique a été étudié. Pour une température de trempe bien définie, une amélioration des propriétés mécaniques de ce polymère a été constatée. Les résultats ont montré qu'une amélioration de la résistance au choc et l'allongement à la rupture peut être obtenue par une trempe sévère. Bien entendu, l'amélioration des propriétés citées, se fait au détriment d'autres propriétés, par exemple la température de fléchissement sous charge (T.F.C) et la température de ramollissement Vicat ( $T_v$ ).*

**Mots clés :** *Polyoxyméthylène, Trempe libre, Traitement thermique, Contraintes résiduelles, Propriétés mécaniques*

### Abstract

*Plastics are subjected to stresses as diverse as their uses, hence the need to improve their mechanical properties by heat treatments. The mechanical behavior of POM under stress, like all semi-crystalline thermoplastic polymers, depends largely on the microstructure. This also depends on the thermal history. In this study the free quenching samples of POM in water bath at different temperatures and for a thickness of 3 mm. The effect of the latter on the mechanical thermal and physical behaviors was investigated. For a quenching temperature well defined improvement in mechanical properties of this polymer was found. The results showed an improvement in impact strength and elongation at break can be obtained by severe quenching. Of course, the improvement of these characteristics to the detriment of others properties, such as heat distortion temperature (HDT) and the Vicat softening temperature ( $T_v$ )*

**Key words:** *Polyoxymethylene, Free quenching, Thermal treatments, Residual stresses, Mechanical properties*

## 1. Introduction

Les traitements thermiques sont des opérations de chauffage suivies de refroidissements. Ils ont pour but de donner à un matériau adéquat de résistance et de ductilité nécessaire à son emploi. Les caractéristiques des objets en matière plastique dépendent non seulement de leur nature intrinsèque (structure chimique et morphologie), mais aussi des traitements thermiques et en particulier des conditions de refroidissement qu'ils subissent lors de leur transformation. En particulier, un des défis actuel reste d'exploiter tous les moyens permettant d'améliorer leurs propriétés mécaniques lorsqu'ils sont soumis à différents types de sollicitations mécaniques. D'autre part, en raison de la faible conductivité thermique des polymères, le refroidissement entraîne l'apparition de gradients de température, qui peuvent devenir importants dans le cas d'un refroidissement rapide; ceci qui mène à la formation de contraintes résiduelles (CR). A cause de leur importance technologique, les CR dans les matériaux vitreux ont reçu une grande attention des scientifiques et des industriels. Selon la situation, elles peuvent être bénéfiques ou nuisibles. Les scientifiques ont réussi à améliorer les propriétés mécaniques telles que: la résistance au choc, la fatigue de certains métaux et du verre en introduisant de manière intentionnelle des contraintes résiduelles à la surfaces de ces matériaux. Il a été trouvé que ces contraintes sont efficaces dans l'amélioration des propriétés mécaniques de quelques polymères vitreux tels que: le polycarbonate (PC) [1-3] et le polyméthacrylate (PMMA) [4]. Nairn et Col. [5] ont étudié le mécanisme de formation des C.R pour trois familles de polymères. Ils ont conclu que le mécanisme de formation des contraintes résiduelles dépend du type de matrice polymère. Dans les époxydes, la formation des C.R se produit à partir de la température de cuisson, et dépend également du son processus lui-même. Dans le cas des polymères amorphes, la formation des C.R se produit à partir de la température de transition vitreuse. Par contre, le mécanisme de formation des

C.R, dans le cas des polymères semi-cristallins peut être plus compliqué et dépend de l'existence de la cristallisation qui dépend a leurs tours des conditions de transformation. Le polyoxyméthylène (POM) ou polyformaldéhyde est utilisé dans les industries de l'automobile, des sports et loisirs, de l'électronique...etc. Grâce à sa structure et une haute cristallinité, le POM offre une très bonne résistance chimique et une faible absorption d'eau. Parmi ces inconvénients ce qu'il possède une résistance au choc faible.

Cependant, l'effet du traitement thermique sur les propriétés du POM, n'a pas été élucidé. En ce qui nous concerne, il est donc primordial de connaître l'effet des contraintes thermiques sur les différentes propriétés du polymère étudié afin de pouvoir l'exploiter au maximum. A ce sujet, un intérêt particulier a été porté sur la corrélation directe entre les propriétés (mécaniques, physiques et thermiques) et la morphologie induite par la trempe à différentes températures. Donc il faut chercher les meilleures conditions sous l'effet du recuit et de la trempe et/ou certaines propriétés mécaniques et thermiques du matériau seront acquises.

