

Titre: Chauffage par perte diélectrique du polyéthylène à très haute
Title: masse moléculaire

Auteur: Yves Bélanger
Author:

Date: 1989

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Bélanger, Y. (1989). Chauffage par perte diélectrique du polyéthylène à très haute
Citation: masse moléculaire [Mémoire de maîtrise, Polytechnique Montréal]. PolyPublie.
<https://publications.polymtl.ca/57922/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/57922/>
PolyPublie URL:

**Directeurs de
recherche:**
Advisors:

Programme: Non spécifié
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

**CHAUFFAGE PAR PERTE DIÉLECTRIQUE
DU POLYÉTHYLENE A TRES HAUTE MASSE MOLÉCULAIRE**

par

YVES BÉLANGER

DÉPARTEMENT DE GÉNIE MÉCANIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE

**MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU GRADE DE MAÎTRE ES SCIENCES APPLIQUÉES (M.Sc.A.)**

SEPTEMBRE 1989

c Yves Bélangier 1989



National Library
of Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Canadian Theses Service Service des thèses canadiennes

Ottawa, Canada
K1A 0N4

The author has granted an irrevocable non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of his/her thesis by any means and in any form or format, making this thesis available to interested persons.

The author retains ownership of the copyright in his/her thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without his/her permission.

L'auteur a accordé une licence irrévocable et non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de sa thèse de quelque manière et sous quelque forme que ce soit pour mettre des exemplaires de cette thèse à la disposition des personnes intéressées.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège sa thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

ISBN 0-315-58105-0

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Ce mémoire intitulé:

**CHAUFFAGE PAR PERTE DIÉLECTRIQUE
DU POLÉTHYLENE A TRES HAUTE MASSE MOLÉCULAIRE**

présenté par: YVES BELANGER

en vue de l'obtention du grade de: M.Sc.A

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

Dr. Bohuslav Fisa, Ph.D., président-rapporteur

Dr. Raymond Gauvin, D.Sc.A. directeur de recherche

Dr. Quang X. Nguyen, Ph.D., membre du jury

SOMMAIRE

Cette étude traite du chauffage diélectrique du polyéthylène à très haute masse moléculaire. Ce procédé se divise en trois étapes: mélange à sec du polymère et du sensibilisateur diélectrique, chauffage diélectrique de ce mélange dans un four RF et moulage par compression d'une pièce à haute pression dans un moule chaud. L'innovation consiste à utiliser le chauffage diélectrique pour augmenter rapidement la température du polymère.

Le sensibilisateur utilisé dans ce travail est un aluminosilicate de sodium (FREQUON). La vitesse de chauffage de ces mélanges est proportionnelle à la concentration. Des vitesses de chauffage de l'ordre de 1.8 °C/sec à 5.0 °C/sec ont été mesurées pour des concentrations en poids de 2% à 4% de FREQUON.

La concentration s'est avérée être le paramètre le plus important car les particules de sensibilisateur se regroupent à l'interface des particules du polymère. Une concentration optimale de 2% de sensibilisateur a été déterminée. L'optimisation de cette concentration est basée sur le fait que les concentrations inférieures à 2% ne permettent pas d'obtenir une uniformité de température suffisante dans le mélange tandis qu'une concentration supérieure à 2% diminue

les propriétés à la rupture. Avec des concentrations de 2% à 4% et pour des pressions de moulage inférieures à 200 MPa, les propriétés en tension et en flexion sont équivalentes à celles mesurées pour le polymère vierge moulé avec le procédé conventionnel. L'utilisation d'une pression de 200 MPa a montré une augmentation de 20% à 30% de la rigidité sans qu'il ne se produise une baisse significative de l'allongement à la rupture. Cette augmentation est reliée à une augmentation de la cristallinité induit par la pression élevée.

ABSTRACT

This work describes dielectric heating of the ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE). That process is divided in three stages; dry blending polymer and dielectric sensitizer, heating of mixing in Radio Frequency oven and molding of disks at high pressure in hot mold. Innovation consists in using dielectric heating in order to increase rapidly and uniformly the temperature of the polymer.

The sensitizer used in this work is a sodium aluminum silicate (FREQUON). The rate of heating is proportional to the concentration. For concentrations from 2% to 4%, rates of heating are in the order of 1.8 °C/sec at 5 °C/sec.

We have demonstrated that the concentration is the most important factor because the sensitizer particles are located at the interface of the polymer particles. An optimal concentration of 2% has been determined. This level has been based on the uniformity of the temperature and on the evaluation of mechanical properties. With concentrations ranging from 2% to 4% and for molding pressures less than 200 MPa, tensile properties are similar to those measured with heat polymer molded by conventional process. The use of a molding pressure of 200 MPa has exhibited a 20% to 30% increase

VI

of modulus elasticity and the elongation at break is not reduced. This effect is due to an increased level of crystallinity.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier Monsieur Raymond Gauvin, responsable du Groupe de Recherche sur les Plastiques et Composites pour m'avoir accepté et supporté financièrement tout au long de ce travail.

Je remercie sincèrement Monsieur Quang Nguyen pour ses nombreux conseils et encouragements ainsi que Monsieur Bohuslaw Fisa qui a bien voulu juger ce travail.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur Gaston Champagne et à son équipe de techniciens pour leurs supports techniques, ainsi qu'à Messieurs François Morin et Jean Claudinon pour toutes les photos présentées dans ce travail.

TABLE DES MATIERES

	Pages
SOMMAIRE.....	I
ABSTRACT.....	III
REMERCIEMENTS.....	V
LISTE DES TABLEAUX.....	XIII
LISTE DES FIGURES.....	XV
LISTE DES SYMBOLES.....	XIX
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1 - ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	4
1.1 Le UHMWPE: fabrication, propriétés et applications.....	4
1.1.1 Fabrication.....	4
1.1.2 Propriétés et applications.....	7
1.2 Procédé de mise en oeuvre du UHMWPE.....	8
1.2.1 Métallurgie des poudres.....	9
1.2.2 Autres procédés.....	11
1.3 Généralités sur le chauffage diélectrique.....	13
1.4 Comportement des matériaux en présence des O.E.M..	14
1.4.1 Propriétés diélectriques des matériaux.....	15
1.4.2 Origine des différents mécanismes de polarisation.....	15

	IX
1.4.3 Puissance absorbée dans le matériau.....	18
1.4.4 Classification des matériaux.....	19
1.5 Comportement diélectrique d'un matériau homogène polaire.....	20
1.6 Comportement diélectrique des polymères.....	22
1.7 Comportement diélectrique d'un matériau hétérogène à deux composantes.....	25
1.8 Augmentation du facteur de perte diélectrique d'un polymère.....	29
1.8.1 Greffe d'éléments polaires à la chaîne moléculaire.....	30
1.8.2 Addition d'un sensibilisateur diélectrique..	30
1.9 Sensibilisateurs diélectriques.....	35
1.9.1 Définition et types de sensibilisateur.....	35
1.9.2 Caractéristiques et exigences.....	37
 CHAPITRE 2 - Matériaux, équipements et procédures des techniques expérimentales et d'analyses.....	 39
2.1 Matériaux.....	39
2.2 Equipements expérimentaux.....	39
2.3 Procédures de la technique expérimentale.....	44
2.3.1 Brassage à sec des poudres.....	44
2.3.2 Mesure de la température.....	45
2.3.3 Procédé de mise en oeuvre avec chauffage diélectrique et moulage haute pression.....	46

2.3.4 Procédé de mise en oeuvre avec moulage par compression conventionnelle.....	46
2.4 Procédures des techniques d'analyses.....	48
2.4.1 Essai en tension.....	48
2.4.2 Essai en flexion.....	49
2.4.3 Évaluation du retrait.....	49
2.4.4 Évaluation de la perte de poids.....	50
2.4.5 Évaluation de la cristallinité.....	50
2.4.6 Évaluation de la granulométrie des poudres..	52
2.4.7 Observations microscopiques des échantillons.....	53
 CHAPITRE 3 - Présentation des résultats et discussions.....	 54
3.1 Caractérisation des matériaux.....	54
3.2 Chauffage diélectrique des mélanges UHMWPE-FREQUON.....	61
3.2.1 Essais préliminaires.....	62
3.2.2 Dispersion du sensibilisateur dans le mélange.....	65
3.2.3 Évolution de la température durant le chauffage diélectrique.....	69
3.2.4 Évolution de la température après la fin du chauffage diélectrique.....	73

3.2.4.1	Évolution de la température à l'intérieur de la pré-forme.....	73
3.2.4.2	Évolution de la température à la surface de la pré-forme.....	74
3.2.5	Vitesse de chauffage des mélanges.....	80
3.3	Procédé de mise en oeuvre expérimental.....	83
3.3.1	Introduction.....	83
3.3.2	Paramètres expérimentaux.....	85
3.3.2.1	Limite des paramètres.....	85
3.3.2.2	Valeur de référence des paramètres.....	87
3.3.3	Influence de la vitesse de compression.....	89
3.3.4	Influence du temps de maintien sous pression.....	90
3.3.5	Influence de la température de chauffage....	93
3.3.6	Influence du séchage du sensibilisateur.....	97
3.3.7	Influence de la vitesse de chauffage.....	99
3.3.8	Influence de la pression de moulage.....	103
3.3.9	Influence de la concentration du sensibilisateur.....	108
3.4	Propriétés en surface par rapport à celles en profondeur.....	117
3.5	Comparaison avec le procédé de moulage par compression conventionnel.....	120
	CONCLUSION.....	126

	XII
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	129
Annexe 1 - Correction pour la valeur de la température mesurée.....	133

LISTE DES TABLEAUX

	Pages
1.1 Classification ASTM des polyéthylènes.....	6
1.2 Principaux fournisseurs du UHMWPE.....	6
1.3 Tableau comparatif des propriétés de trois polymères techniques.....	8
1.4 Viscosité des PE en fonction de la masse moléculaire.....	9
1.5 Propriétés diélectriques de l'eau pure en fonction de la température.....	22
1.6 Propriétés diélectriques des polymères polaires et non polaires.....	24
3.7 Diamètre, vitesse d'écoulement et densité théorique et apparente.....	59
3.8 Cristallinité et température de fusion du UHMWPE.....	60
3.9 Température interne de la pré-forme en fonction de la taille des particules du sensibilisateur...	65
3.10 Température interne de la pré-forme en fonction du temps d'exposition dans l'air.....	74
3.11 Liste des paramètres expérimentaux.....	83
3.12 Propriétés en tension des feuilles de UHMWPE (matériau de référence).....	84
3.13 Valeur de référence des paramètres.....	88
3.14 Propriétés en tension en fonction de la vitesse de compression.....	89
3.15 Propriétés en tension en fonction du temps de maintien sous pression.....	91
3.16 Propriétés en tension en fonction de la température de chauffage.....	94
3.17 Propriétés en tension en fonction du séchage du sensibilisateur.....	98
3.18 Propriétés en tension en fonction de la vitesse de chauffage.....	100

3.19	Propriétés en tension en fonction de la pression de moulage.....	104
3.20	Cristallinité et température de fusion du composite UHMWPE/FREQUON en fonction de la pression de moulage.....	104
3.21	Propriétés en tension en fonction de la concentration du sensibilisateur pour une $P_M = 100$ MPa.....	109
3.22	Propriétés en tension en fonction de la concentration du sensibilisateur pour une $P_M = 200$ MPa.....	111
3.23	Propriétés en flexion du UHMWPE et du composite UHMWPE/FREQUON en fonction du procédé de mise en oeuvre.....	116
3.24	Propriétés de la surface des pièces moulées en fonction de la pression de moulage.....	118
3.25	Propriétés de la surface des pièces moulées en fonction de la concentration du sensibilisateur.....	119
3.26	Comparaison des propriétés selon le procédé utilisé ($P_M = 100$ MPa pour le procédé expérim.)...	124
3.27	Comparaison des propriétés selon le procédé utilisé ($P_M = 200$ MPa pour le procédé expérim.)...	125
A-1.1	Correction des températures mesurées.....	137

LISTE DES FIGURES

	Pages
1.1 Procédés de mise en oeuvre du UHMWPE.....	12
1.2 Propriétés diélectriques d'un matériau hypothétique [29].....	18
1.3 Propriétés diélectriques de l'eau pure en fonction de la fréquence [2].....	21
1.4 Types de structure moléculaire polaire et non polaire [29].....	23
1.5 Constante diélectrique d'un mélange hétérogène à deux composantes [33].....	27
1.6 Origine des pertes diélectriques dans les mélanges hétérogènes contenant de l'eau [33].....	28
1.7 Description schématique du modèle de SUH [34].....	31
2.8 Description schématique du four RF [43].....	40
2.9 Four RF.....	42
2.10 Moule circulaire.....	42
2.11 Presse hydraulique de grande capacité (200 T.)...	43
2.12 Presse hydraulique de faible capacité (30 T.)....	43
2.13 Emplacement des points de mesures de température de la pré-forme.....	45
2.14 Position des éprouvettes taillées dans la pièce moulée.....	48
2.15 Analyse thermique d'un polymère par DSC.....	52
3.16 Vue d'ensemble des particules de UHMWPE.....	56
3.17 Morphologie d'une particule de UHMWPE.....	56
3.18 Vue d'ensemble des particules de FREQUON.....	57
3.19 Morphologie d'une particule de FREQUON.....	57
3.20 Granulométrie des poudres.....	58
3.21 Analyse thermique du UHMWPE par DSC.....	60

3.22	Illustration des trois étapes de transformation du composite UHMWPE/FREQUON.....	62
3.23	Morphologie à l'intérieur d'une pré-forme contenant 4% de FREQUON et chauffée à 185 °C.....	66
3.24	Morphologie à l'intérieur d'une pré-forme contenant 2% de FREQUON et chauffée à 185 °C.....	68
3.25	Morphologie à l'intérieur d'une pré-forme contenant 4% de FREQUON et chauffée à 185 °C.....	68
3.26	Évolution de température à l'intérieur de la pré-forme en fonction du temps d'irradiation.....	70
3.27	Évolution de la température dans la pré-forme en fonction de l'intensité du champ électrique.....	71
3.28	Évolution de la température dans la pré-forme en fonction du séchage du sensibilisateur.....	72
3.29	Évolution de la température de la surface de la pré-forme en fonction du temps d'exposition dans l'air.....	75
3.30	Changement de couleur de la surface causé par la dégradation du polymère.....	78
3.31	Morphologie du polymère dans la zone de dégradation.....	78
3.32	Morphologie de la poudre dans la zone 1.....	79
3.33	Morphologie de la poudre dans la zone 2.....	79
3.34	Vitesse de chauffage en fonction de la concentration et de l'intensité du champ électrique.....	80
3.35	Puissance absorbée en fonction de la concentration et de l'intensité du champ électrique.....	82
3.36	Dimension de la pré-forme et de la pièce moulée..	88
3.37	Variation des propriétés en fonction de la vitesse de compression.....	90
3.38	Variation des propriétés en fonction du temps de maintien sous pression.....	92

3.39	Retrait en fonction du temps de maintien sous pression.....	92
3.40	Variation des propriétés en fonction de la température de chauffage.....	95
3.41	Aspect interne des pièces moulées à 225 °C pour des temps de maintien de 2, 4 et 6 minutes..	95
3.42	Retrait en fonction de la température de chauffage.....	96
3.43	Variation des propriétés en fonction du séchage du sensibilisateur.....	99
3.44	Variation des propriétés en fonction de la vitesse de chauffage.....	101
3.45	Courbes contrainte-déformation en fonction de la vitesse de chauffage.....	101
3.46	Eprouvettes de tension en fonction de la vitesse de chauffage.....	102
3.47	Décohésion partielle du polymère dans la région étroite de l'éprouvette.....	103
3.48	Variation des propriétés en fonction de la pression de moulage.....	105
3.49	Courbes contrainte-déformation en fonction de la pression de moulage.....	105
3.50	Analyse thermique par DSC du composite UHMWPE/FREQUON moulée à une pression de 200 MPa..	106
3.51	Retrait en fonction de la pression de moulage....	107
3.52	Retrait en fonction de la pression de moulage et du temps de maintien sous pression.....	108
3.53	Variation des propriétés en fonction de la concentration pour une pression de moulage de 100 MPa.....	110
3.54	Variation des propriétés en fonction de la concentration pour une pression de moulage de 200 MPa.....	112
3.55	Présence du sensibilisateur à l'interface des particules de UHMWPE produit avec le procédé expérimental.....	113

3.56 Morphologie de la surface de rupture en tension pour le UHMWPE vierge produit avec le procédé conventionnel.....	115
3.57 Morphologie de la surface de rupture en tension pour le composite UHMWPE/FREQUON produit avec le procédé expérimental.....	116
3.58 Variations des propriétés de la surface par rapport à celles au centre en fonction de la pression de moulage.....	118
3.59 Variation des propriétés de la surface par rapport à celles au centre en fonction de la concentration du sensibilisateur.....	119
3.60 Cycle conventionnel de la mise en oeuvre du UHMWPE.....	122
3.61 Cycle expérimental de la mise en oeuvre du composite UHMWPE-FREQUON.....	122
A-1.1 Pyromètre optique pour mesurer la température du polymère.....	136
A-1.2 Évolution de la température de surface de la pré-forme en fonction du temps d'exposition à l'air ambiant.....	135

LISTE DES SYMBOLES

A_j	: facteur de dépolariation
All _r	: allongement à la rupture
Conc.	: concentration de sensibilisateur
C_p	: chaleur spécifique du matériau
D_m	: diamètre du moule
D_d	: diamètre du disque moulé
E	: amplitude du champ électrique
E_t	: module de YOUNG en tension
HDPE	: polyéthylène haute densité
K'	: permittivité complexe du matériau
LDPE	: polyéthylène
NC	: noir de carbone
O.E.M.	: onde électromagnétique
Pabs.	: puissance absorbée dans le matériau
P_m	: pression de moulage
PE	: polyéthylène
PP	: polypropylène
PS	: polystyrène
PTFE	: polytétrafluoréthylène
PVC	: polychlorure de vinyle
PVDF	: polyfluorure de vinyle
Re	: retrait
RF	: fréquence radio
S_r	: contrainte à la rupture
S_y	: contrainte au seuil d'écoulement

T_F	: température de fusion
T_P	: température de la pré-forme
$\tan \delta$: tangente de perte du matériau
UHMWPE	: polyéthylène à très haute masse moléculaire
V_C	: vitesse de compression
X_C	: degré de cristallinité du polymère
X_F	: enthalpie d'un cristal parfait
X_M	: enthalpie mesuré du polymère
d	: distance entre les électrodes
dT/dt	: vitesse de chauffage
f	: fréquence d'opération de l'applicateur
k_A	: constante diélectrique du matériau de base
k_B	: constante diélectrique du sensibilisateur
k_M	: constante diélectrique du mélange
k''_A	: facteur de perte relié à la polarisation atomique
k''_D	: facteur de perte relié à la polarisation d'orientation
k''_E	: facteur de perte relié à la polarisation électronique
k''_{eff}	: facteur de perte effective du matériau
k''_{MW}	: facteur de perte relié à la polarisation de Mawel-Wagner
k_0	: constante diélectrique du vide
k'	: constante diélectrique du matériau
k''	: facteur de perte du matériau
\underline{k}	: permittivité de l'entourage immédiat d'une inclusion
m	: masse

t_{in}	: temps d'irradiation
t_m	: temps de maintien sous pression
T_f	: température finale
T_i	: température initiale
v_i	: fraction volumique du sensibilisateur
w	: pulsation
$\delta_{mat.}$: densité du matériau
σ	: conductivité électrique du matériau

INTRODUCTION

De nos jours, les matières plastiques sont de plus en plus utilisées et notamment les plastiques techniques tels que l'acétal, le polyamide et le polyéthylène à très haute masse moléculaire (UHMWPE). Les chaînes moléculaires du UHMWPE sont linéaires, très longues et enchevêtrées. Ce polymère est produit seulement sous forme de poudre à un coût relativement faible. A cause de la viscosité très élevée du UHMWPE, la technique de plastification conventionnelle à vis des polymères comme dans le moulage par injection et l'extrusion, est inadéquate pour le UHMWPE. Actuellement, il est transformé en produit semi-fini par moulage compression de plaques et par l'extrusion à piston de tiges et de tuyaux.

Pour ces raisons, il devient très intéressant de pouvoir transformer ce polymère sous forme de poudre directement en une pièce à l'état fini en utilisant le moins d'étapes intermédiaires possibles. Sous la direction de M. R. Gauvin, un procédé de transformation du UHMWPE a été expérimenté dans les laboratoires de l'E.P.M. [1].

Ce procédé a permis de produire une pièce épaisse de forme complexe (engrenage) dans un très court laps de temps (4 à 6 min.). Et ces propriétés se sont avérées égales et même

légèrement supérieures à celles produites par usinage ou forgeage.

Ce procédé se divise en trois étapes distinctes: mélange à sec du polymère et d'un sensibilisateur diélectrique sous forme de poudre, chauffage par perte diélectrique du mélange et moulage à haute pression d'une pièce dans un moule chaud. L'innovation dans ce procédé, consiste à utiliser le chauffage par perte diélectrique. En effet, l'utilisation de ce mode de chauffage offre plusieurs avantages dont un chauffage très rapide et une température uniforme dans la masse chauffée. De plus, le procédé est sélectif et sans inertie car il chauffe directement le matériau sans que l'enceinte ou le support de la masse ne soit chauffé. Commercialement, le chauffage diélectrique est généralement utilisé pour le chauffage et le séchage de différents matériaux contenant de l'eau [2].

Jusqu'à maintenant, il y a eu très peu de recherches réalisées sur le chauffage diélectrique des polymères. Les raisons majeures en sont que généralement, les polymères ne possèdent pas les caractéristiques diélectriques nécessaires ou que le besoin pour ce type de chauffage n'est pas justifié. Comme le UHMWPE ne possède pas les propriétés diélectriques adéquates pour absorber et transformer en chaleur l'énergie du champ électrique, il faut lui incorporer certains additifs qui rendent le mélange réceptif à ce type de chauffage. Les

additifs, commercialement disponibles pour cette application, sont peu nombreux. Des mélanges avec du noir de carbone et de l'amiante ont été expérimentés par M. Nguyen [3] et M. Ouellet [4] respectivement. Ces dernières années, un additif appelé FREQUON [5] produit par Philips Chemical Co. a été proposé comme sensibilisateur diélectrique. Malheureusement, il y a très peu de données disponibles sur la mise en oeuvre et les propriétés des pièces fabriquées en utilisant le chauffage par perte diélectrique pour les mélanges UHMWPE/FREQUON.

L'objectif de cette étude est donc d'étudier le chauffage diélectrique et le moulage à haute pression du mélange UHMWPE/FREQUON. Les paramètres du chauffage diélectrique expérimentés sont la concentration, la vitesse de chauffage et la température du mélange. Tandis que les paramètres de moulage sont la pression et le temps de maintien sous pression. Les propriétés mécaniques en tension, le retrait et les défauts de forme des pièces sont évalués en fonction des divers paramètres étudiés.

Une revue des caractéristiques du UHMWPE et du chauffage par perte diélectrique sont présentés dans le premier chapitre. Le deuxième chapitre porte sur la description des matériaux, des appareils et des méthodes expérimentales utilisées. Tandis que le troisième chapitre est consacré à la présentation des résultats et à leurs interprétations.

CHAPITRE 1

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce chapitre présente une revue sommaire des principes de base du chauffage diélectrique de différents matériaux. Mais pour débiter, nous présentons une revue de littératures sur le UHMWPE.

1.1 Le UHMWPE : fabrication, propriétés et applications

1.1.1 Fabrication

Le polyéthylène est un thermoplastique qui appartient à la famille des polyoléfines, laquelle comprend également le polypropylène (PP), le polyisobutylène (PIB) et le polyméthylpentène (PMP). Les polyoléfines sont des polymères dérivés de l'éthylène gazeux dans lequel on peut substituer des hydrogènes par un groupement hydrocarboné différent.

Les polyéthylènes sont des polymères partiellement cristallins et possèdent des caractéristiques différentes selon leur mode et leur condition de polymérisation. Le procédé "haute pression" est le plus ancien (1933), ce procédé en masse ou en émulsion nécessite l'utilisation de pressions élevées (150-300 MPa) et des températures de l'ordre de 200 à 300 °C.

Le polymère ainsi produit est désigné comme du polyéthylène basse densité (LDPE) car il comporte beaucoup de ramifications. En 1955, Karl Ziegler a dévoilé un nouveau procédé à faible pression (0.3-1.0 MPa) opérant à des températures comprises entre 70 °C et 90 °C. Il découvre que l'éthylène polymérise en présence de catalyseur. Ce procédé avait l'avantage de produire beaucoup moins de ramifications sur la chaîne moléculaire. Il fut désigné comme du polyéthylène haute densité (HDPE). En général, en employant le procédé Ziegler, la polymérisation et la copolymérisation de l'éthylène, sont effectuées d'une manière continue ou discontinue en suspension dans un diluant hydrocarboné. Le système catalytique peut être très varié. Les producteurs peuvent ainsi produire différents grades de HDPE pour répondre aux exigences du marché, ce qui inclut l'accroissement du poids moléculaire de 10,000 jusqu'à plusieurs millions (UHMWPE).

La norme ASTM D 1248-78 désigne les différents types de PE comme le montre le tableau 1.1 [6]. Selon cette classification, la norme ASTM ne fait pas la différence entre le procédé basse pression et haute pression. La densité du UHMWPE est comprise généralement entre 0.935 et 0.950 [7]. La présence et le nombre de ramifications sur les chaînes influencent grandement la cristallisation du polymère. De même, l'augmentation de la masse moléculaire entraîne un

TYPES	Densité
I: Basse densité ^a	0.910 - 0.925
II: Basse densité ^a	0.926 - 0.940
III: Haute densité copolymère ^b	0.941 - 0.959
IV: Haute densité homopolymère ^b	> 0.960

a: procédé haute ou basse pression b: HDPE

Tableau 1.1 - Classification ASTM des polyéthylènes

enchevêtrement des chaînes causant ainsi une cristallisation incomplète et une densité plus faible (UHMWPE). La frontière généralement acceptée pour désigner le UHMWPE est qu'il possède un poids moléculaire moyen au-dessus de 2 millions ce qui correspond à une viscosité intrinsèque de 16.5 et plus [8]. Il y a présentement trois grands fournisseurs de ce polymères. Ils offrent différents grades comme montré au tableau 1.2.

Fournisseur	Nom commercial	Poids moléculaire moyen ($\times 10^6$ g/mol)	Diamètre moyen particules ($\times 10^{-5}$ m)
Hercules Inc.	HI-FAX 1900	2.3 - 5.1	250 - 330
Allied Chem. Corp.	A-C 1220	2.8	100
	A-C 1225	2.0-2.5	70
Am. Hoechst Corp.	GUR 412	3.5	130
	GUR 413	4.0	105
	GUR 415	5.0	

Tableau 1.2 - Principaux fournisseurs de UHMWPE

Les différences des poids moléculaires et des tailles des particules proviennent du fait que les manufacturiers emploient différents procédés et conditions de polymérisation avec différents types de catalyseur. De plus, les techniques et les conditions pour mesurer le poids moléculaire peuvent varier d'un producteur à l'autre [9].

1.1.2 Propriétés et applications

Le poids moléculaire élevé du UHMWPE lui confère une combinaison de propriétés physiques et mécaniques exceptionnelles. D'une part, sa surface est non adhérente, son coefficient de frottement est faible, et sa résistance aux solvants et autres produits chimiques est très bonne. D'autre part, sa très grande résistance au choc, sous une large gamme de température, et à l'abrasion se comparent favorablement à celles d'autres plastiques techniques tels le polyamide et le polytétrafluoréthylène, comme montré au tableau 1.3 [10]. Le UHMWPE est surtout utilisé quand il est nécessaire de répondre à plusieurs exigences à la fois. Il est donc employé dans la construction de pièces mécaniques telles que: coussinets de palier, roues dentées, poignés et manches d'outils. Dans le domaine manufacturier: barres et rails de guidage. Dans le domaine minier: rouleaux, gardes et chutes de convoyeur. Dans les domaines du transport et de l'entreposage: recouvrement à

l'intérieur des silos, de wagons de matières en vrac et de bennes de pelles mécaniques.

Plastiques techniques

Propriétés	UHMWPE	PA6	PTFE
Densité	0.94	1.1	2.2
Rigidité	600	1400	400
Température max.	100	140	250
Résist. à l'eau	++	-	++
Résist. chimique	+	+ -	++
Usure	++	+	-
Frottement	+	+	++
Résist. au choc	++	+	-

(+) bon (-) mauvais

Tableau 1.3 - Tableau comparatif des propriétés de trois polymères techniques.

Dans le domaine alimentaire: surface de travail et ustensiles de cuisine. Dans le domaine médical: prothèses internes (un grade d'une grande pureté a été développé pour cette application). Dans les sports: semelles de ski, bandes et même surface complète de patinoire.

1.2 Procédés de mise en oeuvre du UHMWPE

Le choix d'un procédé de mise en oeuvre des PE dépend beaucoup de la viscosité à l'état fondu. Le tableau 1.4 présente un ordre de grandeur de ces caractéristiques pour différents grades de HDPE produit par American Hoescht Corp. [8].

La viscosité très élevée du UHMWPE ne lui permet pas d'être

Grade	Unité	HDPE			UHMWPE
		M. I. ¹	M. S. ²	EXTR ³	M. C. ⁴
Poids mol. x10 ³	g/mole	50-60	150	220	>3000
Densité à 23 °C	g/cm ³	0.958	0.957	0.954	0.940
Nb. viscosité	mL/g	130	190	320	2300
MFI 190 °C, 5 Kg	g/10 m.	50	6.5	0.6	<0.01

1: moulage injection; 2: moulage soufflage; 3: extrusion;
4: moulage compression conventionnel

Tableau 1.4 - Viscosité des PE en fonction de la masse moléculaire

d'être transformé par les procédés conventionnels à vis utilisés pour les thermoplastiques. Son indice de fluidité (MFI) est de 60 à 5000 fois plus grand que pour les autres grades de HDPE comme montré au tableau 1.4. De ce fait, sa transformation s'est orientée vers le moulage compression qui englobe 60 % des applications et l'extrusion à piston, près de 30 %. Deux autres procédés sont également employées mais ils sont reliés à des applications bien précises comme l'extrusion à double vis (4 %) et le moulage injection (1 %). Il est à noter que dans ce dernier cas, la machine doit être modifiée [10].

1.2.1 Métallurgie des poudres

Au début des années '70, un procédé basé sur la métallurgie

des poudres est apparue être une alternative attrayante pour la transformation du UHMWPE. Dans ce procédé, la poudre métallique est compactée à la température ambiante et frittée pendant un temps donné à une température près du point de fusion.

Concernant les matériaux polymériques, une des premières tentatives a été réalisée par Baumgaertner dans un brevet assigné à Allied Chemical Co. en 1974 [11]. Ce brevet décrit la possibilité du compactage à froid de la poudre de UHMWPE suivi du frittage de la pré-forme. En 1975, un procédé semblable a été utilisé pour d'autres polymères tels que le polyamidéimide, le polyphénylène oxyde et le polystyrène [12,13,14]. L'étape de la compaction de la poudre a été étudiée plus spécifiquement par Halldin et Crawford [15,16] avec du UHMWPE et du polyvinylidène. Les conditions et les mécanismes de frittage des polymères ont été étudiés notamment par Kuczynski et al. [17] avec du polymethyl methacrylate. Le frittage du UHMWPE a été expérimenté par Halldin et Kamel [18], Truss et al. [19,20] et Siegmann et al. [21]. Il faut souligner que le frittage du UHMWPE n'est pas avantageux pour tous ceux disponibles commercialement. Il a été observé que la morphologie de la poudre avait une grande importance pour obtenir des propriétés mécaniques adéquates avec le UHMWPE fritté. Krishnamurthy et Kamel [22] ont proposé d'incorporer de fines particules métalliques pour améliorer la conductivité

thermique afin de réduire le temps de frittage du UHMWPE. Dans le but d'augmenter la densité des pièces frittées, Halldin [23] a proposé une étape complémentaire de forgeage à chaud des préformes frittées. Avec les années, le procédé a été amélioré en y ajoutant différentes étapes de compactage et ces procédés font l'objet de brevets assignés à The Dow Chemical Compagny [24,25].

1.2.2 Autres procédés

Différentes autres alternatives ont également été réalisées, notamment l'extrusion à l'état solide [26] ainsi que le forgeage. L'utilisation d'un mélangeur à hautes vitesses [27] ajouté à une presse ou à une extrudeuse à piston a montré des résultats intéressants. Il y a quelques années, la technique de plastification des thermoplastiques en utilisant le chauffage diélectrique a été proposée [5] pour remplacer la plastification obtenue par une vis ou par une source de chaleur conventionnelle. Cette technique a été expérimentée avec succès à l'EPM par M. Gauvin et exposée dans un article qu'il a publié en 1988 [1]. Dans le cadre de son doctorat terminé en 1988, M. Nguyen a étudié le moulage et le forgeage en utilisant le chauffage diélectrique du composite UHMWPE/NC [3].

L'étude que nous entreprenons a comme objectif de mieux

comprendre l'étape du chauffage par perte diélectrique et sa conséquence sur les propriétés mécaniques des pièces moulées. Le procédé étudié correspond à la dernière branche de la figure 1.1 qui illustre également les deux autres façons couramment utilisées pour fabriquer des pièces en UHMWPE

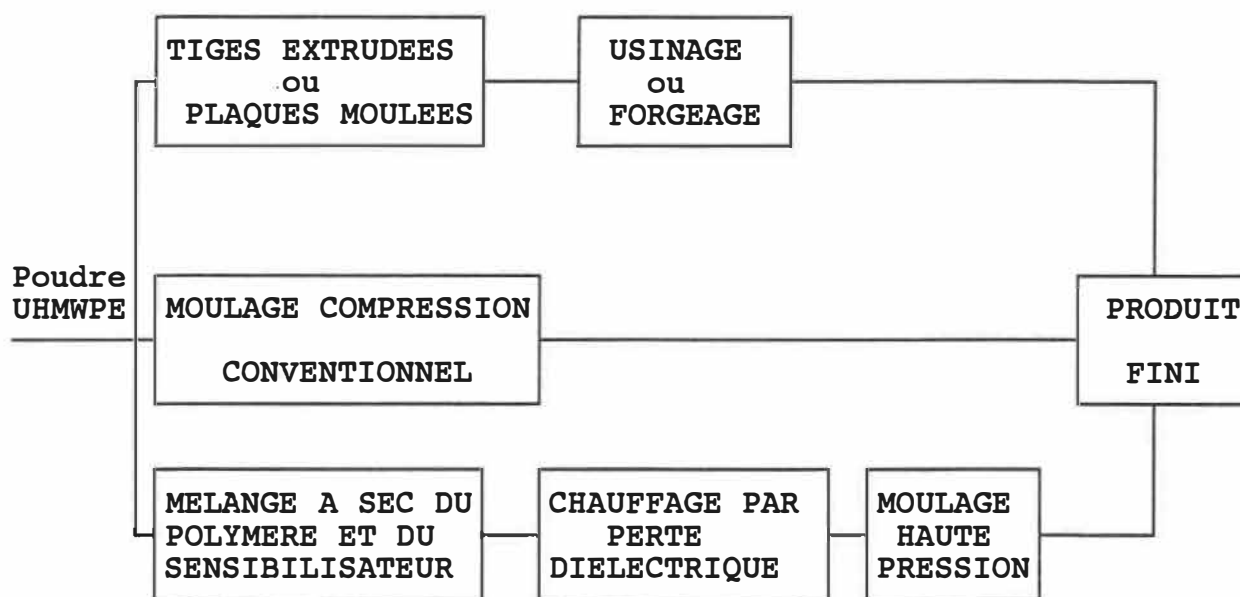


Figure 1.1 - Procédés de mise en oeuvre du UHMWPE

1.3 Généralités sur le chauffage diélectrique

Le chauffage diélectrique est déjà bien établie dans l'industrie pour les procédés suivants:

- décongélation et cuisson des aliments;
- séchage des pâtes et des produits pharmaceutiques;
- chauffage de l'asphalte;
- polymérisation de certaines résines thermodurcissables;
- etc...

Ce type de chauffage est également utilisé en combinaison avec d'autres sources d'énergie (procédés bi-énergétiques).

Dans les procédés de séchage, l'énergie électromagnétique chauffe l'intérieur de la matière ce qui provoque la migration rapide de l'eau vers la surface. Son évaporation peut alors être effectuée efficacement par de l'air chaud provenant d'une source de chaleur conventionnelle. Dans d'autres cas, une matière qui possède une faible réceptivité au chauffage diélectrique aux températures normales (ex: certains verres et céramiques) sont chauffés en premier avec une source de chaleur conventionnelle puis au-delà d'une certaine température critique (200 - 300 °C), le chauffage diélectrique pourrait avoir lieu [28]. A l'inverse, le caoutchouc possédant une mauvaise conduction thermique, peut être chauffé très rapidement jusqu'à sa température de vulcanisation par

chauffage diélectrique. Ensuite, les pièces sont laissées dans un four conventionnel à air chaud, à la température de vulcanisation, pendant le temps requis.

Le chauffage diélectrique possède des caractéristiques bien particulières. Une première remarque porte sur la conversion d'énergie. En effet, cette conversion électromagnétique de l'énergie est soit: fonction du champ magnétique pour le chauffage par induction ou fonction du champ électrique pour le chauffage diélectrique. Un des avantages à utiliser le chauffage diélectrique est qu'il est sélectif. En effet, seulement le produit est chauffé car la transmission d'énergie n'a besoin d'aucun support pour se propager. Par conséquent, nous n'avons pas à considérer les déperditions d'énergie de l'enceinte, ni le chauffage des supports du produit chauffé. Donc, l'utilisation de ce type de chauffage permet de chauffer rapidement et en profondeur le produit.

1.4 Comportement des matériaux en présence des O.E.M.

L'efficacité du chauffage diélectrique dépend de certaines caractéristiques des matériaux qui leurs permettent d'absorber et de transformer en chaleur l'énergie fournie par le champ électrique. Dans les paragraphes qui suivent, nous allons faire ressortir les principales caractéristiques.

1.4.1 Propriétés diélectriques des matériaux

Un matériau diélectrique est souvent représenté par sa permittivité complexe (K^*) qui est composée d'une partie réelle et imaginaire. Ces deux termes sont présentés dans la relation 1.1.

$$K^* = k' - jk'' \quad 1.1$$

où

k' = constante diélectrique du matériau

k'' = facteur de perte du matériau

Ces deux derniers termes sont également reliés à la tangente de perte du matériau.

$$\tan \delta = k'' / k' \quad 1.2$$

En fait, cette dernière relation pourrait être schématisée en disant qu'elle représente la puissance dissipée sur la puissance absorbée dans le matériau. Pour des conditions similaires de chauffage, si la tangente de perte du matériau est élevée, cela signifie qu'une plus grande partie de la puissance absorbée est dissipée sous forme de chaleur.

1.4.2 Origine des différents mécanismes de polarisation

Dans les matériaux où il existe une conductivité et plusieurs sources de polarisation, nous utilisons le terme de

facteur de perte effective des matériaux, comme montré à l'équation 1.3.

$$k''_{EFF} = k''_{MW} + k''_D + k''_A + k''_E + \sigma / W k_0 \quad 1.3$$

où chaque indice représente dans l'ordre, la polarisation: de Maxwell-Wagner ou interfaciale, d'orientation, atomique et électronique. M. Dubois [29] a décrit brièvement chacun de ces types de polarisations comme suit:

I) Polarisation électronique: sous l'action d'un champ électrique, le nuage électronique de chaque atome se déplace immédiatement par rapport au noyau en créant un dipôle. Compte tenu de la faible inertie de l'électron, cette polarisation pourra être observée jusqu'à des fréquences très élevées.

II) Polarisation atomique: lorsque deux atomes différents sont liés par une liaison covalente, les électrons sont déplacés vers l'atome le plus électronégatif sous l'influence du champ électrique. Une polarisation induite apparaît par déformation de la liaison. Les atomes ayant des masses 1 000 fois plus élevées que les électrons, la polarisation cessera pour des fréquences plus basses que précédemment.

III) polarisation d'orientation: cela se produit lorsqu'une molécule possède un moment dipolaire permanent et que ce groupe

d'atomes peut s'orienter dans le champ. Cette polarisation exige cependant une dissymétrie structurale et elle se situe dans la gamme des fréquences radio.

IV) polarisation interfaciale: elle apparaît dans les matériaux hétérogènes tel qu'un isolant chargé d'éléments de constantes diélectriques et de conductivités différentes.

On peut résumer les participations des différents mécanismes de polarisation pour un matériau hypothétique comme illustrée à la figure 1.2, en considérant les propriétés diélectriques en fonction de la fréquence. Nous pouvons observer qu'aux basses fréquences, les quatre types de polarisation donnent une permittivité élevée au matériau. Lorsque la fréquence augmente, les contributions apportées par chaque polarisation disparaissent les unes après les autres. Le facteur de perte présente un pic de relaxation dans les fréquences où un type de polarisation cesse de répondre au champ appliqué.

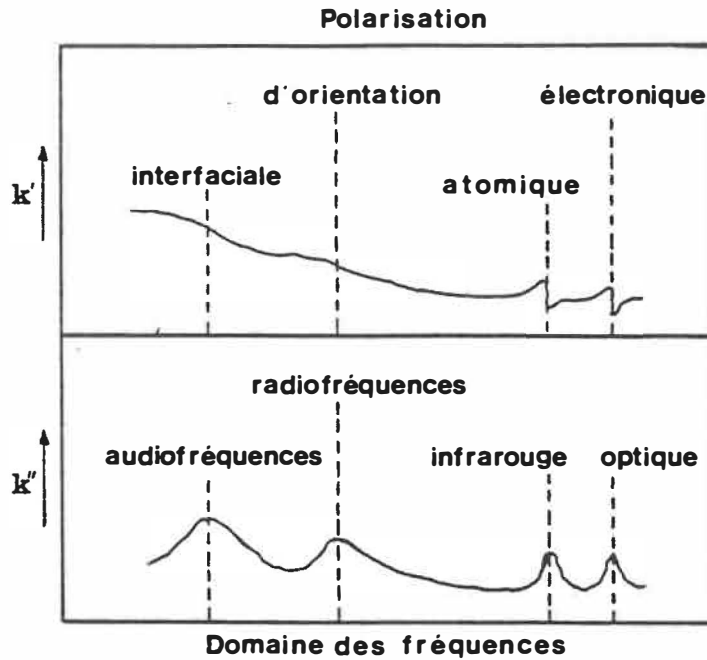


Figure 1.2 - Propriétés diélectriques d'un matériau hypothétique [29].

1.4.3 Puissance absorbée dans le matériau

Globalement la puissance absorbée par unité de volume et dissipée sous forme de chaleur dans un matériau à perte diélectrique, est donnée par l'équation 1.4.

$$P_{abs.} = 2 \pi k_0 f k''_{eff} E^2 \quad 1.4$$

où

k''_{eff} = facteur de perte effective

f = fréquence Hz

k_0 = constant diélectrique du vide F/m

E = amplitude du champ électrique V/m

Si le temps de chauffage est court, nous pouvons négliger les pertes de chaleur par conduction, convection ou radiation. L'augmentation de température du matériau correspond alors à l'équation de chaleur pour le chauffage adiabatique:

$$dT/dt = P_{abs.} / \delta_{mat.} C_p \quad 1.5$$

où

$$dT/dt = \text{vitesse de chauffage} \quad ^\circ\text{C}/\text{sec.}$$

$$\delta_{mat.} = \text{densité du matériau} \quad \text{Kg}/\text{m}^3$$

$$C_p = \text{chaleur spécifique du matériau} \quad \text{J}/\text{Kg}-^\circ\text{C}$$

Cette dernière équation est linéaire si nous supposons que la puissance absorbée est indépendante du temps et de la température. Et que la densité et la chaleur spécifique du matériau ne sont pas fonction de la température.