Nous présentons dans ce travail les résultats obtenus sur l'effet de la température de trempe sur les propriétés mécaniques et thermiques du POM. Les résultats sont comparés à un échantillon recuit qui a été pris comme référence.

## 2. Méthodologie expérimentale

### 2.1 Matériaux utilisés.

Le POM utilisé dans cette étude est le Delrin HPOM fabriqué par Dupont de Nemours sous forme de granulés cylindriques colorés en noir, ces caractéristiques sont résumées dans le tableau 1 :

**Tableau 1 : Caractéristiques du POM**

|                      |      |
|----------------------|------|
| Masse volumique      | 1.42 |
| (g/cm <sup>3</sup> ) |      |

Température de fusion 180  
 $T_f$  (°C)

Indice de fluidité MFI 1.70  
(g/10min)

### 3. Préparation des échantillons

Les échantillons ont été moulés par compression dans une presse hydraulique à plateaux. Les échantillons ont subi un moulage par compression à la température 190°C, puis une prétrempée à l'air. La pression et le temps de maintien sous pression ont été maintenus constants durant tous les tests et sont respectivement égaux à 150 kg.cm<sup>-2</sup> et 8 minutes. Les échantillons de cette étape sont nommés "non traité".

### 4. Traitements thermiques des échantillons

#### 4.1. Recuit

Les échantillons destinés aux tests mécaniques, thermiques et physiques et qui sont prises comme échantillons de références ont subis le traitement de recuit suivant :

Les éprouvettes du POM prétrempés à l'air libre ont été placés dans une étuve à 130°C pendant deux heures, puis refroidis lentement (10°C/30min) dans l'étuve jusqu'à température ambiante pour éliminer les contraintes thermiques.

#### 4.2. Trempe

Nous avons effectué une trempe libre aux éprouvettes à partir d'une température en dessus de  $T_g$ . Les éprouvettes du POM, prétrempés à l'air libre subissent un traitement thermique dans une étuve à 130°C, pendant 2 heures pour permettre à toutes orientations moléculaires de la phase amorphe de se relaxer, puis trempées rapidement dans un bain thermostaté à: 0, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80°C et à l'air libre. Le temps de transfert des échantillons à partir de l'étuve jusqu'au bain d'eau soit le minimum possible, et le volume d'eau utilisé dans le bain soit inchangé dans les différentes trempes. Les éprouvettes sont séjournées dans le bain pendant 15 min, suivi par un refroidissement à l'air libre jusqu'à température ambiante.

### 5. Techniques expérimentales :

### 5.1. Etude de comportement mécanique

**5.1.1. Essai de traction :** L'essai de traction a été réalisé à l'aide d'un dynamomètre de marque (MTS/USA), assistée par un microordinateur pour dépouillement et traitement des résultats. Les éprouvettes de POM sont préparées selon la norme **ASTM D638**, ayant les dimensions (115×12.7 ×3 mm<sup>3</sup>).

**5.1.2. Essai de choc :** Les éprouvettes de choc avec et sans entaille sont préparées selon la norme **ASTM 256-73** de dimensions (63×12.7×3 mm<sup>3</sup>). Les essais ont été réalisés à l'aide d'un appareil d'essai de choc de type **CEAST 6546/000** de dispositif Izod d'une énergie de 25 joules et qui consiste fondamentalement en un module lourd portant à son extrémité libre un marteau et un emplacement pour éprouvette dont l'une des deux extrémités est fixée et l'autre est libre, ainsi qu'un cadran indicateur de l'énergie absorbée au cours du choc.

Dans le cas des éprouvettes entaillées : l'entaille est de 0.5 mm de profondeur et d'angle de 45°, on l'introduit comme amorce de rupture pour concentrer les contraintes et fragiliser l'éprouvette.

#### 5.1.3. Mesure de la densité par (Pycnomètre):

La densité des échantillons trempés à différentes températures a été déterminée par Pycnomètre.

### 5.4 Etudes thermiques

#### 5.4.1. Température de fléchissement sous charge

Ce test a été réalisé à l'aide d'un appareil HDT JUNIOR de type CEAST /HDT24303/495P (CEAST/Italie). Les éprouvettes de température de fléchissement sous charge (T.F.C) ont été préparées selon la norme ASTM D 648 avec les dimensions (127×13×3mm<sup>2</sup>). Cette méthode consiste en la détermination de la température à laquelle les éprouvettes soumises à l'action fléchissant de certaines charges conventionnelles soit de 18,1

daN/cm<sup>2</sup>, et à une élévation continue de la température à une vitesse de 2°C par minute. Les échantillons d'essai sont placés dans le bain d'huile. Laisser agir la charge 5 minutes, fixer par la suite l'aiguille à zéro et commencer le chauffage. La T.F.C est exprimée par la température à laquelle le barreau prend une flèche normale de 0,26mm ; c'est la température de fléchissement sous charge du matériau pour une contrainte de 18,1 daN/cm<sup>2</sup>.