1.4.4 Classification des matériaux

Nous pouvons classer les matériaux en deux catégories en fonction de leurs comportements à l'énergie des hautes fréquences: les matériaux non-réceptifs et réceptifs. Dans la première catégorie, les matériaux ne peuvent pas absorber l'énergie fournie par les O.E.M. Ce comportement est observé pour deux types de matériaux.

a) matériaux réfléchissants: Ce sont des matériaux possédant une conductivité électrique élevée comme par exemple l'acier inoxydable, l'aluminium, le laiton et plusieurs autres. Ils sont utilisés dans la construction des parois de fours ou de cavités et comme conduit servant au transport des O.E.M. (guides d'ondes).

b) matériaux transparents: ce sont des matériaux diélectriques à faibles pertes ($k'' \lll 1$), comme par exemple certains plastiques tels que le PE et le PTFE. Les ondes pénètrent et se propagent dans le matériau mais celles-ci ne peuvent céder leur énergie car le milieu présente de très faibles pertes. Ces matériaux sont cependant très utiles car ils servent de support là où l'absorption d'énergie n'est pas désirée (contenant, plat, etc.).

Dans la deuxième catégorie, les milieux réceptifs, les matériaux possèdent des pertes diélectriques élevées. Dans ces matériaux, les ondes pénètrent à l'intérieur et, un ou plusieurs types de polarisations peuvent prendre place et produire un échauffement thermique important du matériau.

1.5 Comportement diélectrique d'un matériau homogène polaire

L'eau est un matériau homogène et polaire qui nous est bien

familier. Celle-ci a beaucoup été étudiée et ses propriétés diélectriques sont bien comprises.

La figure 1.3 montre les propriétés de l'eau pure en fonction de la fréquence dans la gamme des micro-ondes (300 MHz à 300 GHz). Nous observons que la constante diélectrique n'est justement pas constante mais varie avec la fréquence pour une température donnée. Au moment où la constante diélectrique diminue, le facteur de perte augmente et passe par un maximum puis diminue par la suite. La structure de la molécule d'eau

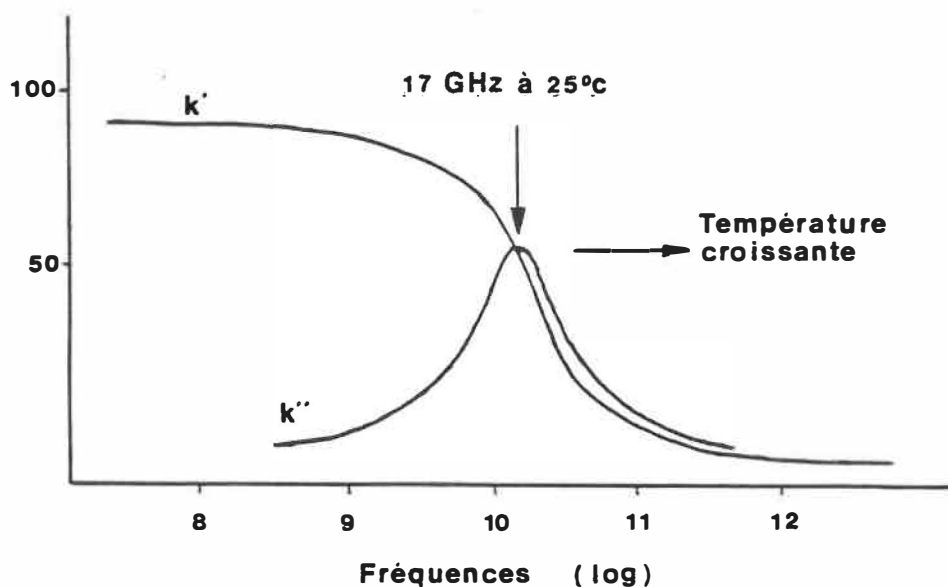


Figure 1.3 - Propriétés diélectriques de l'eau pure en fonction de la fréquence [2]

étant dissymétrique celà lui confère un moment dipolaire permanent et de ce fait, une polarisation d'orientation. Ce

qui explique qu'aux fréquences inférieures à 300 MHz, la molécule d'eau peut s'orienter facilement selon le champ électrique, mais à mesure que la fréquence augmente, l'orientation de la molécule devient difficile à cause de son inertie et de la friction avec son entourage immédiat. Une bonne partie de l'énergie qu'elle a acquise est alors dissipée sous forme de chaleur. Lorsque la fréquence devient trop élevée, la molécule ne peut plus suivre le champ, ce qui fait que la constante diélectrique et le facteur de perte diminuent fortement. Cependant lorsque l'eau s'échauffe, le pic de relaxation se déplace vers les plus hautes fréquences entraînant ainsi une diminution de l'efficacité de chauffage. Comme le montre le tableau 1.5, les propriétés diélectriques diminuent à mesure que la température de l'eau augmente pour une fréquence de 2 450 MHz [49].

Température	k'	$\tan \delta$	k''
15	78.8	0.205	16.1
45	70.7	0.106	7.5
95	52.0	0.047	2.4

Tableau 1.5 - Propriétés diélectriques de l'eau pure en fonction de la température [49]

1.6 Comportement diélectrique des polymères

Les polymères sont souvent classés en terme de polymères polaires ou non polaires, suivant qu'ils comportent ou non à

la fois un groupe d'atomes polaires susceptibles de s'orienter et une dissymétrie structurale (voir figure 1.4). Par exemple, le polyéthylène symétrique et ne possédant pas d'atome polaire est un polymère ne présentant pas de polarisation d'orientation. Cependant, ce polymère peut contenir des groupes "carbonyl" qui sont polaires. Cette transformation peut se produire lors d'une oxydation accidentelle pendant la préparation du polymère [31] ou lors du brassage de la poudre à des températures élevées [32] s'il n'y a pas présence d'antioxydant pour contrer l'effet de ce phénomène d'oxydation [28]. De même, le PTFE comporte des atomes polaires, mais du fait de sa symétrie, il n'y a pas de polarisation de ce type. Par contre, le polyfluorure de vinylidène (PVDF), comportant du chlore et une dissymétrie, présentera ce phénomène de polarisation d'orientation avec une permittivité élevée.

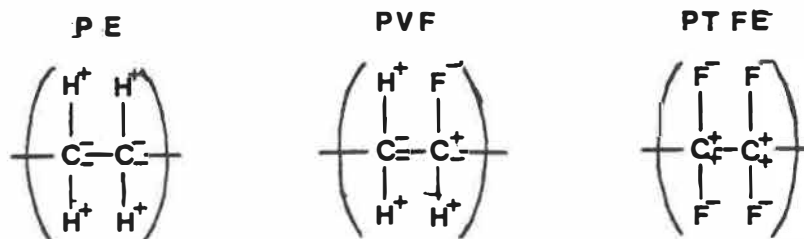


Figure 1.4 - Types de structure moléculaire polaire et non polaire [29]

Pour terminer cette section, voici une brève liste de polymères et leur propriété diélectrique à température ambiante [7].

Polymères	Fréquence	k'	k''	tan δ
NON POLAIRE				
PEBD	100 Hz-10 MHz	2.3	0.0003	0.00013
PEHD	100 Hz-10 MHz	2.3	0.0006 0.0012	0.00026 0.00050
UHMWPE	100 Hz-10 MHz	2.3	0.0002	0.00009
PP	100 Hz-10 MHz	2.4 2.6	0.0005 0.0020	0.00021 0.00077
PPS(choc)	50 Hz-0.1 MHz	2.4 3.8	0.0006	0.00025 0.00016
PTFE	50 Hz-10 MHz	2.1	0.0003	0.00014
POLAIRE				
PVC(souple)	50 Hz-0.1 MHz	3.0 5.0	0.10 0.15	0.03 0.05
PMMA	50 Hz-0.1 MHz	3.7 2.8	0.06 0.03	0.06 0.03
PVDF	50 Hz-10 MHz	8.0	0.10	0.013

Tableau 1.6 - Propriétés diélectriques de polymères polaires et non polaires

1.7 Comportement diélectrique d'un matériau hétérogène à deux composantes

L'étude des systèmes hétérogènes couvre un domaine très vaste, nous allons nous limiter à un système à deux composantes dont l'une est transparente aux O.E.M. tandis que l'autre possède de fortes pertes diélectriques.

Si nous portons notre attention sur un système hétérogène à deux composantes, plusieurs études ont fait ressortir les caractéristiques importantes en considérant l'eau comme sensibilisateur et notamment l'article de M. G. P. Deloor [33].

Il a considéré le sensibilisateur comme étant granulaire et pouvant être schématisé par des sphéroïdes de tailles et d'excentricités égales. Dans ce cas, la constante diélectrique du mélange peut être évaluée à l'aide de l'équation 1.6.

$$k_m = k_A + (v_1/3) * (k_B - k_A) \sum_{j=1}^3 1 / (1 + ((k_B / k') - 1) A_j) \quad 1.6$$

où

k_A = constante diélectrique du matériau de base;

k_B = constante diélectrique du sensibilisateur;

k' = permittivité de l'entourage immédiat d'une inclusion;

v_1 = fraction volumétrique du sensibilisateur;

A_j = facteur de dépolarisation suivant l'axe des sphéroïdes selon le rapport axial et leurs formes.

Généralement, on considère que la permittivité dans l'entourage immédiat d'une inclusion se situe entre celle du sensibilisateur et celle du mélange ($k_g < \underline{k} < k_m$). Si nous considérons les trois géométries pour le facteur de dépolarisation et nous substituons les deux valeurs limites pour \underline{k} dans l'équation 1.6, alors trois régions distinctes peuvent être identifiées comme illustrées à la figure 1.5.

Nous remarquons que la constante diélectrique du mélange se situe entre celle du matériau de base et celle du sensibilisateur en fonction de la concentration. Dans de tels systèmes, les pertes peuvent être dues à la conductivité de l'une ou l'autre des composantes du mélange ou peuvent être d'origine polaire. Dans le premier cas, les mélanges peuvent montrer des pertes de conductivité et/ou des pertes de type interfacial. Celles-ci se produisent à basses fréquences et de plus, les pertes interfaciales sont fortement dépendantes de la forme des granules et une distribution de leurs dimensions tend à élargir le pic de relaxation. Dans le cas où l'une des composantes du mélange montre des pertes d'origine polaire, il est montré que la fréquence de relaxation (c'est-à-dire, la fréquence où le facteur de perte est maximum) du mélange est toujours la même ou plus élevée que celle du sensibilisateur.

Jusqu'à maintenant, il a été assumé que les propriétés

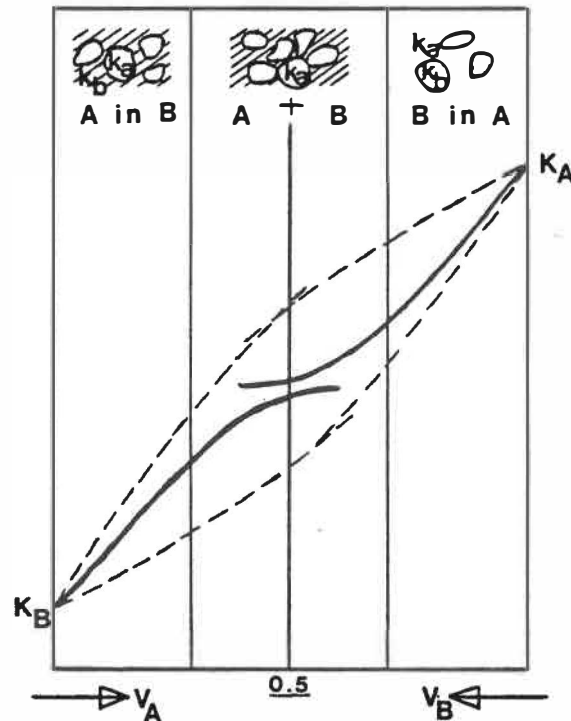
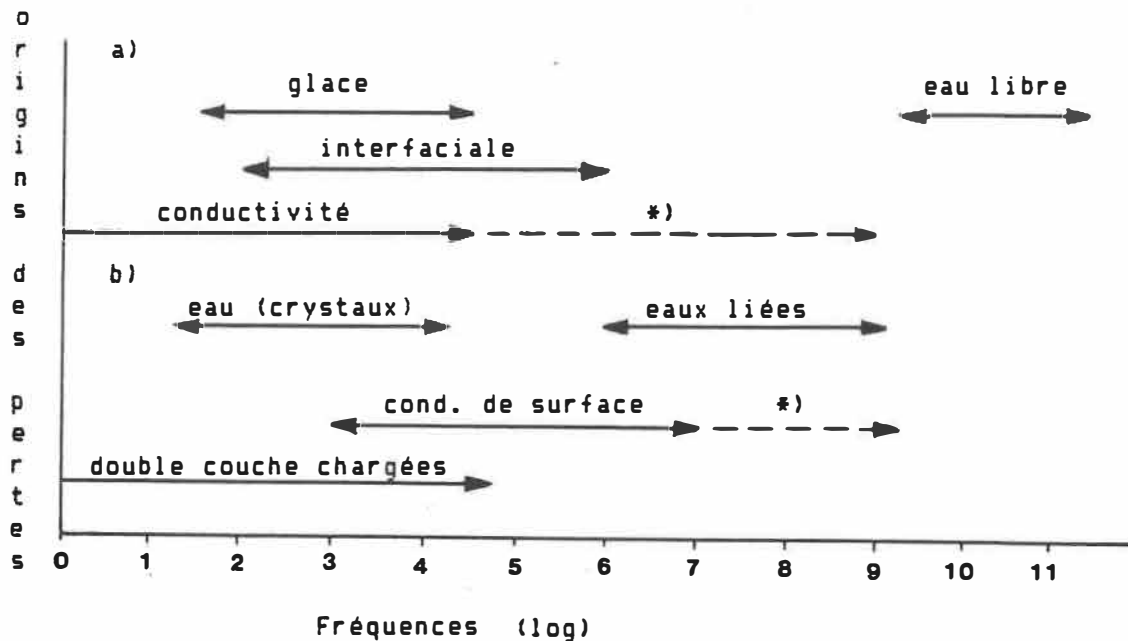


Figure 1.5 - Constante diélectrique d'un mélange hétérogène à deux composantes [33].

diélectriques liées à l'entourage d'une inclusion n'avaient pas ou peu d'effets dans les calculs. Cependant pour les mélanges contenant de l'eau, ceci n'est généralement pas le cas. Deux facteurs peuvent jouer un grand rôle. Premièrement, une double couche chargée "charged double layers" peut se produire, dû à une atmosphère d'ions (plasma) opposés autour de la granule par un champ externe. Cet effet entraîne des constantes diélectriques extrêmement élevées, beaucoup plus grandes que celle de l'eau à basses fréquences. Deuxièmement, la même conséquence peut être réalisée si les granules ont une surface de conductivité élevée. A basse fréquence, les granules doivent même être considérés comme une inclusion conductrice.



- a) - pas d'effets de surfaces
- b) - pertes due aux effets de surfaces
- *) - extension pour l'eau contenant des ions

Figure 1.6 - Origine des pertes diélectriques dans les mélanges hétérogènes contenant de l'eau [33]

Des deux phénomènes mentionnés, le premier est effectif seulement à basse fréquence, mais les effets du deuxième peuvent s'étendre jusque dans la région des micro-ondes. En ce qui concerne le facteur de perte du mélange, il n'existe pas de formule théorique pour l'évaluer.

La figure 1.6 résume toutes les types de pertes qui peuvent se produire dans un système hétérogène contenant de l'eau. Différentes régions peuvent être distinguées selon la fréquence d'excitation et les effets causés par la surface des inclusions. Aux basses fréquences, plusieurs phénomènes

peuvent se superposer et sont difficiles ou sinon impossibles à séparer. D'un autre côté, aux fréquences micro-ondes, seulement les pertes de relaxation dues aux pertes d'orientation de l'eau libre jouent un rôle important. Dans la région sous les micro-ondes, les phénomènes de conductivité jouent un rôle important, bien qu'il y ait des indications révélant des pertes d'origine polaire associées à des formes intermédiaires de l'eau [30].

1.8 Augmentation du facteur de perte diélectrique d'un polymère

Maintenant, considérons un matériau polymérique possédant de très faibles pertes comme le PE. Si l'on veut augmenter ses propriétés de pertes diélectriques, deux possibilités peuvent être envisagées:

- a) la greffe d'élément à la chaîne moléculaire pouvant former un moment dipolaire et une dissymétrie structurale;
- b) l'addition d'un sensibilisateur diélectrique.

1.8.1 Greffe d'éléments polaires à la chaîne moléculaire

Dans le cas de la greffe d'éléments polaires, Erwin et Suh [34] ont utilisé cette méthode avec différents polymères. Ils ont analysé diverses techniques pour augmenter les pertes diélectriques des polymères non polaires. Leur objectif était de former une coquille possédant de fortes pertes diélectriques autour d'un noyau non polaire (PE, PP, PS). La méthode qui a le mieux réussie durant leurs travaux a été la chloruration de la surface des noyaux. Les techniques de chloruration des surfaces et des volumes sont bien connues, mais la difficulté était de chlorurer une profondeur appréciable car les noyaux étaient des polymères partiellement cristallins. Cela a été réalisé en exposant les noyaux à du chlore en présence de lumière actinique. La coquille ainsi produite montrait une perte diélectrique élevée. Selon ces auteurs, cette technique a bien réussie avec le polypropylène.

1.8.2 Addition d'un sensibilisateur diélectrique

L'ajout d'un sensibilisateur diélectrique rendant le mélange réceptif au chauffage diélectrique est apparu comme une méthode plus simple et plus économique. De plus, cette méthode ne modifie pas au départ le polymère et à première vue, ne modifierait pas appréciablement les propriétés mécaniques. Deux types de sensibilisateurs ont été expérimentés jusqu'ici:

- a) le type polaire
- b) le type conducteur

L'utilisation d'un additif polaire incorporé au matériau à chauffer a été expérimenté par Erwin et Suh [34] comme mentionné précédemment. La première méthode qu'ils ont expérimentée était l'enrobage de noyaux de polymère non polaire par des poudres constituées de polymères polaires (PVC et PVDF). Les noyaux étaient placés dans un tonneau rotatif en présence du matériau en poudre formant la coquille. Pendant le brassage, une petite quantité du matériau de la coquille en solution était vaporisée dans le tonneau causant ainsi l'agglomération du matériau autour du noyau. Lors du chauffage diélectrique de ce matériel qui était réalisé sous forte

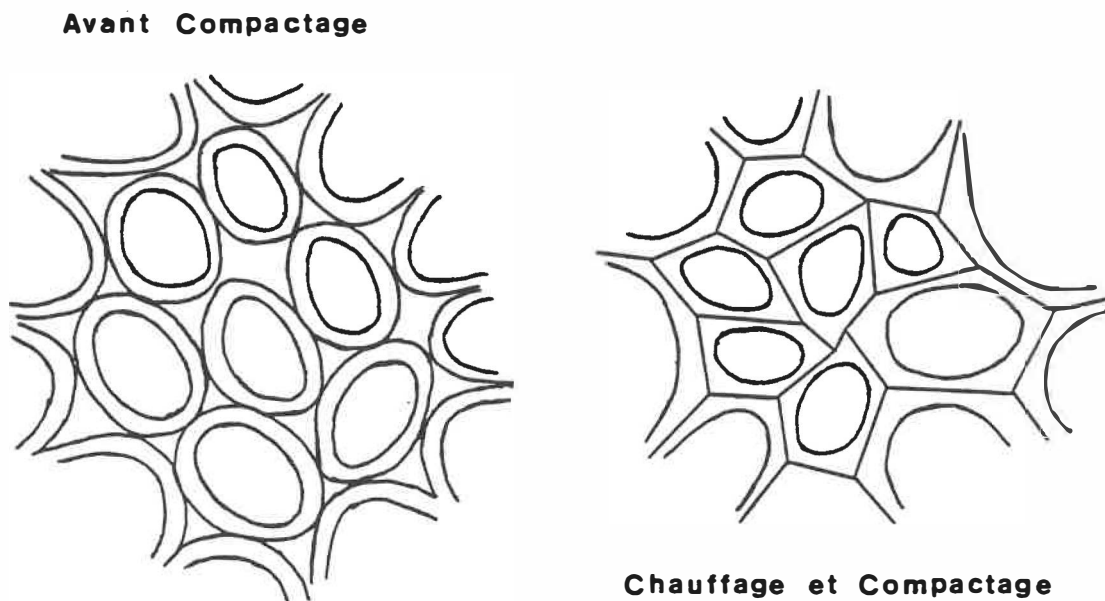


Figure 1.7 - Description schématique du modèle de Suh [34]

compaction, la coquille montait rapidement en température tandis que le noyau était sous sa température de fusion. Les surfaces des coquilles pouvaient alors se fusionner entre elles et se solidifier rapidement, car la chaleur emmagasinée dans la coquille se transférait au noyau (voir figure 1.7). Cependant, lors d'essai mécanique, il a été trouvé que l'interface coquille noyau n'était pas adéquate pour fournir une liaison forte. Dans cette technique, la compatibilité mécanique des deux polymères est très importante.