**5.4.2 Température de ramollissement VICAT :** Les éprouvettes de température de ramollissement Vicat ( $T_v$ ) ont été préparées selon la norme ISO-306 avec les dimensions (10x10x3 mm<sup>3</sup>). L'appareil utilisé est de marque HDT JUNIOR (CEAST/Italie). Cette méthode consiste en la détermination de la température à laquelle les éprouvettes soumises à un effort de compression défini, par l'intermédiaire d'une tige à extrémité plate, et à une élévation continue de la température à une vitesse de 5°C par minute. La température à laquelle la tige atteint un enfoncement de 1 mm est notée comme température de ramollissement Vicat du polymère considérée

## 6. Résultats et discussions

Les valeurs moyennes du module d'élasticité (E), de la contrainte à la rupture ( $\sigma_r$ ) et de l'allongement à la rupture ( $\epsilon_r$ ), du POM trempés à différentes températures sont représentées dans le tableau 1.

**Tableau 1 :** Variations (E,  $\sigma_r$ ,  $\epsilon_r$ ) du POM en fonction de la température de trempe

| $T_{trempe}$ (°C) | E (MPa)          | $\sigma_r$ (MPa) | $\epsilon_r$ (%) |
|-------------------|------------------|------------------|------------------|
| 0                 | 2532.600±168.270 | 66.158±7.009     | 27.103±3.110     |
| 20                | 2604.244±178.179 | 67.009±9.157     | 26.560±4.732     |
| 30                | 2843.110±149.233 | 68.990±5.245     | 25.838±4.221     |
| 40                | 3335.229±189.195 | 70.960±8.952     | 24.561±3.619     |
| 45                | 3212.004±186.366 | 69.198±8.510     | 25.000±4.398     |
| 50                | 3187.902±153.658 | 71.690±10.211    | 25.068±2.019     |
| 60                | 3260.850±172.786 | 71.975±9.563     | 24.600±3.971     |
| 70                | 3230.200±198.001 | 70.070±4.928     | 24.170±5.206     |

|            |                  |               |              |
|------------|------------------|---------------|--------------|
| 80         | 3584.670±173.362 | 73.850±7.993  | 23.583±5.009 |
| air        | 3600.954±184.276 | 74.800±8.975  | 24.046±4.557 |
| recuit     | 3767.203±190.220 | 76.632±9.674  | 22.120±4.320 |
| Non traité | 2700.562±159.994 | 68.020±10.124 | 26.400±4.193 |

La corrélation entre les propriétés mécaniques physiques, thermiques et physiques du POM et l'effet de contraintes résiduelles thermiques engendrées lors d'un traitement thermique (Trempe et recuit) est un phénomène assez méconnu.

Les valeurs moyennes du la résistance au choc avec et sans entaille et de la densité et leurs écarts types associées aux échantillons du POM recuits non traité et trempés sont données dans le tableau 2.

**Tableau 2:** Valeurs de la résistance au choc sans et avec entaille et de la densité du POM en fonction de la température de trempe