Les propriétés électriques des mélanges polymères et noir de carbone (NC) ont été étudiées depuis plusieurs années par plusieurs d'auteurs. La plus importante caractéristique de ces mélanges est la transition d'un comportement isolant à conducteur. Cette transition est directement fonction de la concentration du NC dans le mélange. En effet, à faible concentration, la conductivité est essentiellement celle de l'isolant. Lorsque la concentration augmente, un seuil de percolation ou une concentration critique est atteint. La conductivité commence alors à augmenter rapidement en fonction de la concentration. La région où la conductivité augmente est appelée la région de percolation. Pour des concentrations au-dessus de cette région, la conductivité se stabilise à une valeur élevée. Dans la région de percolation, la conductivité est limitée par les barrières de potentiel pour le passage des porteurs de charges (électrons) d'un agrégat de carbone à un

autre car ceux-ci ne se touchent pas même s'ils sont très près. Dans la région de percolation, la probabilité de la formation d'un réseau continu de particules de NC devient non nul et la conductivité du système peut alors commencer à croître.

La concentration critique de ces mélanges isolant-NC dépend de plusieurs facteurs tels que: le polymère utilisé, la morphologie du NC et sa distribution dans le mélange, du mixage du mélange, de la température du mélange et plusieurs autres [35,36]. Comme les noirs de carbone disponibles sur le marché possèdent des caractéristiques très différentes et notamment au point de vue de leur morphologie (c'est-à-dire, taille des particules, nombre de particules par agrégat, porosité, etc...), alors dépendamment de celui utilisé, la concentration critique du mélange va être différente.

En ce qui concerne les propriétés diélectriques de ces mélanges, peu d'études ont été réalisées. Yacubuwicz et Narkis [37] ont abordé ce sujet dans leur article traitant des mélanges de polyéthylène avec différents NC. Dans la première partie de leur travail, ils ont trouvé la concentration critique pour chaque mélange en mesurant la résistivité (courant continue) en fonction de la concentration. Par la suite, ils ont mesuré les propriétés diélectriques pour des concentrations près du seuil de percolation à une fréquence de 8 MHz. Ils constatent que la constante diélectrique augmente

très rapidement juste au-delà du seuil de percolation. Également, la valeur de la tangente de pertes est maximale près de ce même seuil. Il remarque que les valeurs obtenues pour les constantes diélectriques ne concordent pas avec les équations théoriques et semi-empiriques que nous retrouvons dans la littérature [38]. Les auteurs attribuent cela à la structure complexe du NC et à sa distribution dans le polymère. En ce qui concerne la tangente de pertes, les valeurs très élevées qui ont été mesurées étaient attribuées à la conductivité élevée à la surface des agrégats de carbone. Ils ont également noté que la valeur de la tangente de perte ne variait pas beaucoup avec les différents NC expérimentés.

Selon les expériences réalisées par M. Ouellet [4] avec des mélanges UHMWPE-NC, la vitesse de chauffage dépendrait fortement de deux facteurs: le temps de brassage et la concentration du NC dans le mélange. Dans le premier cas, la sensibilité du mélange au phénomène de mixage dépendait considérablement de l'état de dispersion du NC dans la région de percolation. Expérimentalement, la vitesse de chauffage augmente rapidement dans les premiers stades de mixage, car il s'établit un réseau quasi-continu de particules. A la suite de l'augmentation des stades de brassage, la vitesse de chauffage diminue graduellement à cause de la détérioration physique des agglomérats de carbone.

Dans le deuxième cas, il a observé que les mélanges commençait à chauffer significativement à partir d'une concentration de 0.3% de NC. La vitesse de chauffage augmente rapidement jusqu'à une concentration de 1% pour diminuer graduellement par la suite. Par conséquent, la zone de percolation de ces mélanges UHMWPE/NC se situait entre 0.3% et 1%.

1.9 Sensibilisateurs diélectriques

Dans la littérature, nous avons trouvé que pour rendre un polymère réceptif au chauffage par pertes diélectriques, trois méthodes ont été expérimentées. Le traitement de la surface des particules de polymère, l'enrobage des particules de polymère par un polymère polaire et l'incorporation de faibles quantités de noir de carbone dans le mélange. Dans ce travail, nous porterons notre attention sur les sensibilisateurs diélectriques sous forme de poudre.

1.9.1 Définition et types de sensibilisateurs

Le sensibilisateur peut être défini comme un type d'additif qui permet lorsque incorporé à un polymère, le chauffage par pertes diélectriques de ce mélange hétérogène. Le terme additif utilisé ici signifie que ces matériaux sont physiquement dispersés dans le polymère sans qu'ils affectent

significativement les propriétés du polymère.

Présentement, il y a trois catégories de sensibilisateurs diélectriques qui font l'objet de brevets.

I) Il est connu que des additifs hygroscopiques peuvent être additionnés à certaines compositions de polymères pour fournir la réceptivité aux radiations micro-ondes. Il a été remarqué que la réceptivité micro-ondes (MO) de ces compositions de polymères est significativement réduite en séchant ces additifs avant leurs additions aux polymères. Il a donc été suggéré que l'eau associée à ces additifs était responsable de la réceptivité aux radiations micro-ondes [39].

II) Il est aussi connu que les composés organiques polaires peuvent être incorporés à des particules inorganiques comme la silice, pour fournir la réceptivité adéquate aux radiations micro-ondes (MO) lorsque mélangée à des composés de polymères [40].

III) Egalement, il a été trouvé que certains composés inorganiques peuvent fournir la réceptivité aux radiations, aux fréquences radio (RF), à une grande variété de compositions et spécialement pour les polymères. Après séchage de ces additifs pour enlever l'eau et les matières volatiles et l'en absence d'addition de composés organiques polaires, ces additifs ont

une très grande réceptivité aux radiations RF. De ce brevet, le groupe de produits inorganiques expérimentés qui s'est avéré fournir une réceptivité aux radiations RF la plus élevée est le groupe des aluminosilicates [41].

1.9.2 Caractéristiques et exigences

Le sensibilisateur doit posséder un ensemble de caractéristiques qui sont reliées à ses propriétés diélectriques et physiques. D'une part, ces propriétés diélectriques doivent être le moins possible influencées par la température ce qui permettra un contrôle plus facile de la température du mélange. Et d'autre part, sa présence ne doit pas diminuer significativement les propriétés et les performances de la pièce produite.

Plus spécifiquement, le sensibilisateur doit répondre selon nous à des critères tels que:

- posséder une grande efficacité de chauffage pour une faible quantité dans le mélange;
- permettre une bonne dispersion dans le mélange tout en étant peu influencé par les conditions de mixage;
- avoir peu d'effets sur les propriétés et performances du polymère;
- permettre la coloration du produit;

- stabilité des propriétés du mélange durant le stockage;
- avoir un coût acceptable.

CHAPITRE 2

Matériaux, équipements et procédures des techniques expérimentales et d'analyses

2.1 Matériaux

Le polymère étudié est le polyéthylène à très haute masse moléculaire. Il est produit par American Hoechst Co. sous forme d'une poudre blanche. Le grade utilisé est le GUR 413 portant le numéro de lot 835601.

Le sensibilisateur utilisé a pour nom commercial FREQUON B-20, il est produit par Philips Petroleum Co. Ce produit est un aluminosilicate de sodium [41] et il se présente comme une fine poudre inorganique également de couleur blanche.

2.2 Equipements expérimentaux

Le four utilisé pour le chauffage diélectrique des mélanges fonctionne à une fréquence de 55 MHz et a une puissance de 5 KW. Le four peut être schématisé tel qu'illustré à la figure 2.8. Il consiste en une source d'énergie RF (Radio Frequency) relié à deux électrodes. Plus de renseignements sur les différentes composantes de la source peut être trouvés dans le livre de Pound [42]. Le produit à chauffer est placé au centre des électrodes et nous désignons cet espace comme étant la zone

de chauffage. Le four permet également le déplacement de l'électrode supérieure. Ce déplacement a pour conséquence de faire varier l'intensité du champ électrique dans la zone de chauffage. La diminution de la distance entre les électrodes augmente l'intensité du champ électrique et par conséquent la vitesse de chauffage du produit.

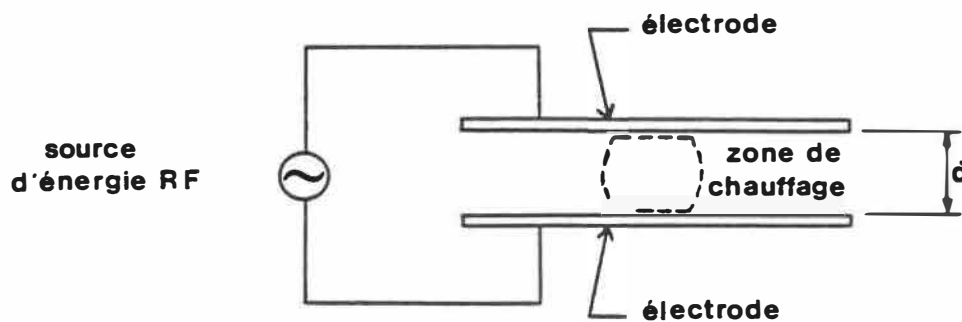


Figure 2.8 - Description schématique du four RF [43]

Le contenant cylindrique qui sert de support à la poudre pendant le chauffage diélectrique est en TEFLON. Ce matériau a l'avantage d'être transparent aux ondes, de résister aux températures élevées et de posséder de bonnes propriétés isolantes.

Pour mesurer, la température des mélanges après le

chauffage diélectrique, un pyromètre optique est utilisé. Cet appareil permet de mesurer à distance la température d'un corps. Ainsi, la distribution des températures du corps n'est pas modifiée alors qu'en principe, tout appareil utilisant une sonde en contact avec le corps étudié modifie la distribution de températures de ce dernier (ce phénomène est surtout important pour les corps isolants).

Le pyromètre mesure presque instantanément la température moyenne d'une surface circulaire dont le diamètre dépend de la distance entre la lentille et la surface de mesure. Avec l'appareil utilisé, une distance de 100 mm correspond à une surface de lecture 10 mm de diamètre.

Pour le procédé expérimental, la presse hydraulique utilisée a une capacité de 200 tonnes. Le moule est une cavité circulaire de 76 mm de diamètre et il peut être maintenu à une température constante au moyen de deux colliers chauffants. Pour le procédé de moulage conventionnel, une presse de plus petite capacité (30 tonnes) est utilisée avec un moule circulaire de 100 mm. Les plateaux de cette presse peuvent être contrôlés automatiquement en température.

Le four et le contenant de TEFLON sont montrés à la figure 2.9 tandis que les deux presses et les moules sont illustrées aux figures 2.10, 2.11 et 2.12.

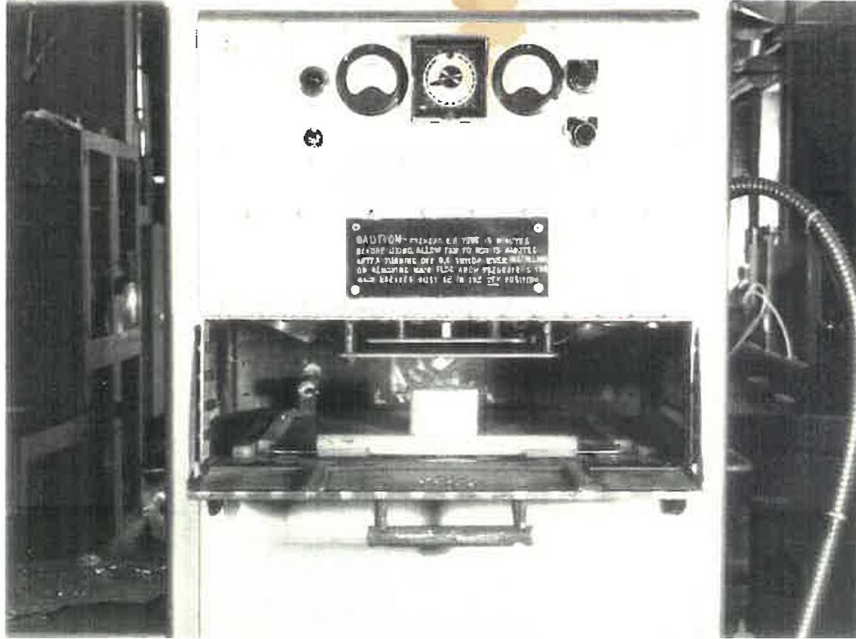


Figure 2.9 - Four RF

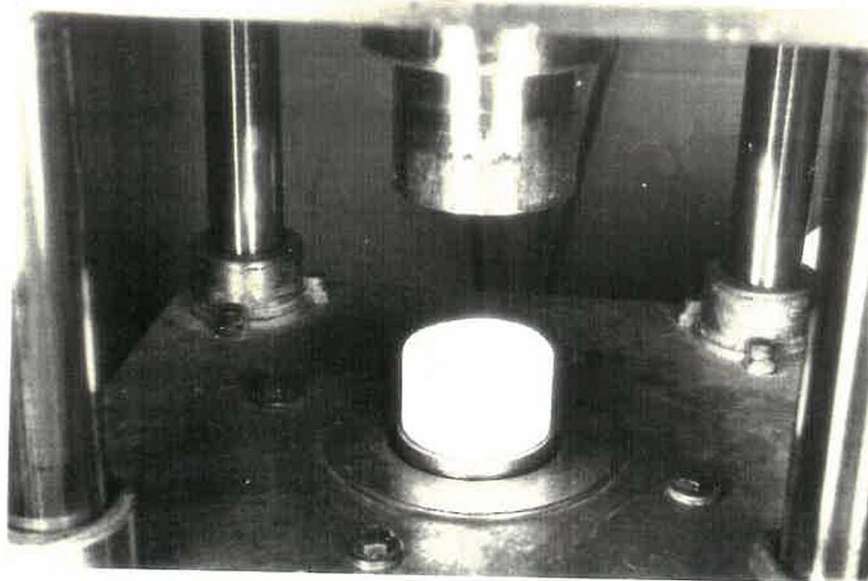


Figure 2.10 - Moule circulaire



Figure 2.11 - Presse hydraulique de grande capacité (200 T.)

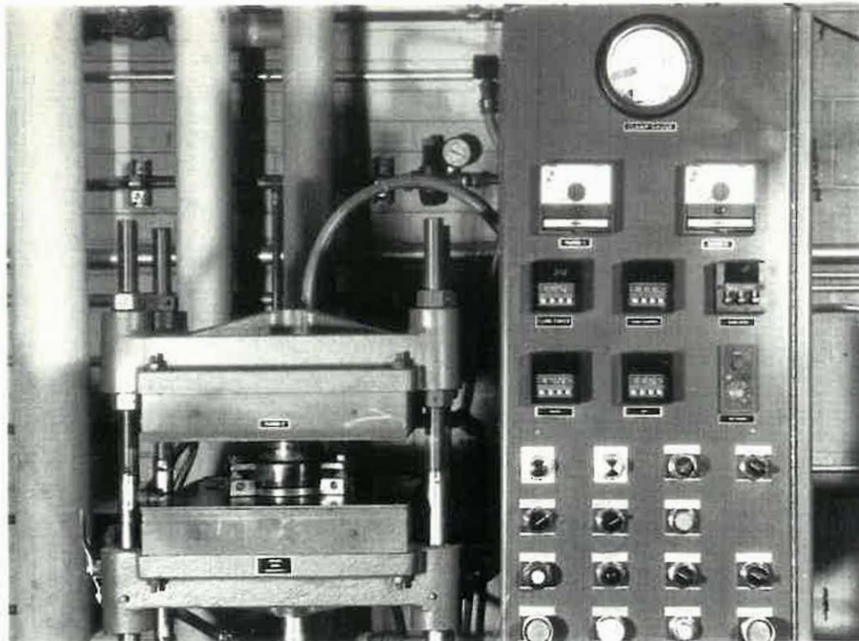


Figure 2.12 - Presse hydraulique de faible capacité (30 T.)

2.3 Procédures de la technique expérimentale

2.3.1 Brassage à sec des poudres

Le mixage à sec, à grandes vitesses, est l'une des méthodes les plus simples et rapides pour mélanger des poudres. Selon Mascia [44], cette technique permet d'obtenir rapidement une assez bonne uniformité de la dispersion du sensibilisateur dans le mélange. Les paramètres qui affectent l'uniformité des mélanges de poudre sont très nombreux et difficiles à mesurer. Une liste exhaustive de ces paramètres est donnée dans un article de Hausner et Beddow [45].

Pour la préparation des différents mélanges, avec le mixeur utilisé, nous avons jugé qu'un poids total de 150 grammes pouvait être bien mélangé dans un temps de trois minutes à vitesse élevée. Les concentrations de sensibilisateurs sont calculées sur la base du poids total du mélange. Lors du mixage, il y avait une légère augmentation de température (10 °C - 15 °C) du mélange. Par conséquent, le mélange était refroidi à la température de la pièce avant le chauffage.

2.3.2 Mesure de la température

Après chauffage, la cohésion du mélange est suffisante pour former une pré-forme et ainsi pouvoir la manipuler. A la sortie du four, la température de la pré-forme est mesurée à l'aide d'un pyromètre optique. La température de la pré-forme est mesurée à sa surface immédiatement après l'éjection de la pré-forme du contenant. Cette mesure est prise après un délai d'environ 15 secondes de la fin de l'irradiation. Ce délai est nécessaire pour sortir le contenant du four et pour placer la pré-forme en position de mesure. Pour mesurer la distribution de température à l'intérieur de la pré-forme, nous prenons trois mesures en coupant la pré-forme à plusieurs endroits à l'aide d'un couteau tel qu'illustré à la figure 2.13.

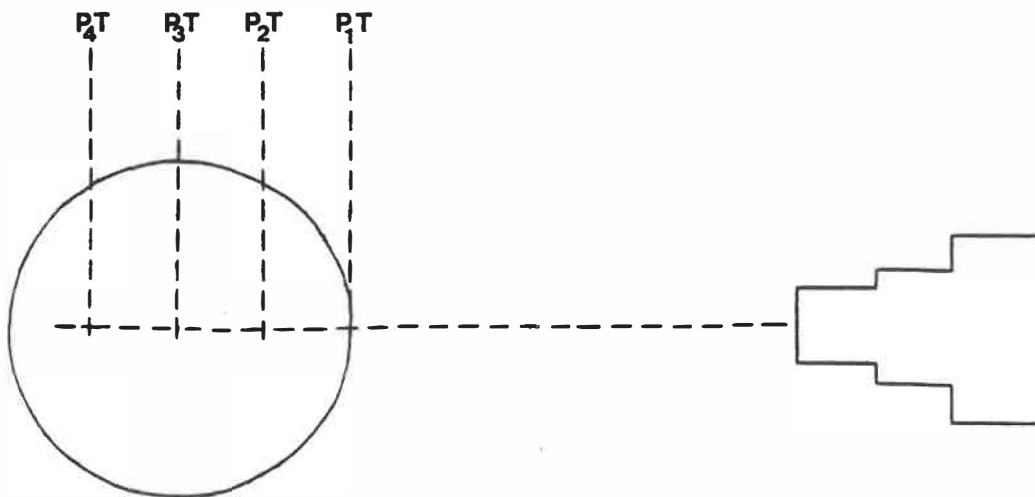


Figure 2.13 - Emplacement des points de mesure de la température de la pré-forme.

2.3.3 Procédé de mise en oeuvre avec chauffage diélectrique et moulage haute pression

La procédure consiste à déposer dans le contenant de PTFE la quantité de mélange (70 gr.) pesée au préalable. Ce contenant est ensuite placé au four RF, dans la zone de chauffage, pendant un temps d'irradiation suffisant pour obtenir l'élévation de température requise. Immédiatement après le chauffage, la pré-forme est retirée du contenant et déposée dans le moule puis elle est comprimée pendant un temps déterminé. Ensuite, la pièce est sortie du moule et placée sur un support où elle continue de refroidir jusqu'à la température de la pièce.

2.3.4 Procédé de mise en oeuvre avec moulage par compression conventionnelle

Les propriétés des pièces moulées avec ce procédé sont utilisées pour comparer à celles des feuilles de UHMWPE moulées par le fabricant. De plus, des mélanges UHMWPE-FREQUON seront également moulés pour savoir si l'influence du sensibilisateur dans ces mélanges est la même lorsque ces derniers sont moulés avec chauffage diélectrique. Le cycle et les conditions de moulage sont semblables à ceux généralement utilisés dans l'industrie pour la transformation du UHMWPE.

Le procédé se divise en trois étapes distinctes. Il s'agit

premièrement d'effectuer la compression à froid de la poudre, puis deuxièmement de chauffer la poudre comprimée jusqu'à sa température de transformation, et finalement, la pièce est refroidie sous pression jusqu'à la température ambiante.