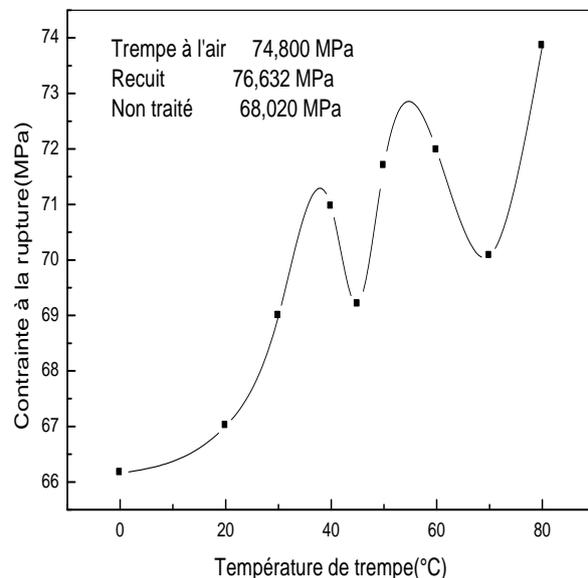
| $T_{trempe}$ (°C) | $a_n$ (KJ/m <sup>2</sup> ) | $a_k$ (KJ/m <sup>2</sup> ) | Densité     |
|-------------------|----------------------------|----------------------------|-------------|
| 0                 | 9.503±1.081                | 10.881±1.007               | 1.403±0.003 |
| 20                | 8.784±1.008                | 9.758±1.048                | 1.412±0.005 |
| 30                | 7.452±0.095                | 8.262±0.579                | 1.428±0.003 |
| 40                | 6.008±0.743                | 7.063±0.859                | 1.440±0.002 |
| 45                | 6.398±1.033                | 8.000±0.007                | 1.438±0.005 |
| 50                | 6.742±1.005                | 8.070±0.896                | 1.435±0.006 |
| 55                |                            |                            | 1.441±0.004 |
| 60                | 6.030±0.982                | 7.604±1.003                | 1.453±0.002 |
| 70                | 6.864±0.762                | 8.033±0.758                | 1.442±0.007 |
| 80                | 6.300±1.120                | 7.426±0.681                | 1.446±0.003 |
| Air libre         | 6.105±0.989                | 7.250±0.083                | 1.451±0.005 |
| Recuit            | 5.446±0.876                | 6.543±0.980                | 1.460±0.003 |
| Non traité        | 7.700±0.892                | 9.000±0.750                | 1.422±0.003 |

### 6.1 Effet du traitement thermique sur la déformation plastique du POM

La variation du module d'élasticité (E) en traction en fonction de la température de trempe est représentée dans les figure1. Pendant le recuit, les contraintes résiduelles thermiques sont plus ou moins éliminées donc c'est probablement les contraintes d'origines structurales dominant, d'où les valeurs du module d'élasticité et les contraintes à la rupture sont élevées par rapport aux valeurs des échantillons non traités voir figures 1 et 2. Le recuit conduit à une augmentation significative du module d'élasticité du POM (3767,203 KPa) par rapport au matériau non traité (2700,562 KPa), cela s'explique en grande partie par le gain important de cristallinité liée à ce traitement thermique.

La variation de la contrainte à la rupture ( $\sigma_r$ ) du POM en fonction de la température de trempe est représentée dans la figure 2. Les matériaux trempés à des températures élevées sont systématiquement plus rigides que ceux issus d'une trempe rapide .Cela est essentiellement lié aux différentes contraintes d'origine structurale qui font augmenter le taux de cristallinité .Durant la trempe deux domaines sont observés pour le polymère traité. A des vitesses de refroidissement rapides c'est-à-dire à des températures de trempe à 0°C et à 20°C, les figures .1 et 2 présentent une diminution du module d'élasticité et de la contrainte à la rupture, à T=0°C ( $E_{POM} = 2532.600\text{MPa}$ ,  $\sigma_r = 66.158\text{MPa}$ ) cette diminution est suivie d'une légère augmentation à T=40°C ( $E_{POM} = 3335.229\text{MPa}$ ,  $\sigma_r = 70.960\text{MPa}$ ) . En suite les valeurs du module d'élasticité et de la contrainte à la rupture s'améliorent et des maximums à T=80°C ( $E_{POM} = 3584.670\text{MPa}$ ,  $\sigma_r = 73.850\text{MPa}$ ). Cette amélioration peut être expliquée par le faite que les chaines sont allongées et la rigidité est importante .Puisque le module est proportionnel à la dérivée seconde de l'énergie d'interaction, celui-ci est d'autant plus élevé que la cohésion est proche de son optimum. [6-7]

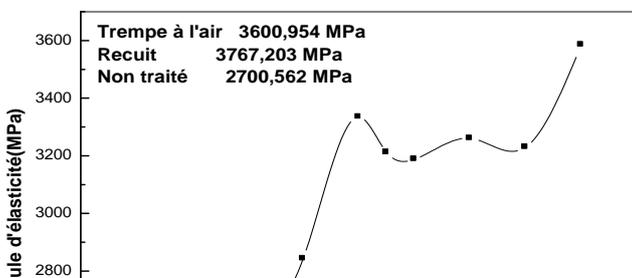
**Figure 1:** Variation de module d'élasticité du POM en fonction de la température de trempe



**Figure 2:** Variation de la contrainte à la rupture du POM en fonction de la température de trempe.

La phase cristalline du POM est beaucoup plus rigide que la phase amorphe, c'est pourquoi les caractéristiques mécaniques du POM changent très vite avec le taux de cristallinité. Ceci explique les variations du module d'élasticité observé entre 2,7GPa et 3,8GPa.