2.4 Procédures des techniques d'analyses

2.4.1 Essai en tension

Pour caractériser les propriétés du polymère, nous avons utilisé le test de tension. L'avantage de ce test est qu'il fournit, à la fois, des renseignements sur le comportement élastique et plastique du matériau. La méthode d'essai utilisée est conforme à la procédure décrite dans la norme ASTM D638. Le type d'éprouvette No. V est choisi à cause de la dimension des pièces moulées et la vitesse de déformation est fixée à 50 mm/min. Selon la spécification, les éprouvettes sont taillées dans les pièces tels qu'illustré à la figure 2.14

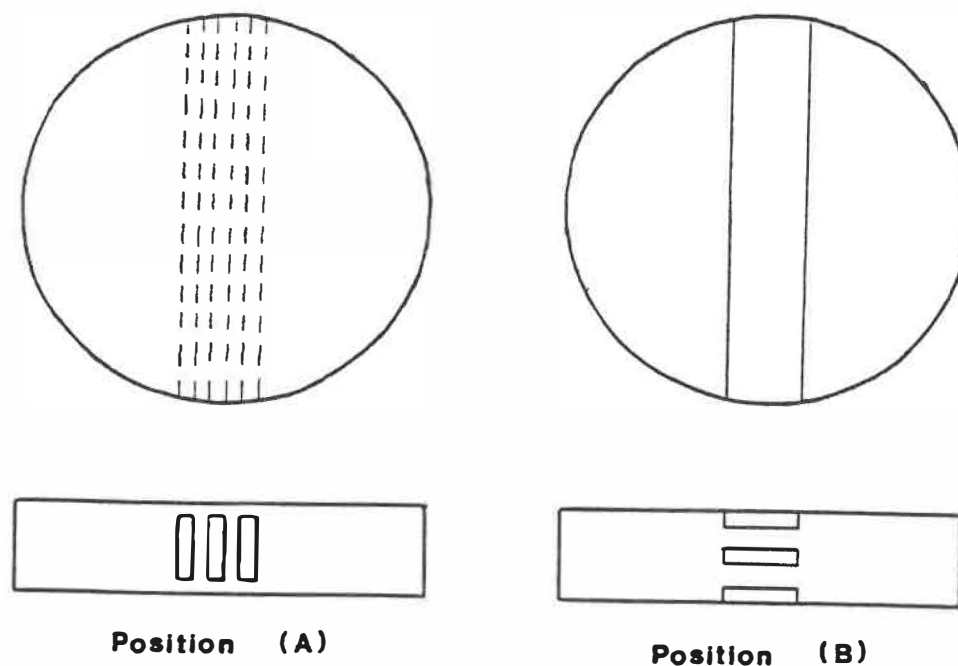


Figure 2.14 - Position des éprouvettes taillées dans la pièce moulée

Les surfaces des éprouvettes sont usinées à l'aide d'une fraiseuse. La découpe de la forme finale est réalisée au moyen d'une toupie tournant à grande vitesse. La machine de traction utilisée est de marque JJ instrument, modèle M30K.

2.4.2 Essai en flexion

Ce test permet d'obtenir la rigidité du matériau lors d'un essai de flexion trois points. Les essais sont effectués selon la méthode 1, procédure B, de la norme ASTM D790. La dimension de la section de l'éprouvette est de 12.7 mm x 3.8 mm et sa longueur est d'environ 60 mm.

2.4.3 Evaluation du retrait

Pour déterminer le pourcentage de retrait global des disques, le diamètre est la mesure qui est prise en considération. Le calcul est effectué à partir de l'équation suivante:

$$\%Re = [(D_m - D_d) / D_m] \times 100 \quad 2.7$$

où

D_m = diamètre du moule
 D_d = diamètre du disque moulé

Un délai de 48 heures est considéré satisfaisant pour la stabilisation de la pièce.

2.4.4 Evaluation de la perte de poids

Pour déterminer la présence d'eau possiblement contenue dans le sensibilisateur, celui-ci a été pré-chauffé. Le séchage est réalisé en étendant une mince couche de poudre sur une tôle placée dans un four à convection à une température de 140 °C pendant 24 heures. Par après, la poudre est refroidie sous vide puis la perte de poids est mesurée avec une balance de grande précision.

2.4.5 Evaluation de la cristallinité

Le degré de cristallinité et la température de fusion d'un polymère sont mesurés au moyen d'un DSC (differential scanning calorimeter). Cet appareil mesure la différence d'énergie entre un échantillon et un matériel de référence pour maintenir constante la température entre eux.

Le calcul de l'enthalpie de transition est effectué en intégrant la surface sous la courbe du pic endothermique sur le graphique de dQ/dt en fonction de la température. Connaissant l'enthalpie de fusion d'un crystal parfait, le degré de cristallinité peut être calculé avec l'équation suivante:

$$X_c = H_m / H_f$$

2.8

où

 X_c = degré de cristallinité H_m = enthalpie mesuré de l'échantillon H_f = enthalpie d'un cristal parfait = 65.9 cal/gr [46]

La température de fusion est évaluée au sommet du pic de fusion comme illustré à la figure 2.15.

Pour le polymère sous forme de poudre, une faible quantité (entre 10 mg. et 15 mg.) est déposée dans une capsule. Elle est placée dans la cavité chauffante à côté de la capsule de référence. L'expérience réalisée consiste à chauffer les échantillons à une vitesse de 5 °C/min jusqu'à la température désirée. Pour le polymère moulé, nous tranchons une très mince lamelle puis, une petite rondelle de la taille du porte-échantillon est découpée à l'aide d'un emporte-pièce. Cette rondelle a approximativement le même poids que celui mentionné précédemment.

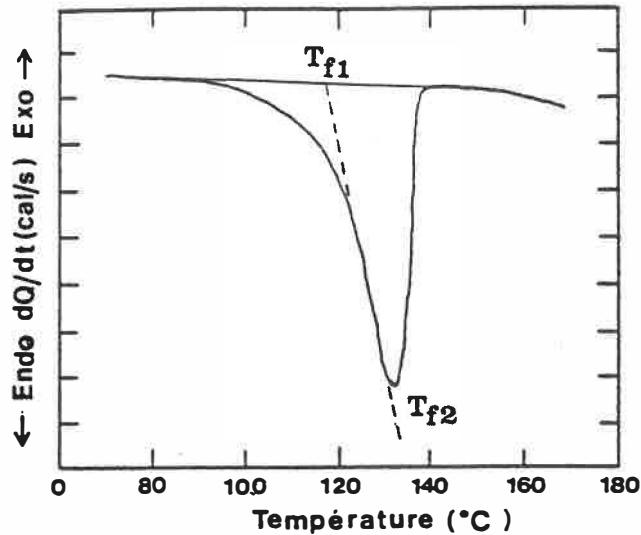


Figure 2.15 - Analyse thermique d'un polymère par DSC

2.4.6 Evaluation de la granulométrie des poudres

Pour estimer la granulométrie des poudres, nous avons utilisé un tamiseur commercial (ROTAP Sound Enclosor) pouvant contenir un maximum de six tamis de différentes grosseurs. La manipulation consiste à déposer 25 g de poudre sur le tamis supérieur et à faire fonctionner l'appareil pendant 15 minutes. Le poids de la poudre retenue dans chaque tamis est mesuré. Par la suite, le graphique du pourcentage de poids accumulé en fonction de la taille des tamis est construit.

2.4.7 Observations microscopiques des échantillons

Les surfaces de rupture de différents échantillons sont observées avec un microscope électronique à balayage JOEL JSM-820. Les surfaces étaient préparées en y déposant une très mince couche d'un composé d'or paladium par un pulvérisateur cathodique. Les surfaces observées provenaient des pièces fabriquées à différentes étapes du procédé. Les pièces examinées sont les poudres seules sans chauffage, des pré-formes chauffées et des disques moulés. Dans les deux derniers cas, les facies de rupture étaient obtenus après trempage de ces échantillons dans l'azote liquide. Les surfaces de rupture des éprouvettes en tension ont également été examinées. D'autres observations ont également été réalisées avec un microscope optique.

CHAPITRE 3

PRESENTATION DES RESULTATS ET DISCUSSION

Ce chapitre se divise en deux parties, la première porte sur le chauffage diélectrique des mélanges UHMWPE-FREQUON, tandis que la deuxième présente les résultats des essais en tension des pièces moulées en fonction des différents paramètres du chauffage diélectrique et du moulage à haute pression. De ces mêmes paramètres, le retrait et les défauts de forme des disques moulés sont discutés. Mais pour débiter, nous présentons sommairement les caractéristiques de chacune des composantes du mélange.

3.1 Caractérisation des matériaux

Les particules de polymère sont montrées à la figure 3.16. Ces particules de UHMWPE, à un faible grossissement, apparaissent comme un solide de formes irrégulières. Mais une morphologie très particulière est observée à un grossissement plus élevé (fig. 3.17). Selon Seigmann et al. [21], la morphologie de ces particules consiste à une structure hiérarchique. Les plus petites des unités structurales sont des nodules de diamètre inférieur à 1 micron. Les nodules se regroupent en agrégats formant de plus grandes unités structurales montrant une très large distribution de leur

taille. De plus, la présence de fibrilles liant les nodules entre eux ou liant les nodules aux agrégats est observée. La structure poreuse des particules de UHMWPE est attribuée au cisaillement hydrodynamique présent pendant le procédé de polymérisation. Ces fibrilles consistent probablement à des chaînes de UHMWPE hautement orientées. Ces auteurs concluent que la particule de UHMWPE est un agrégat d'unités nodulaires inter-reliées par un réseau fibrillaire formant ainsi une structure poreuse.

Concernant le sensibilisateur, une vue d'ensemble des particules est montrée à la figure 3.18. On observe que leur forme est généralement sphérique. Ce produit est un aluminosilicate de sodium. La composition en poids de chaque composante est de 65 % pour la silice, 30 % pour l'aluminium et de 5 % pour le sodium. Ces valeurs ont été mesurées avec un détecteur à rayons X relié au microscope électronique à balayage. La figure 3.19 illustre une particule isolée. On observe qu'elle est recouverte par de très fines particules de formes très irrégulières.

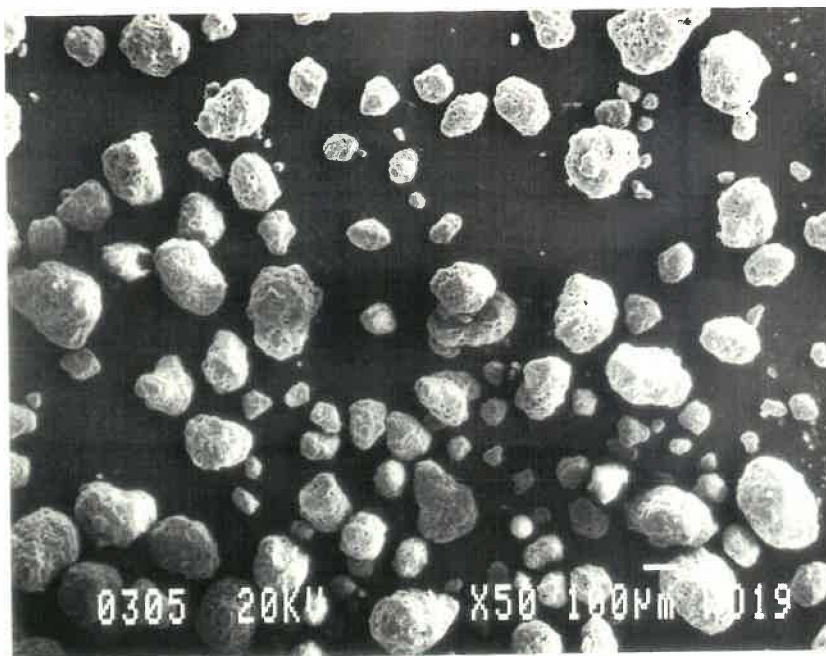


Figure 3.16 - Vue d'ensemble des particules de UHMWPE

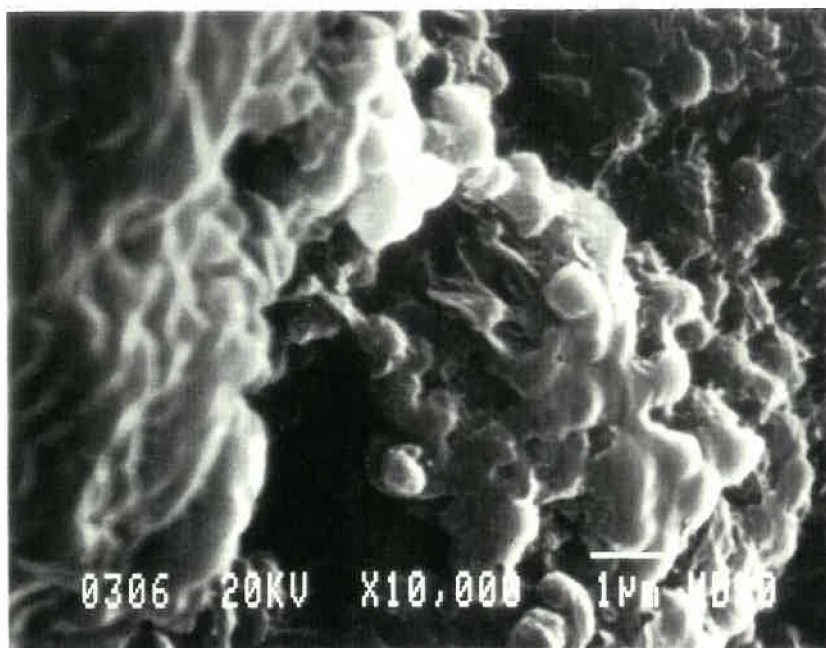


Figure 3.17 - Morphologie d'une particule de UHMWPE

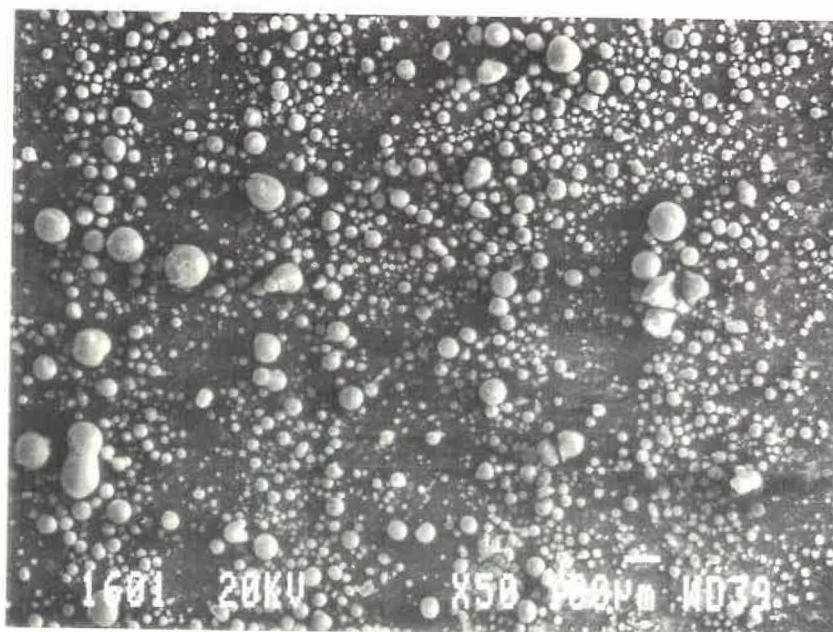


Figure 3.18 - Vue d'ensemble des particules de FREQUON

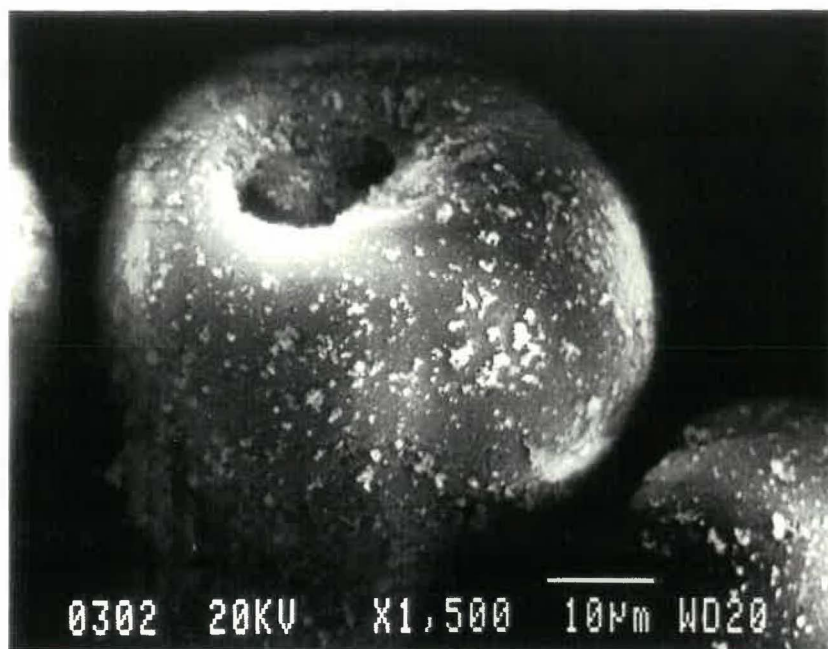


Figure 3.19 - Morphologie d'une particule de FREQUON

GRANULOMETRIE DES POUDRES

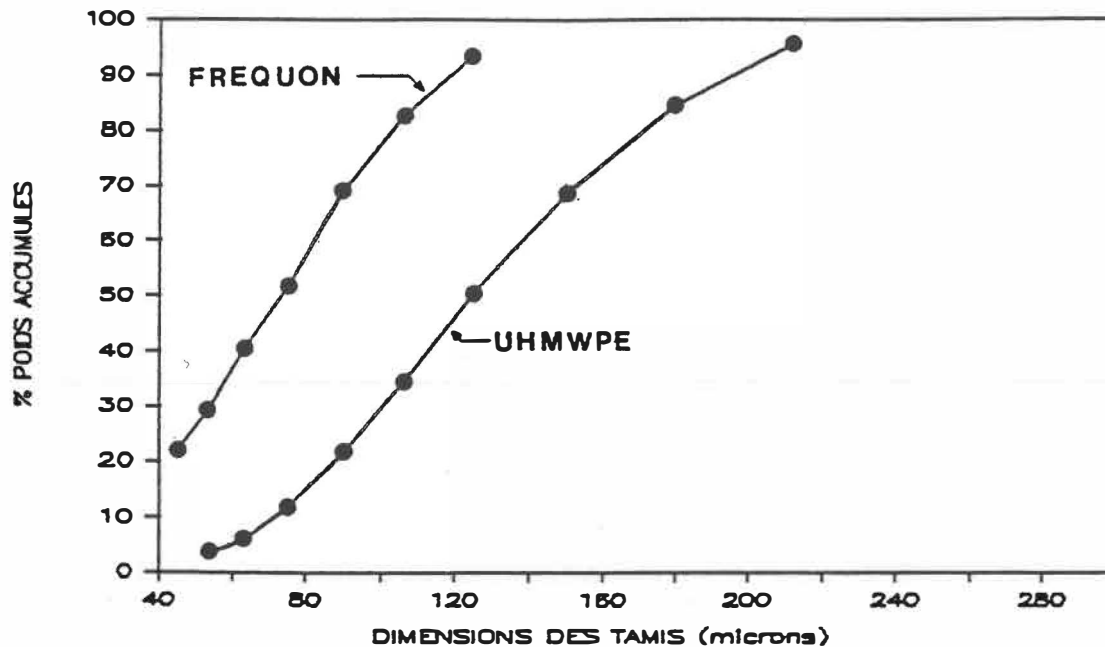


Figure 3.20 - Granulométrie des poudres

Pour estimer la taille moyenne de ces particules et de leur distribution, on a eu recours au tamisage des poudres. La figure 3.20 présente le résultat pour les deux composantes. Le tableau 3.7 présente les valeurs du diamètre moyen, de la vitesse d'écoulement et de la densité théorique et apparente. Les résultats obtenus pour le polymère concordent assez bien avec les données rencontrées dans la littérature [15]. Le diamètre moyen des particules de polymère évalué par tamisage est semblable à celui observé au microscope. Toutefois, les particules du sensibilisateur montrées sur la photo présentent une taille moyenne inférieure à celle obtenue par tamisage.

Matériau	Diamètre moyen ($\times 10^{-6}$ m)	Densité théor. (gr/cm^3)	Densité apparente	Vitesse écoulement (min/50 gr.)
UHMWPE	125	0.94	0.43	0.02
FREQUON B-20	75	2.10	0.34	0.07

Tableau 3.7 - Diamètre, vitesse d'écoulement, densité théorique et apparente

Cet écart peut provenir du fait que le temps de tamisage utilisé n'était pas assez long.

Le comportement thermique du polymère a été réalisé par analyse thermique (DSC). Un essai réalisé jusqu'à 300 °C a permis d'observer deux pics de réaction. Le premier est relié à un phénomène endothermique montrant l'état cristallin de ce polymère et le deuxième est fortement exothermique. Ce dernier est attribué aux phénomènes de dégradation thermique. La figure 3.21 illustre ce comportement. Selon cette courbe, le phénomène exothermique débute aux environ de 185 °C.

Le tableau 3.8 présente les valeurs de la cristallinité et de la température de fusion du UHMWPE.

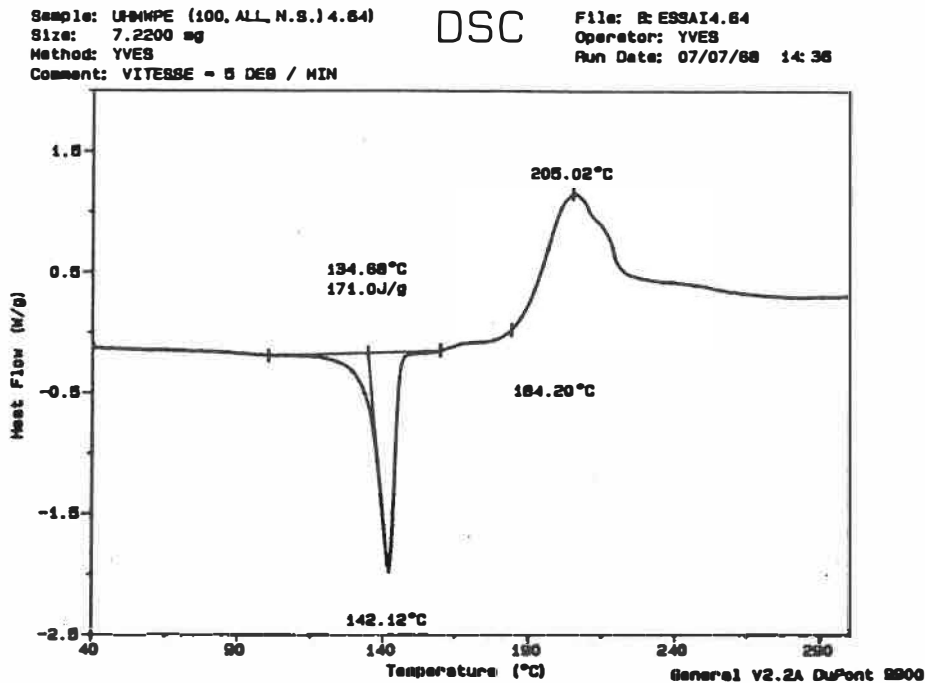


Figure 3.21 - Analyse thermique du UHMWPE par DSC

Matériau	Poids moléc. x10 ⁶ gr/mole	1 ^{er} cycle			2 ^{ème} cycle		
		H _f J/gr	X _c %	T _f °C	H _f J/gr	X _c %	T _f °C
GUR 413	4.0	171	62	142	135	49	132

Tableau 3.8 - Cristallinité et température de fusion du UHMWPE

Le premier cycle signifie que l'essai est réalisé à une vitesse de chauffage de 5 °C/min jusqu'à la température de 165 °C. La température est maintenue constante pendant 10

minutes pour s'assurer que le polymère soit complètement à l'état amorphe. La prochaine étape consiste à retirer la capsule contenant l'échantillon de l'appareil et de la refroidir. Le deuxième cycle consiste à refaire l'essai une deuxième fois sur ce même échantillon. La cristallinité initiale de ce polymère (poudre telle que reçue) est de 62%. Cependant, après le deuxième cycle, la cristallinité chute à 49%. Le haut degré de cristallinité de la poudre initiale reflète les conditions favorables présentes lors de la polymérisation. Selon Siegmann et al. [21], la présence des fibrilles entraînerait ce haut degré de cristallinité du UHMWPE. Egalement, on observe que la température de fusion diminue d'environ de 10 °C. Par conséquent, la transformation de ce polymère entraîne un changement et une baisse de la cristallinité.

3.2 Chauffage diélectrique des mélanges UHMWPE-FREQUON

La figure 3.22 représente les trois étapes de transformation du UHMWPE selon le procédé expérimental. La première étape consiste à mélanger le UHMWPE et le FREQUON. Par la suite, ce mélange est déposé dans le contenant de TEFLON et chauffé au four RF pendant un temps suffisant pour augmenter la température du mélange au dessus de la température de fusion du polymère. A cette température, la cohésion des particules

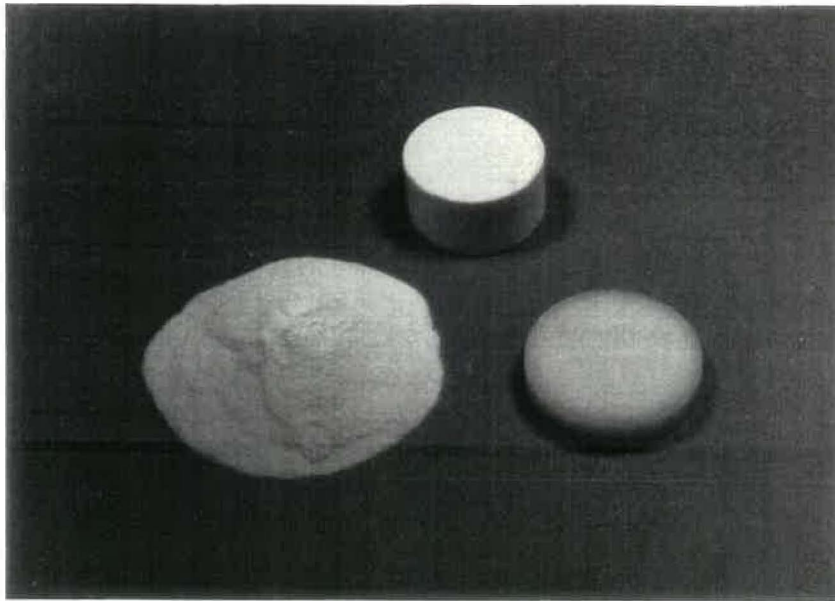


Figure 3.22 - Illustration des trois étapes de transformation du composite UHMWPE/FREQUON

est suffisante pour permettre la manipulation de la pré-forme. Enfin, le moulage de cette pré-forme à température élevée, dans un moule chaud à haute pression, permet d'obtenir un disque de bonne qualité tel qu'illustré à la figure 3.22.

3.2.1 Essais préliminaires

Les premiers essais effectués consistaient à chauffer au four RF, chaque composante séparément sous les mêmes conditions. Le chauffage du polymère n'a résulté en aucune augmentation de température, par contre, le chauffage du sensibilisateur a entraîné, en quelques secondes, une très

forte élévation de température. Cependant, nous avons remarqué qu'à un certain moment après le début du chauffage, une quantité appréciable de particules de sensibilisateur étaient expulsées hors du contenant. Des gouttes de liquide étaient également observées sur les parois internes du couvercle. Dans le but d'éliminer ces gouttes de liquide qui pourrait provenir de l'humidité contenue dans la poudre, nous avons séché le sensibilisateur. Ce séchage a été fait selon la procédure décrite à la section 2.4.4. Une perte de poids initiale d'environ 6% a été mesurée. Le chauffage de ce sensibilisateur séché, aux mêmes conditions que précédemment, a montré une plus faible expulsion de la poudre hors du contenant, et la présence de gouttes de liquide n'était plus observée. Par conséquent, le séchage a permis d'enlever l'humidité contenue initialement dans les particules du sensibilisateur, tandis que l'expulsion de ces mêmes particules hors du contenant serait probablement causée par la formation de gaz suite à une dégradation thermique. En effet, la valeur élevée de la perte de poids suggère qu'elle n'est pas due uniquement à l'élimination de l'eau.

Un autre aspect à considérer est l'influence des conditions de mixage des poudres sur l'élévation de température des mélanges. Avec les mélanges UHMWPE/NC, M. Oullet [4] a rapporté une grande importance du temps de mixage sur la température de ces mélanges. Pour notre expérience, nous avons

mélangé un poids total de 150 g, à vitesse élevée, pour différents temps de mixage variant entre deux et dix minutes. Aucun changement appréciable de la température des mélanges n'a été mesuré pour les mêmes conditions de chauffage diélectrique que précédemment. Ainsi, à priori, avec les équipements et les conditions de brassage expérimentés, la durée du mixage n'influence pas la température des mélanges UHMWPE/FREQUON.

Une autre question que nous avons examinée est l'effet de la taille initiale des particules de sensibilisateur sur le chauffage. En conséquence, des réserves soulevées précédemment sur le tamisage du sensibilisateur, nous avons sélectionné seulement les deux ségrégations extrêmes, soit les particules demeurant dans le tamis de 106 microns et ceux passant au travers du tamis de 44 microns. Les résultats sont présentés au tableau 3.9 pour des mélanges contenant 4% de sensibilisateur. Le résultat du chauffage des mélanges contenant le sensibilisateur sans ségrégation de particules (poudre telle que reçue) est donné comme référence. La répartition de température dans le volume est très satisfaisante dans les trois cas. En effet, l'écart des températures selon les trois positions de mesure est faible. Une légère augmentation de température est enregistrée pour le mélange contenant seulement les plus grosses particules.

 TEMPÉRATURE A L'INTÉRIEUR DE LA PRÉ-FORME

sans ségrégation			diam. > 106 mic.			diam. < 44 mic.		
P ₂ T	P ₃ T	P ₄ T	P ₂ T	P ₃ T	P ₄ T	P ₂ T	P ₃ T	P ₄ T
175	177	172	183	185	178	176	176	175
(1)*	(4)	(3)	(10)	(10)	(12)	(2)	(2)	(3)

 * écart type

 P₂T, P₃T et P₄T : position de mesure (section 2.3.2)

Tableau 3.9 - Température interne de la pré-forme en fonction de la taille des particules du sensibilisateur

Cette augmentation est causée par une plus faible homogénéité de la dispersion dans le mélange tel qu'indiqué par les valeurs élevées des écarts types. L'augmentation de la durée de mixage dans le cas des plus grosses particules pourrait probablement présentée des résultats semblables aux deux autres cas.

3.2.2 Dispersion du sensibilisateur dans le mélange

Pour identifier la présence et l'état de dispersion des particules de FREQUON dans le mélange, une surface de rupture était observée au microscope électronique. Cette surface provient du centre de la pré-forme chauffée à 185 °C et contenant 4% de sensibilisateur. La figure 3.23 illustre cette surface rupturée dans l'azote liquide. Aucune trace visible des particules de sensibilisateur n'est détectée à faible gros-



Figure 3.23 - Morphologie à l'intérieur d'une pré-forme contenant 4% de FREQUON et chauffée à 185 °C

sissement. Tandis que sur la photo du bas, réalisée à plus haut grossissement, de très petites particules d'une taille inférieure à 1 micron sont présentes à la surface des particules de UHMWPE. L'analyse aux rayons X d'une petite surface présentant ces particules révèle la présence de 79% de silice et de 21 % d'aluminium, aucune trace de sodium n'est détectée.

La taille des ces petites particules comparée à celle des particules originales et l'état de dispersion indiquent un éclatement des particules du sensibilisateur. L'explication qui nous semble la plus plausible est que l'éclatement se produit durant le brassage des poudres. De plus, on peut supposer qu'après l'éclatement de ces particules, les fragments resteraient emprisonnés à la surface des particules polymériques dans les régions irrégulières de ces surfaces.

Un autre point à souligner est que l'on ne distingue plus la présence des nodules et des fibrilles tels qu'elles étaient présentes dans les particules non chauffées. La surface visible des particules est fondue. Egalement, la cohésion des particules polymériques entre eux est locale et comprend une très faible surface.

Nous avons examiné l'état de surface à plus fort grossisse-

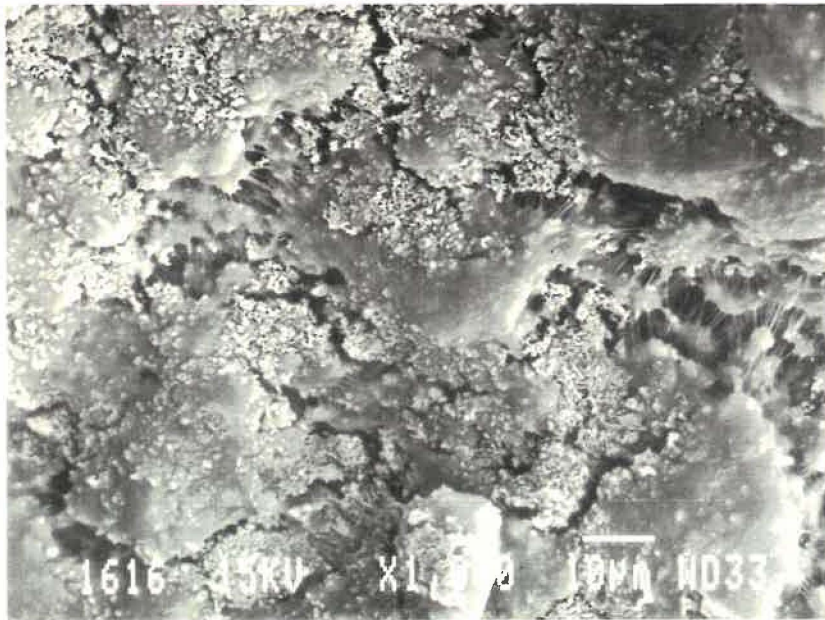


Figure 3.24 - Morphologie à l'intérieur d'une pré-forme contenant 2 % de FREQUON et chauffée à 185°C

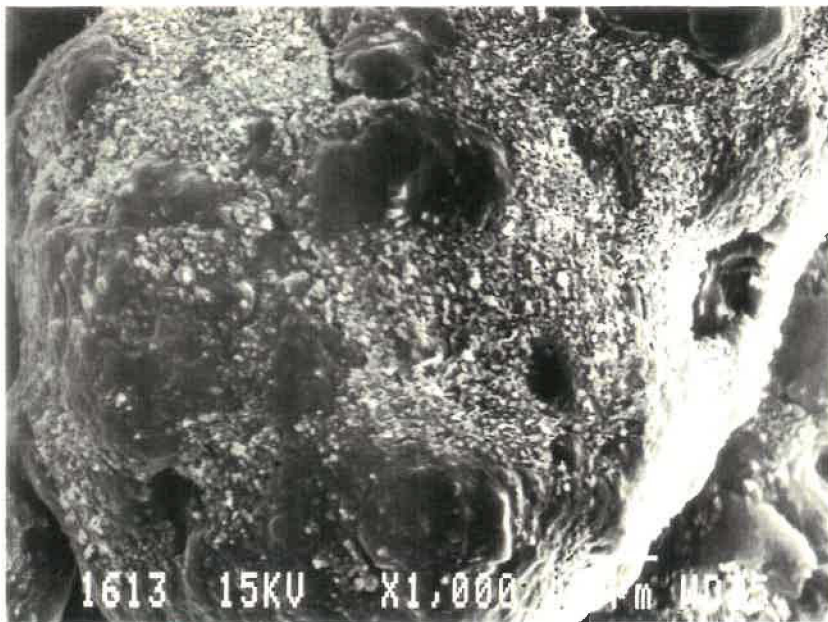


Figure 3.25 - Morphologie à l'intérieur d'une pré-forme contenant 4 % de FREQUON et chauffée à 185°C

ment pour des mélanges avec des concentrations de FREQUON de 2 % et 4 %. Les figures 3.24 et 3.25 illustrent des surfaces chauffées à la même vitesse, à une température de 185 °C. Dans les deux cas, la dispersion des particules du sensibilisateur à la surface du polymère est bonne. Il est cependant surprenant d'observer la présence de fibrilles pour le mélange contenant 2% de sensibilisateur.

3.2.3 Evolution de la température durant le chauffage diélectrique

Une courbe typique de l'évolution de la température à l'intérieur des mélanges en fonction du temps d'irradiation est illustrée à la figure 3.26.

Nous observons trois parties pour cette courbe. Dans la première, l'élévation de température est directement proportionnelle au temps d'irradiation. Dans la deuxième, l'augmentation de température est très faible et dans la dernière partie, l'augmentation de température du mélange redevient proportionnelle au temps d'irradiation.

Cependant, il est surprenant de constater que l'augmentation de température du mélange est linéaire. Nous avons rapporté, précédemment que le facteur de perte diélectrique des matériaux variaient généralement avec la

EVOLUTION de la TEMPERATURE en fonction DU TEMPS D'IRRADIATION

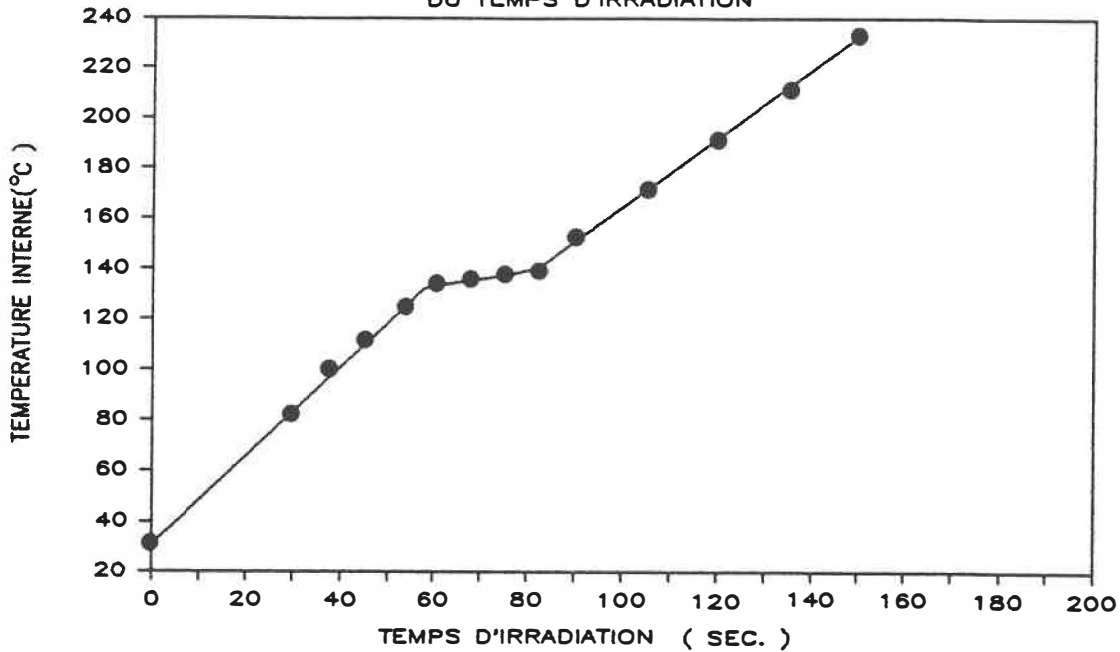


Figure 3.26 - Evolution de température à l'intérieur de la pré-forme en fonction du temps d'irradiation

température. Dans notre cas, la température étant proportionnelle au temps d'exposition, dans la gamme de température expérimentée, cela nous permet un contrôle plus facile de la température de chauffage. La variation des deux pentes entre la première et la dernière partie de la courbe est soit causée par la variation de la chaleur spécifique et de la densité du mélange ou à la diminution de facteur de perte du mélange avec l'augmentation de température. La présence du plateau de transition s'explique par l'énergie qu'il faut fournir pour fondre la partie cristalline du polymère. En effet, si nous supposons que la température est également proportionnelle au temps d'irradiation dans cette région de transition, alors nous avons estimé que le plateau débutait à une température de 132 °C et se terminait à 140 °C. Cette gamme

de températures est la même que celle que l'on retrouve pour le pic endothermique de la figure 3.21, en considérant que $T_{l1} = 135 \text{ }^\circ\text{C}$ et $T_f = 142 \text{ }^\circ\text{C}$. Il est à souligner que c'est durant cette transition que débute la cohésion du mélange. Pour les températures au-dessus du plateau, le mélange se comporte au toucher comme un corps caoutchoutique et est facilement manipulable.

La durée de cette transition diminue grandement en fonction de l'augmentation du champ électrique dans la zone de chauffage tel qu'illustré à la figure 3.27. Cette augmentation du champ

EVOLUTION de la TEMPERATURE en fonction DE L'INTENSITE DU CHAMP ELECTRIQUE

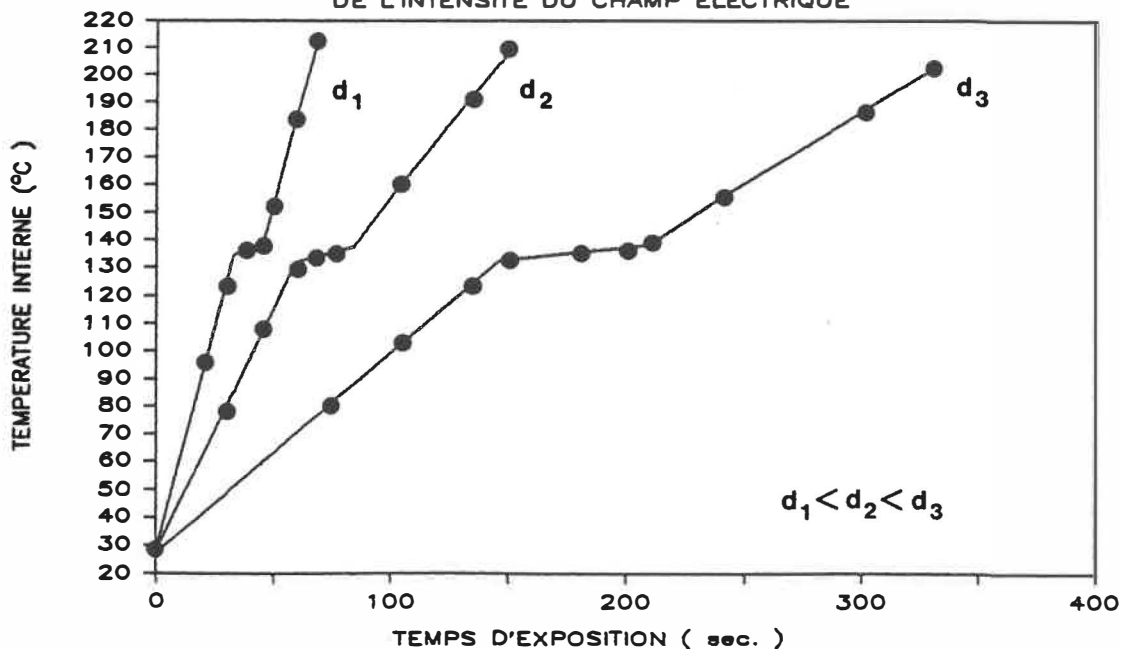


Figure 3.27 - Évolution de la température dans la pré-forme en fonction de l'intensité du champ électrique

électrique est réalisée en diminuant la distance entre les deux électrodes. Mais, l'allure des courbes restent la même dans les trois cas.

A la figure 3.28, l'élévation de température pour les mélanges contenant du sensibilisateur séché et non séché est présentée. On observe que la courbe pour le sensibilisateur séché est déplacée vers la droite. Ce décalage peut être dû à la dégradation thermique du sensibilisateur durant le séchage ce qui a pour résultat de diminuer son efficacité.