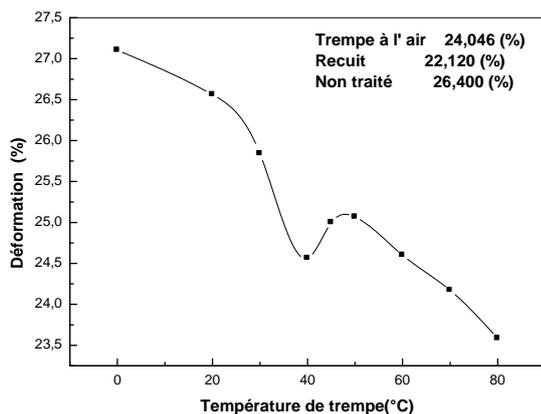
La variation de l'allongement à la rupture ( $\epsilon_r$ ) du POM en fonction de la température de trempe est représentée dans la figure 3. D'après cette figure, on remarque que la valeur de l'allongement à la rupture



augmente pour des températures de trempe basses, mais ces valeurs diminuent progressivement pour des trempes lentes. Et comme les valeurs de l'allongement à la rupture (synonyme de la ductilité) sont minimales cela veut dire que la ductilité sous ces dernières conditions est très faible.

A des températures de trempes basses, les polymères semi-cristallins tels que le POM, PET et le nylon6 ne présentent pas de morphologie sphérolitique. [6,8]

Argon et al [9] ont réalisé une série d'expériences portant sur des polymères hautement cristallisables comme le nylon6, le PEHD, le POM et le PET, dans ces matériaux la phase amorphe est dispersée et allongée entre la phase cristalline. Ils ont trouvé que la phase cristalline se déforme par glissement cristallographique, car la phase amorphe permet un glissement actif à longue distance dans les cristallites. Les cristaux lamellaires se détruisent en se fragmentant en blocs cristallins plus petits, qui sont reliés à la phase amorphe par des macromolécules étirées. Cette nouvelle structure n'a plus de relation avec la structure originale car le polymère obtenu est considéré à faible taux de cristallinité d'où son allongement à la rupture augmente avec des réductions de son module d'élasticité et de sa contrainte à la rupture. [8,9]

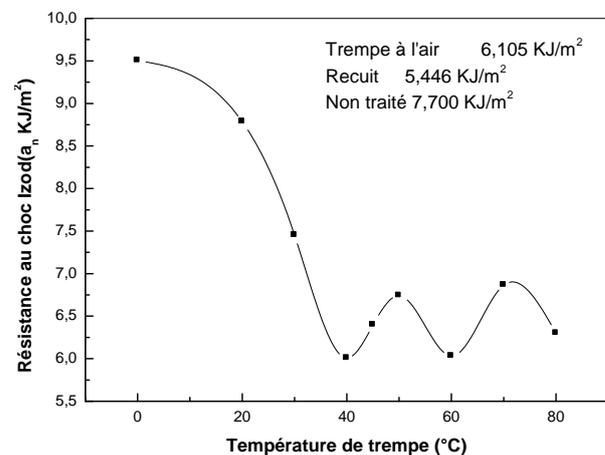


**Figure 3:** Variation de l'allongement à la rupture de POM en fonction de la température de trempe.

## 6.2 Effet du traitement thermique sur la résistance au choc du POM

Par analyse de la résistance au choc, la réponse est gouvernée par l'absorption d'énergie qui dépend le plus probablement du volume libre et des contraintes résiduelles déterminés par l'entité mobile (relaxation moléculaire) impliquée durant le processus de la trempe.

La variation de la résistance au choc Izod sans entaille (an) du POM en fonction de la température de trempe est représentée dans la figure 4. Généralement la résistance au choc des polymères semi-cristallins dépend de la phase cristalline qui se développe lors du traitement thermique. On observe une chute de cette résistance au choc avec l'augmentation de la cristallinité. La Figure 5, montre l'évolution de la résistance au choc avec entaille du POM en fonction de la température de trempe. Dans ce cas il y a un minimum pour une température de trempe de 40°C. L'influence du traitement thermique (trempe et recuit) apparaîtra sur toutes les propriétés étudiées. Les propriétés des échantillons obtenus après une trempe à 0 et 20°C (correspondant à une trempe rapide) sont très distinctes des propriétés qui correspondent à une trempe à 60, 80°C et à l'air (correspondant à une trempe lente).