EVOLUTION de la TEMPERATURE en fonction
DU SECHAGE DU SENSIBILISATEUR

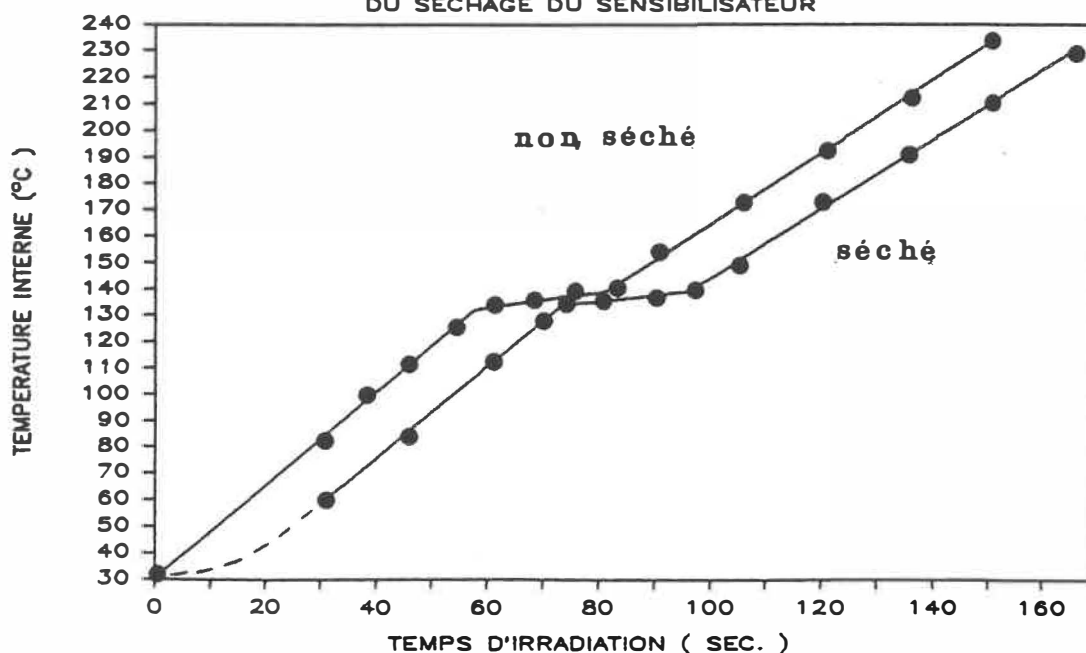


Figure 3.28 - Évolution de la température dans la pré-forme en fonction du séchage du sensibilisateur

3.2.4 Evolution de la température à la fin du chauffage diélectrique

Dans le procédé expérimental, la pré-forme doit être sortie du contenant à la fin du chauffage et déposée dans la cavité du moule. Le temps qui s'écoule et l'exposition à l'air ambiant pendant ce transfert risque de changer le profil de température de la pré-forme. Pour connaître l'importance de cette variation, nous avons mesuré la température à l'intérieur et à la surface de la pré-forme en fonction du temps d'exposition à l'air ambiant.

3.4.2.1 Évolution de la température à l'intérieur de la pré-forme

Durant le chauffage diélectrique du mélange, c'est seulement le sensibilisateur qui chauffe. Par conséquence, à la fin du chauffage, les particules du sensibilisateur devraient être à une température plus élevée que celles du polymère. Donc, après le chauffage, la température mesurée à l'intérieur de la pré-forme devrait diminuer légèrement jusqu'à ce que les deux températures s'équilibrent. Le tableau 3.10 présente les températures mesurées à l'intérieur de la pré-forme après des temps de 15, 60, 120 et 180 secondes d'exposition de la pré-forme à l'air ambiant.

Nous observons que la température au centre du mélange (P_3T) ne change presque pas. Ce qui signifie que la température des deux composantes s'équilibrent très rapidement (dans un temps inférieur à 15 sec. qui est le délai minimum pour mesurer expérimentalement la température). De ce fait, la valeur de la température mesurée est bien représentative de la température moyenne à la surface des particules du polymère.

Température après 15 sec.			Température après 60 sec.			Température après 120 sec.			Température après 180 sec.		
P_2T	P_3T	P_4T	P_2T	P_3T	P_4T	P_2T	P_3T	P_4T	P_2T	P_3T	P_4T
210	216	213	211	216	212	215	216	217	218	216	219
(3)*	(2)	(4)	(2)	(2)	(3)	(2)	(3)	(2)	(1)	(4)	(2)

* écart type

Tableau 3.10 - Température interne de la pré-forme en fonction du temps d'exposition dans l'air

3.2.4.2 Évolution de la température à la surface

Au contact de l'air ambiant, la surface de la pré-forme refroidie très rapidement. Pour mesurer cette diminution de température, nous avons dû modifier le contenant car la température de la surface était inférieure à celle du centre

à la fin du chauffage. Un matériau à fortes pertes diélectriques a été placé à l'interface du mélange et du contenant de PTFE, pour qu'à la fin du chauffage l'écart de température entre la surface et le centre soit la plus faible possible. Dans nos essais, l'écart de température était de plus ou moins 5 °C.

La figure 3.29 montre la diminution de température de la surface en fonction du temps d'exposition à l'air ambiant pour différentes températures de chauffage. Nous observons que la température diminue de plus en plus rapidement à mesure de l'élévation de la température de chauffage. Pour la

température de chauffage de 230 °C, après une diminution rapi-
TEMPERATURE de la SURFACE en fonction
du TEMPS d'EXPOSITION dans l'AIR

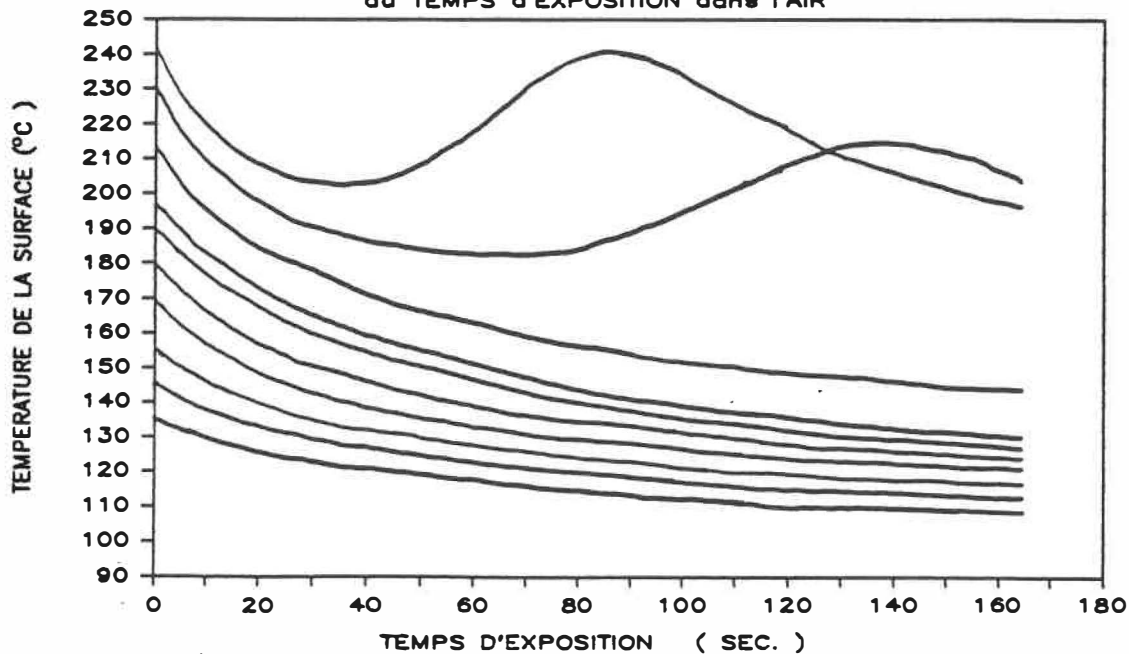


Figure 3.29 - Évolution de la température de la surface de la pré-forme en fonction du temps d'exposition à l'air ambiant

de, il se produit une hausse de température après environ 30 sec., puis elle diminue à nouveau. Cette élévation de température débute rapidement et est plus importante à mesure que la température initiale de la surface est élevée. Visuellement, cette hausse de température provoque un changement de couleur du polymère tel qu'illustré à la figure 3.30. Sur cette photo, on voit la surface d'une pré-forme chauffée à 250 °C et l'intérieur d'une pré-forme chauffée à 230 °C. Ce changement de couleur prend place dans une mince couche sur tout le contour de la pré-forme. La figure 3.31 montre à plus fort grossissement la morphologie de cette couche. Le bas de la photo représente l'intérieur de la pré-forme à partir de la surface. Nous pouvons distinguer deux morphologies différentes des particules. La première, dans la région près de la surface (zone 1), les particules de polymères peuvent être distinguées les unes des autres. Comme nous pouvons l'observer à la figure 3.32, les particules du sensibilisateur sont emprisonnées dans la surface fondue du polymère. Tandis que dans la deuxième région (zone 2), les particules de polymère ne peuvent plus être distinguées entre elles et les particules du sensibilisateur ne sont plus observables car elles sont complètement englouties dans le polymère comme illustrée à la figure 3.33.

Ce changement de morphologie peut s'expliquer comme suit. Quand la pré-forme est exposée à l'air ambiant, la température

de sa surface baisse rapidement, mais pour les températures élevées ($T = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$), la chaleur emmagasinée au centre de la pré-forme est évacuée vers l'extérieur et fait augmenter temporairement la température de la surface. Mais la température élevée et la présence d'air provoque une dégradation importante du polymère qui forme une barrière et diminue fortement le flux de chaleur venant de l'intérieur. Cela entraîne à nouveau une diminution rapide de la température. Pour les températures plus élevées ($T = 250^{\circ}\text{C}$), la dégradation se rend jusqu'à la surface. Cependant, pour les températures plus faibles que $230\text{ }^{\circ}\text{C}$, la zone de dégradation est quand même formée mais le flux de chaleur provenant du centre n'est pas assez important pour provoquer une hausse de la température à la surface. La zone de dégradation a été observée pour des températures de chauffage à partir de $185\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La formation de cette barrière, suite à la dégradation du polymère, garde la température constante au centre de la pré-forme comme nous l'avons observé au tableau 3.10. De plus, l'augmentation de température aux positions P_2T et P_3T , après deux minutes, s'explique par la rencontre des flux de chaleur venant du centre et de celle près de la surface causée par la dégradation. Visuellement, nous observons la formation de la couche de dégradation à l'intérieur de la pré-forme après 2 minutes.

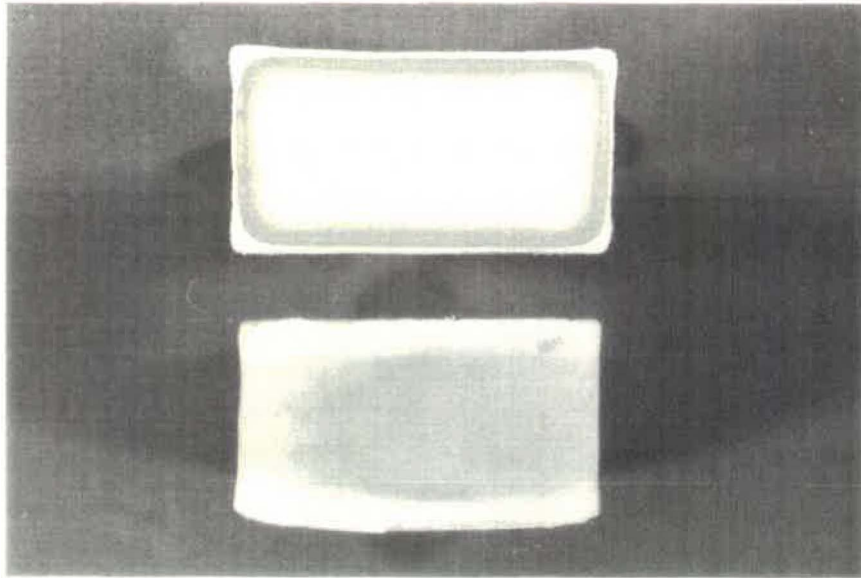


Figure 3.30 - Changement de couleur de la surface causé par la dégradation du polymère

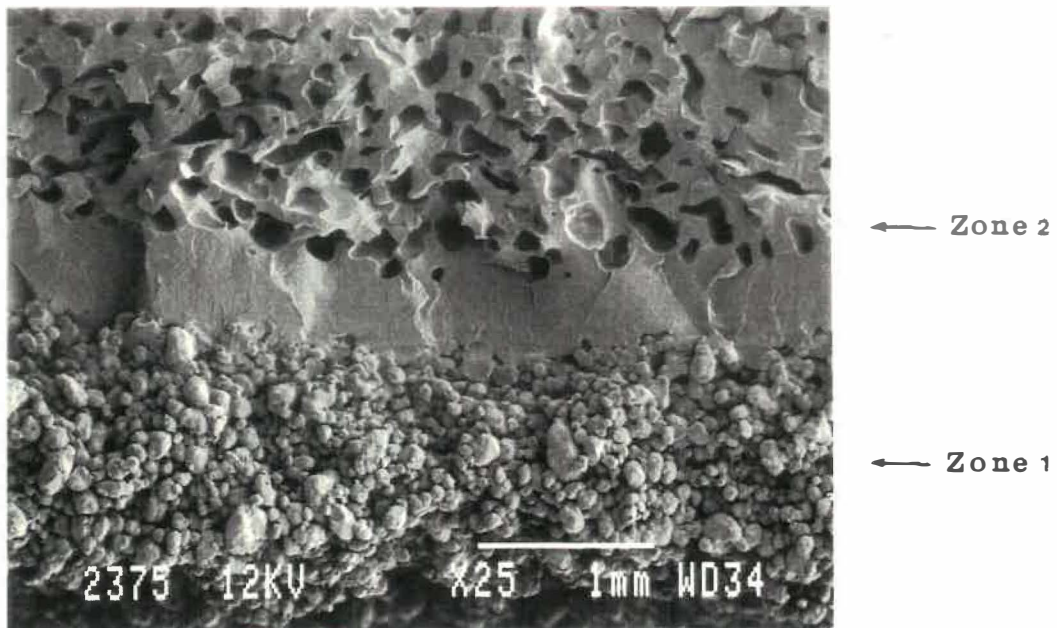


Figure 3.31 - Morphologie dans la zone de dégradation

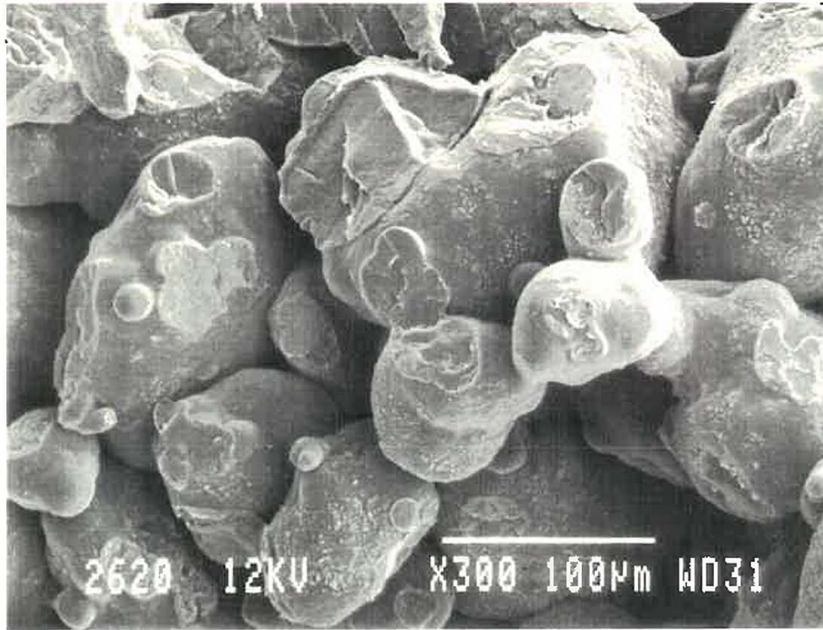


Figure 3.32 - Morphologie de la poudre dans la zone 1

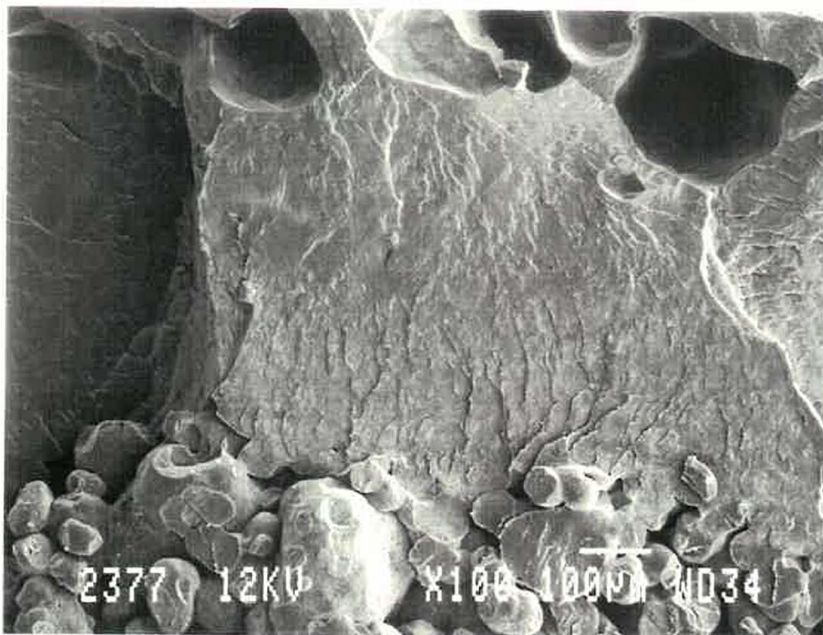


Figure 3.33 - Morphologie de la poudre dans la zone 2

3.2.5 Vitesse de chauffage des mélanges

Pour pouvoir évaluer la capacité de chauffage diélectrique de ces mélanges en fonction de la concentration et de l'intensité du champ électrique, il a fallu établir un point de repère. Nous avons choisi d'évaluer la vitesse de chauffage pour atteindre une température de 185 °C. La concentration du sensibilisateur est basée sur le poids total du mélange et la variation du champ électrique est obtenue en diminuant l'écart entre les électrodes (d en cm.). Les valeurs de la vitesse de chauffage en fonction de ces deux paramètres sont présentées graphiquement à la figure 3.34.

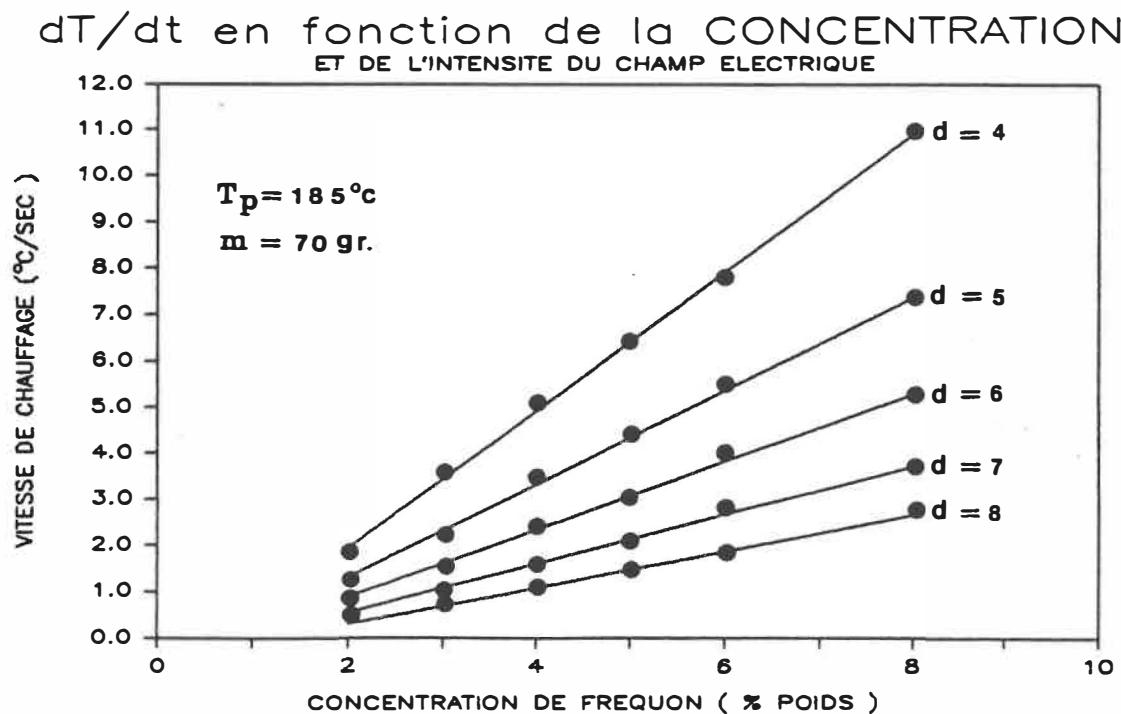


Figure 3.34 - Vitesse de chauffage en fonction de la concentration et de l'intensité du champ électrique

On remarque que la vitesse de chauffage est proportionnelle à la concentration pour toutes les intensités du champ électrique expérimentés. Cependant, l'extrapolation des courbes ne converge pas vers une vitesse de chauffage nulle. Pour les mélanges contenant des concentrations inférieures à 2%, la reproductivité des mesures de la températures n'était pas très bonne. Cela est probablement causé par une pauvre uniformité de la dispersion du sensibilisateur dans le mélange. Une durée de mixage plus longue aurait peut être améliorée la reproductivité des mesures. Mais nous ne pensons pas que cela soit la raison de la divergence des courbes. Des études portant sur les propriétés diélectriques des mélanges seraient nécessaires pour expliquer ce phénomène. Pour l'instant, nous désignerons la région de ce graphique, pour les concentrations inférieures à 2%, comme étant une zone d'instabilité.

La figure 3.35 présente un estimé de la puissance absorbée dans la masse chauffée en fonction de la concentration de sensibilisateur et de l'intensité du champ électrique appliqué. Le calcul de la puissance absorbée est obtenue de l'équation 3.11.

$$P_{abs} = m C_p (T_f - T_i) / t_{irr} \quad 3.11$$

où

P_{abs} = puissance absorbée en watts
 m = masse de UHMWPE en Kg (= 0.07)
 C_p = chaleur spécifique du UHMWPE en J/Kg-°C (3465.7)
 $T_f - T_i$ = différence de température (185 °C - 25 °C)
 t_{irr} = temps d'irradiation en secondes

Nous n'avons pas présenté le coût énergétique réel de ce mode de chauffage parce que nous ne pouvons pas travailler aux conditions optimales du four RF. De plus, les mesures de l'énergie fournie par la source n'est pas facile à cause des très hautes tensions nécessaire à son fonctionnement.