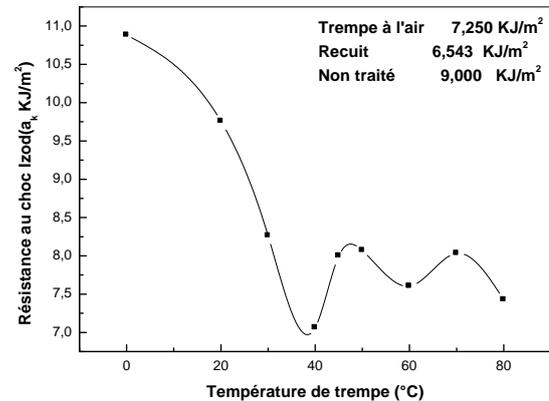


**Figure 4:** Variation de la résistance au choc sans entaille (Izod) du POM en fonction de la température de trempe

Les variations de la résistance au choc Izod avec entaille sont 10,881 et 7,426 KJ /m<sup>2</sup> pour des températures de trempe de 0 et 80°C respectivement ; en revanche la variation de la résistance au choc des échantillons du POM sans entaille présentées sur la figure 4 indique

9,503 et 6,300 KJ/m<sup>2</sup> pour les mêmes températures de trempe. La résistance au choc du POM trempé à des basses températures augmente par rapport aux valeurs des polymères non traités, ce qui peut être expliqué par une augmentation de quantité de phase amorphe donc une croissance de la mobilité moléculaire de cette phase ; par conséquent une diminution de la rigidité. Par contre pour une trempe lente on observe une chute de la résistance au choc des polymères cités ce qui peut être attribué à la réduction de la mobilité moléculaire de la phase amorphe réduite par suite de l'effet de réticulation physique des cristallites. Comme attendu le POM recuits présentent des résistances au choc plus faibles que leurs homologues refroidis à l'air libre ou non traités. Ces résultats soulignent le rôle de la phase cristalline dont les interactions moléculaires de type Van der Waals sont plus fortes en raison de l'ordre et de la densification ; comme ces valeurs faibles de la résistance au choc à des températures de trempe élevées peuvent être attribuées plus probablement à l'effet combiné de la nature des relaxations qui impliquent un mouvement de type Vilebrequin et produisent probablement moins de volume libre. Ce qui fait diminuer la vitesse de refroidissement et génère moins de contraintes résiduelles. Cependant, il est plus difficile d'expliquer quel est le paramètre dominant sur cet effet.

Pour bien éclaircir le phénomène, la présentation de la dispersion des valeurs de la résistance au choc en fonction de la température de trempe semble être très utile. Plusieurs auteurs ont montré que les relaxations moléculaires des polymères contribuent fortement à améliorer les propriétés mécaniques, telles que la résistance au choc ou la ductilité de polymères. De plus, Vincent [10] a montré que le PTFE possède trois pics de perte mécanique coïncidant exactement avec des pics similaires de la résistance au choc Izod avec entaille.

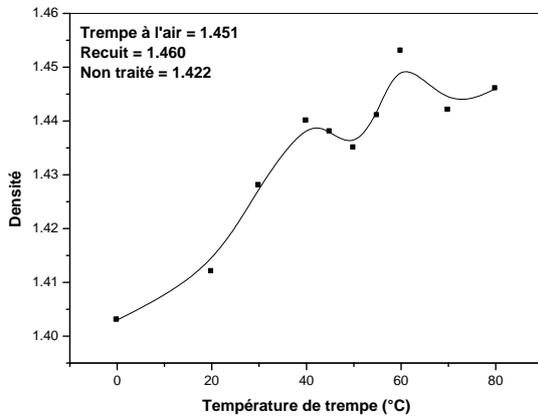


**Figure 5:** Variation de la résistance au choc avec entaille (Izod) du POM en fonction de la température de trempe.

### 6.3 Effet du traitement thermique sur la densité du POM

L'évolution de la densité du POM trempés en fonction de la température de trempe est représentée dans la figure 6. Comme il est observé, la densité augmente avec l'accroissement de la température de trempe. Dans le cas du refroidissement le plus rapide, qui correspond à une température de trempe de 0°C, les macromolécules ont moins de temps pour se réorganiser. Cela induit une augmentation du volume libre ce qui fait diminuer la densité. Il a aussi été rapporté que le volume libre est gouverné par deux effets : la vitesse de refroidissement et les contraintes thermiques. D'après Van Krevelen [11] la densité ( $\rho$ ) est reliée au module d'élasticité ( $E$ ):  $E \propto \rho^7$ . Cela veut dire que les échantillons qui ont une densité inférieure ont aussi un module d'élasticité inférieur, comme on peut le voir sur les figures 4 et 6. L'effet du milieu de la trempe est bien observé. On peut dire, que les valeurs les plus petites de la densité sont obtenues à la température de trempe de 0°C, et les valeurs les plus grandes sont obtenues pour la trempe à l'air libre. L'effet de la température de trempe est aussi bien marqué. En effet la plus petite valeur est obtenue à la température de trempe de 0°C et la plus grande valeur est obtenue à la température de trempe de 80°C. Nous pouvons remarquer que la température de

trempe a un effet plus prononcé sur la valeur de la densité.



**Figure 6:** Variation de la densité du POM en fonction de la température de trempe

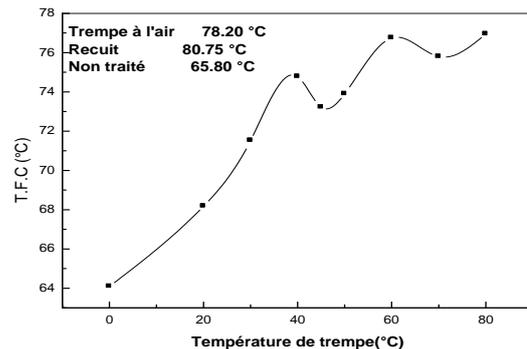
Les échantillons du POM recuits possèdent des valeurs de densité plus élevées que celles des échantillons refroidis à l'air libre ou non traités. Ce qui peut être expliqué par le fait que dans les zones de refroidissements rapide, on obtient une microstructure à spherolites de très petite taille, voire non spherolitique et à faible taux de cristallinité [6,7]. En revanche, pour les zones de refroidissement lent, la microstructure comprend des spherolites plus grosses, le taux de cristallinité ayant un profil plus uniforme ce qui est à l'origine de l'amélioration des valeurs de la densité, le module d'élasticité du POM. La valeur de la densité augmente de façon non monotone avec l'accroissement de la température de trempe.

La mesure de la densité présente une évolution de la microstructure au cours du traitement thermique. L'accroissement de la densité indique notamment une augmentation de cristallinité au détriment de la phase amorphe qui s'oriente, comme nous l'avons déjà discuté. La trempe lente fait augmenter la densité du POM par conséquent diminue le volume. Dans ce cas, dans la zone de cœur le refroidissement ralenti et retardé permet d'obtenir un taux de cristallinité plus élevé, d'où une augmentation non négligeable de la masse volumique. L'augmentation de la masse volumique, qui peut être interprétée comme

une diminution du volume entraîne la formation de contraintes internes supplémentaires

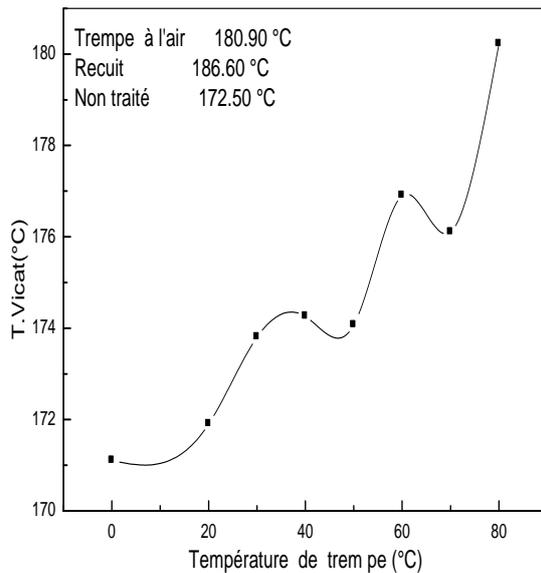
#### 6.4 Effet du traitement thermique sur les propriétés thermiques du POM

La variation de la température de fléchissement du POM en fonction de la température de trempe est représentée dans la figure 7. Les changements structuraux du POM en fonction de la température de trempe ont été également mis en évidence par l'essai de la TFC (température de fléchissement sous charge). A des températures de trempe élevées les valeurs de la TFC du POM augmentent voir figure 7, cet effet se traduit par le développement d'une autre population de lamelles dont l'épaisseur est une fonction croissante de la vitesse de refroidissement.



**Figure 7:** Variation de la température de fléchissement du POM en fonction de la température de trempe

Siegman et al [12] sans calculer le changement de volume libre, ont spéculé que l'augmentation de la TFC étant en rapport avec la diminution du volume libre. Comme la TFC et la densité varient de la même façon, l'évolution de la TFC peut être aussi partiellement due à l'évolution de volume libre avec les différents traitements thermiques.



**Figure 8:** Variation de la température de ramollissement Vicat du POM en fonction de la température de trempe

L'évolution de la température de ramollissement Vicat du POM en fonction de la température de trempe peut être observée sur la figure 8. Une vitesse de refroidissement rapide entraîne une diminution de la valeur de température de ramollissement Vicat. A  $T=20^{\circ}\text{C}$  la  $T_{\text{Vicat}}$  du POM =  $171,90^{\circ}\text{C}$  alors qu'elle était avant traitement  $172,50^{\circ}\text{C}$  ; dans ces conditions le polymère comprend une phase amorphe importante pour laquelle aucune force de cohésion importante, autre que les enchevêtrements, n'existe et les macromolécules sont figées. En augmentant la température de trempe, les macromolécules auront le temps de s'organiser, la tenue mécanique du POM est assurée par les cristallites formés qui retardent leurs ramollissements donc les zones cristallines ne se ramollissent que bien au-delà de la température de transition vitreuse. Dans les zones cristallines, les forces de cohésion physiques agissent de manière optimale entre les macromolécules et ne peuvent être détruites que par un apport d'énergie lorsque la température devient supérieure à la température de fusion ; alors que la cohésion des macromolécules désordonnées dans les zones amorphes est affaiblie à des températures nettement inférieures. Durant la

trempe lente, le POM conserve leurs cohésions à des températures plus élevées grâce à la phase cristalline qui devient de plus en plus importante cela fait augmenter leurs températures de ramollissement Vicat.

Il est intéressant de noter qu'un minimum dans les deux types de température ( $T_{\text{FC}}$ ,  $T_{\text{Vicat}}$ ) se produit à la même température de trempe de  $0^{\circ}\text{C}$  et correspond à une diminution semblable de la densité.

## 7. Conclusion générale

La trempe est un moyen simple mais efficace pour améliorer certaines propriétés du Polyoxyméthylène notamment les propriétés mécaniques sous des conditions sévères ( $0^{\circ}\text{C}$ ).

Le matériau trempé à des températures élevées est systématiquement plus rigide que ceux issus d'une trempe à des températures basses. Cela est essentiellement lié aux différentes contraintes d'origine structurale qui font augmenter le taux de cristallinité.

La phase cristalline du POM est beaucoup plus rigide que la phase amorphe, c'est pourquoi les caractéristiques mécaniques du POM changent très vite avec le taux de cristallinité. Ceci explique les variations du module d'élasticité observé entre  $2,7\text{GPa}$  et  $3,8\text{GPa}$ , valeurs très élevées pour un polymère.

Pendant le recuit, les contraintes résiduelles thermiques sont plus ou moins éliminées donc ce sont probablement les contraintes d'origines structurales qui dominent et par conséquent les valeurs du module d'élasticité et les contraintes à la rupture seront élevées par rapport aux valeurs des échantillons non traités.

## References bibliographiques

- [1] Broutman L. J, Krishnakumar M., *Polymer Engineering and Science*, **6**, 74, 1976.
- [2] Hornberger L, Devries K. L., *Polymer Engineering and Science*, **27(19)**, 1473, 1987.

- [3] Rouabah F., Fois M., Ibos L., Boudenne A., Picard C., Dadache D, Haddaoui N., *Journal of Applied Polymer Science*, **109**,1507, 2008.
- [4] Rouabah F., Ayadi K., Haddaoui N., *Int. J. Polym. Mater.*, **Vol.55**, 975, 2006.
- [5] Nairn J. A. and P.Zoller, P., *Journal of Applied Polymer Science*, **20**, 3555, 1985.
- [6] Bowden P.B., Young R.G, *Journal of Material Science*, **9**, 2034, 1974.
- [7] Keller A., Pope D. P., *Journal of Material Science*, **6**, 454, 1971.
- [8] Norton D.R., Filger D.T., *Polymer*, **26**, 704, 1985.
- [9] Argon A.S, Bessonov M. I., Linn L., Vanscon G.L., *Materials Science and Engineering*, **A.189**, **1**, 35, 1994.
- [10] Vincent P I. *Polymer*, **15(2)**, 111, 1974
- [11] Van Krevelen DW. *Properties of Polymers*: Amesterdam, Elsevier, 1972.
- [12] Siegmann A, Narkis M and Rozenzweig N., *Polymer Engineering and Science*, **19(3)**, 223, 1979.