PUISSANCE ABSORBÉE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION ET L'INTENSITÉ DU CHAMP E

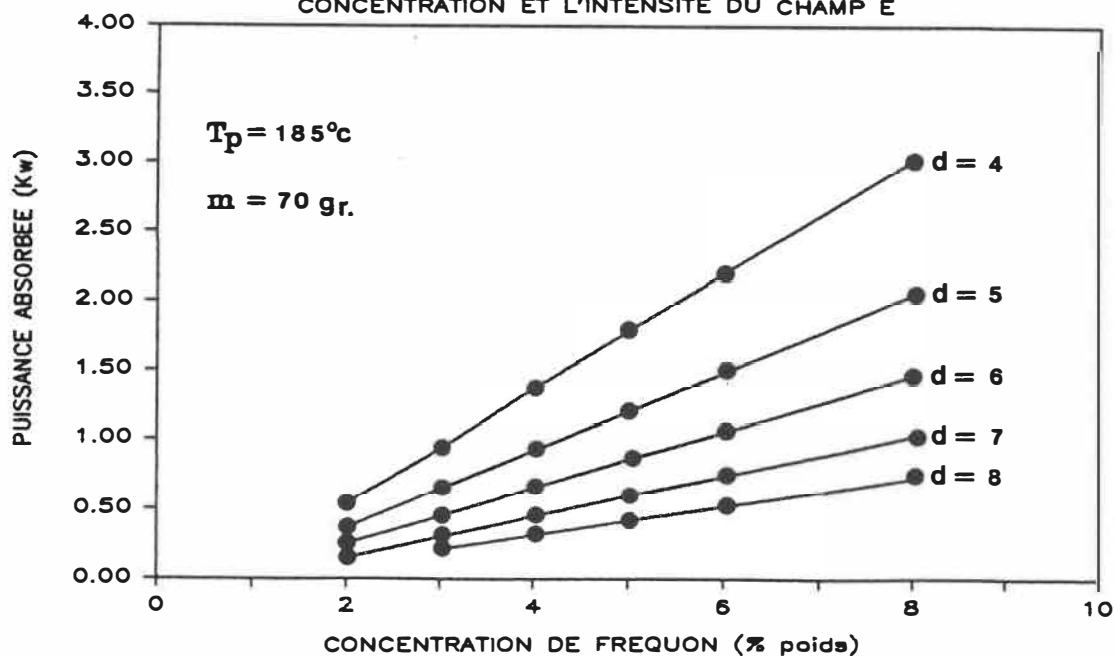


Figure 3.35 - Puissance absorbée en fonction de la concentration et de l'intensité du champ électrique

3.3 Procédé de mise en oeuvre experimental

3.3.1 Introduction

Dans cette partie, nous allons évaluer l'influence des différents paramètres sur les propriétés des pièces fabriquées avec le procédé de chauffage diélectrique et moulage haute pression. Les paramètres peuvent être regroupés en deux catégories: ceux référant au chauffage et ceux référant au moulage comme montrés au tableau 3.11.

Paramètres expérimentaux	
Chauffage dilectrique	Moulage haute pression
Température Séchage du sensibilisateur Vitesse de chauffage Concentration	Vitesse de compression Temps de maintien sous pression Pression de moulage

Tableau 3.11 - Liste des paramètres expérimentaux

Les propriétés évaluées sont les propriétés en tension ainsi que le retrait pour tous les paramètres étudiés. Pour évaluer correctement les propriétés mécaniques, l'état de surface et le retrait des disques, le moule doit être chauffé. En effet, une étude antérieure [3] a montré que la température

du moule devait se situer au-dessus de 100 °C pour obtenir une surface acceptable (surface lisse et brillante) pour un mélange de UHMWPE-NC. Dans ce travail, des essais préliminaires ont montré qu'une température d'environ 120 °C donnait un bon résultat.

Des plaques de UHMWPE sont fabriquées commercialement par moulage compression conventionnel. Selon les renseignements disponibles, ces feuilles de UHMWPE proviennent de plaques dont les dimensions sont d'environ 15 cm d'épaisseur par 120 cm de largeur et 245 cm de longueur. Le cycle complet est d'environ 18 heures dont la moitié du temps est consacré à l'étape de chauffage. Les propriétés en tension de ces feuilles sont données au tableau 3.12.

Propriétés en tension des feuilles de UHMWPE

Propriétés	Unité	Moyenne	Écart type
Module	(MPa)	636	7
Contrainte d'écoulement	(Mpa)	24.1	0.5
Contrainte à la rupture	(MPa)	36.6	1.2
Allongement à la rupture	(%)	450	24

Tableau 3.12 - Propriétés en tension des feuilles de UHMWPE (matériau de référence)

En règle générale, les écarts-types des mesures pour les propriétés mécaniques sont inférieurs à 5% pour le module

d'élasticité, la contrainte d'écoulement et à la rupture. Tandis que pour l'allongement, les écarts-types se situent entre 10% et 15%.

Les propriétés mécaniques du UHMWPE mises en oeuvre par le procédé conventionnel ont été choisies comme point de référence. Nous présentons, graphiquement, les résultats des propriétés des pièces fabriquées avec le procédé expérimental, en terme de leurs variations par rapport à celles du procédé conventionnel. Cette variation est calculée avec l'équation 3.11 pour chaque propriété.

$$\% \text{ de variation} = \left\{ \frac{\text{Proc}_{\text{exp}} - \text{Proc}_{\text{conv}}}{\text{Proc}_{\text{conv}}} \right\} \times 100 \quad 3.11$$

3.3.2 Paramètres expérimentaux

3.3.2.1 Limite des paramètres

Nous avons dû fixé des limites aux paramètres que nous voulions évaluer. Pour les paramètres de chauffage, la gamme des températures de chauffage de la pré-forme a été fixée entre 155 °C et 225 °C. La température de 155 °C permet la manipulation de la pré-forme tandis que la température de 225 °C est relié à la dégradation du polymère à la surface de la pré-forme. Pour la vitesse de chauffage, la gamme se situe entre 0.3 °C/sec. et 1.9 °C/sec. Ces limites sont le résultat

de la difficulté à bien contrôler la température de la surface de la pré-forme à cause du matériau à forte perte diélectrique placé à l'interface. Pour la concentration, la gamme était fixé de la manière suivante, la limite inférieure a été établie en fonction de la vitesse de chauffage tandis que la limite supérieure était reliée à la manipulation de la pré-forme. En effet, l'utilisation de concentration plus faible que 2% provoque l'instabilité de la vitesse de chauffage comme discuté à la section 3.2.5. Tandis qu'au dessus de 6%, la pré-forme était trop fragile, à la fin du chauffage, rendant ainsi sa manipulation délicate.

La gamme des paramètres de moulage a été établie comme suit. La vitesse de compression maximale a été fixée par le jeu entre la cavité et le piston. En effet, on a constaté qu'une quantité appréciable de matière s'écoulait du moule quand la température du polymère et la vitesse de fermeture étaient élevées. Dans nos essais, la vitesse maximale est fixée à 15 mm/sec. pour une température de 225 °C. Pour la pression de moulage, la capacité du moule nous restreignait à des pressions inférieures à 200 MPa. Finalement, un temps de maintien sous pression de 12 minutes était jugé suffisamment long.

3.3.2.2 Valeur de référence des paramètres

Afin de pouvoir déterminer l'influence de chaque paramètres séparément, nous avons dû établir une valeur de référence pour chacun d'eux. La température de chauffage est fixé à 185 °C. A cette température, aucune trace visible de dégradation à la surface de la pré-forme n'est observée. De plus, en transférant rapidement la pré-forme du contenant à la cavité du moule (temps maximum de 30 sec.), on s'assure ainsi que la dégradation sous la surface est minimisée. La concentration est fixée à 4%. Cette concentration était celle recommandée par le fournisseur de FREQUON [50]. Concernant la pression de moulage, elle a été fixée à 100 MPa. Cette valeur correspond au milieu de la gamme expérimentale et la vitesse de compression est fixé à 10 mm/sec pour maximiser le temps du cycle. Ces valeurs de références sont résumées au tableau 3.13.

Valeur de référence des paramètres

Température de chauffage	= 185 °C
Vitesse de chauffage	= 0.9 °C/sec.
Concentration (% poids)	= 4
Pression de moulage	= 100 MPa
Temps de maintien	= 6 min.
Vitesse de compression	= 10 mm/sec.

Tableau 3.13 - Valeur de référence des paramètres

Pour ces valeurs, la dimension de la pré-forme et de la pièce moulée sont illustrées à la figure 3.36. La pré-forme a un diamètre d'environ 7 cm et une hauteur de 4 cm tandis que le disque a une hauteur d'environ 1.6 cm.

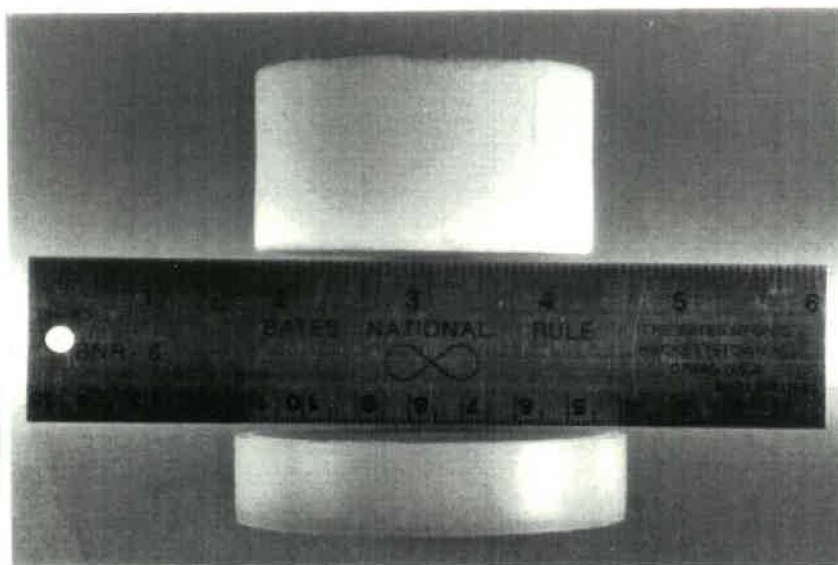


Figure 3.36 - Dimension de la pré-forme et de la pièce moulée

3.3.3 Influence de la vitesse de compression

Ce paramètre a été étudié pour déterminer si la vitesse de compression pouvait affecter les propriétés en tension et notamment dans le domaine plastique. Les propriétés au centre de la pièce en fonction de ce paramètre sont données au tableau 3.14 (voir figure 2.13, position A pour l'emplacement des éprouvettes dans les disques). Les valeurs pour chacun des autres paramètres sont également montrées au début de ce

Valeur des paramètres

T_p ($^{\circ}\text{C}$)	:	185	t_m (min)	:	6
Conc. (% poids)	:	4	P_m (MPa)	:	100
V_c (mm/sec)	:		dT/dt ($^{\circ}\text{C}/\text{sec}$)	:	0.90
V_c		E_t (MPa)	S_y (MPa)	S_r (MPa)	All_r (%)
1		609	22.8	30.8	523
5		602	22.6	29.6	495
10		621	22.8	29.5	450
15		617	23.1	29.5	450

Tableau 3.14 - Propriétés en tension en fonction de la la vitesse de compression

INFLUENCE de la VITESSE de COMPRESSION SUR LES PROPRIETES EN TRACTION

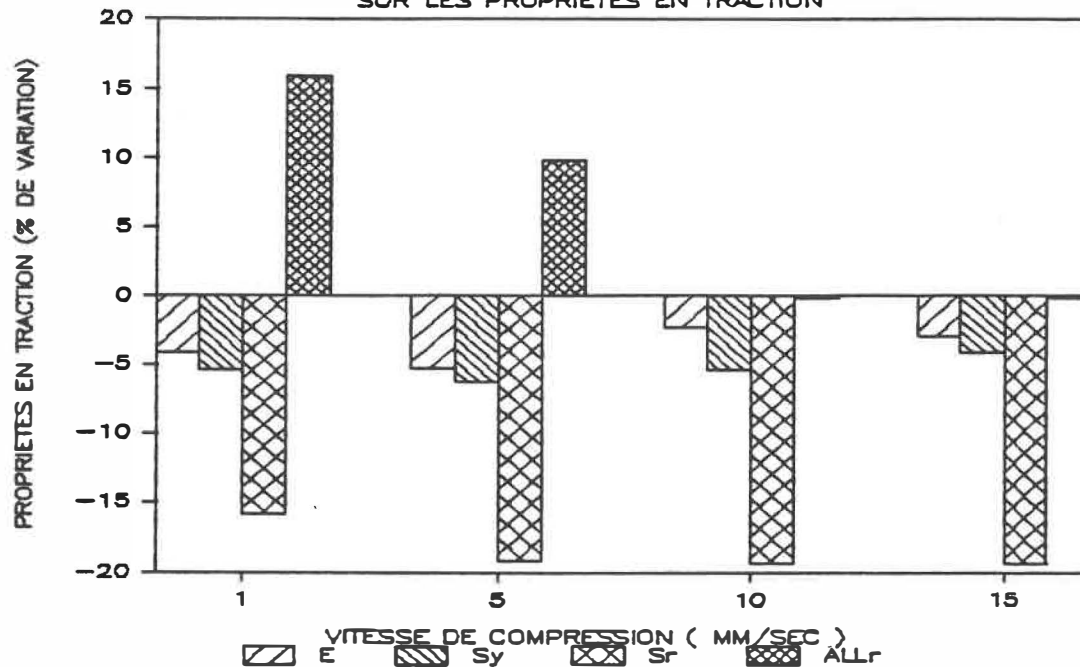


Figure 3.37 - Variation des propriétés en fonction de la vitesse de compression

tableau. A la figure 3.37, ces mêmes résultats sont montrés en fonction de leur variation par rapport aux propriétés obtenues avec le procédé de moulage conventionnel. On observe de cette figure que seulement l'allongement à la rupture est affecté par ce paramètre. Cela pourrait être dû à un meilleur compactage de la poudre ce qui favoriserait une cohésion plus efficace.

3.3.4 Influence du temps de maintien sous pression

Les propriétés en tension sont données au tableau 3.15 selon le temps de maintien sous pression. Nous avons préféré

l'emploi de ce terme au lieu du temps de refroidissement car la température du moule est de 120 °C. Si on suppose que la température à la surface des particules du polymère est sensiblement plus élevée qu'au centre de la particule à cause de la vitesse de chauffage élevée, donc, lors du refroidissement sous pression, la surface des particules va refroidir rapidement car l'énergie thermique à cet endroit va se transmettre vers le centre de la particule. Cette diminution rapide de la température à l'interface des particules va diminuer l'efficacité de la diffusion moléculaire. Par conséquent, le temps de maintien a peu d'influence sur les propriétés mécaniques pour des temps de maintien supérieurs à deux minutes comme montré à la figure 3.38.

Valeur des paramètres

T_p (°C)	: 185	t_m (min)	:
Conc. (% poids)	: 4	P_m (MPa)	: 100
V_c (mm/sec)	: 10	dT/dt (°C/sec)	: 0.90

t_m	E_t (MPa)	S_y (MPa)	S_t (MPa)	All, (%)
1	595	23.3	25.6	262
2	609	23.0	29.4	408
4	598	23.3	31.4	420
6	586	22.3	28.9	438
8	633	23.8	32.0	422
12	624	23.1	30.6	407
16	617	23.6	30.4	460

Tableau 3.15 - Propriétés en tension en fonction du temps de maintien sous pression

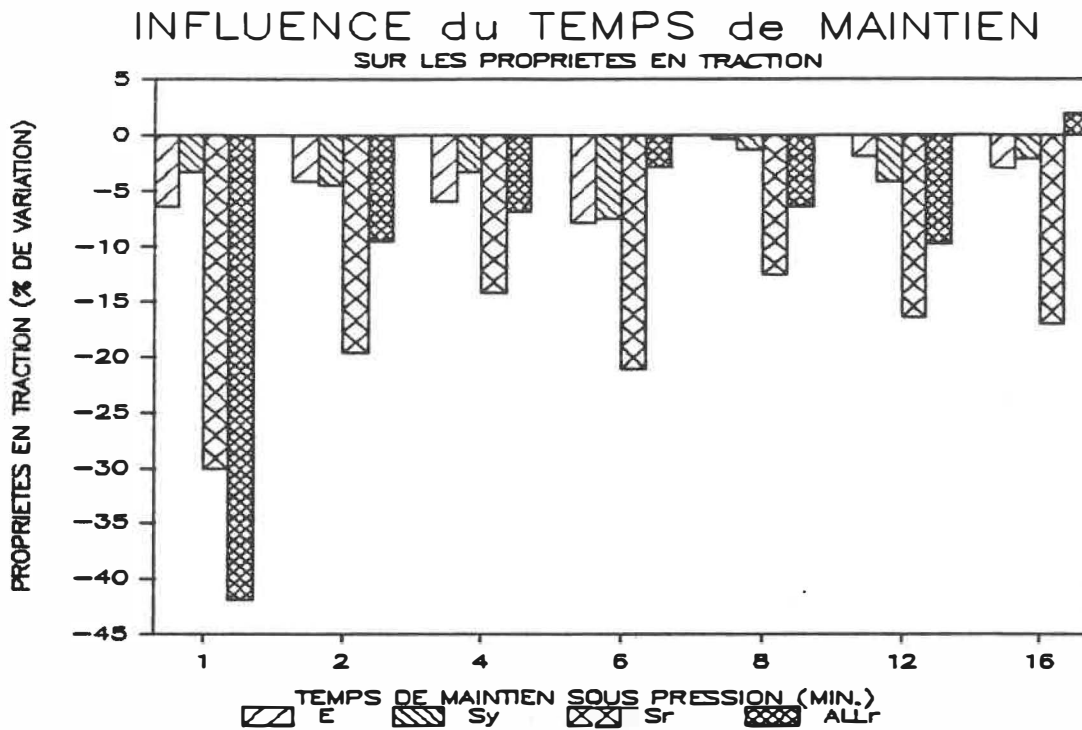


Figure 3.38 - Variation des propriétés en fonction du temps de maintien sous pression

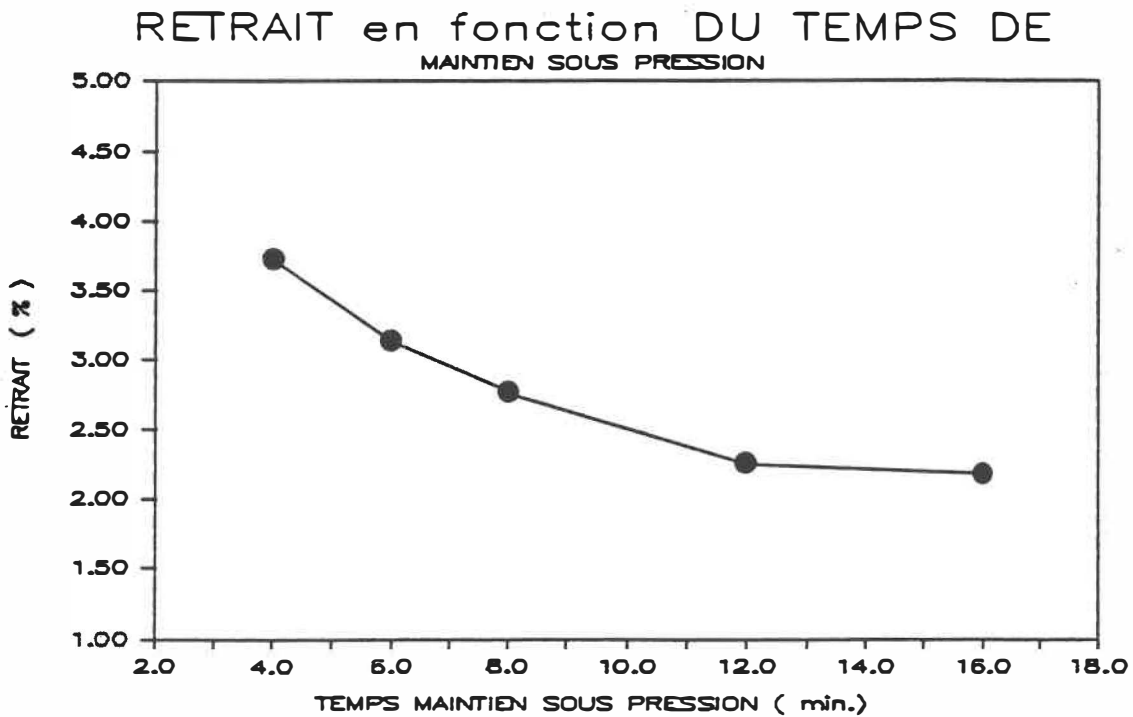


Figure 3.39 - Retrait en fonction du temps de maintien sous pression

Il est à noter que le module d'élasticité est stable même après seulement une minute de temps de maintien. Selon la littérature [47], la formation des cristaux des PE se produit très rapidement. Par contre, le retrait et les défauts de forme des pièces dépendent fortement du temps de maintien. Les défauts observés sont surtout reliés à la planéité des surfaces. La figure 3.39 montre le pourcentage de retrait en fonction du temps de maintien sous pression. On s'aperçoit que la variation du retrait est assez importante entre 4 et 12 minutes. Il est à noter que pour des temps inférieur à 4 minutes, les défauts de forme des pièces ont été jugés trop importants, tandis que le retrait se stabilisait pour des temps supérieurs à 12 minutes.

3.3.5 Influence de la température de chauffage

Pour la température de chauffage, les propriétés pour ce paramètre sont données au tableau 3.16 et à la figure 3.40. La première remarque à apporter est la faible influence de la température de la pré-forme chauffée sur la rigidité et la contrainte à l'écoulement. Par contre, l'allongement et la contrainte à la rupture chutent brusquement aux deux extrémités de la gamme des températures étudiées.

La diffusivité moléculaire est fonction de plusieurs paramètres mais elle est fortement dépendante de la température

et du temps. Pour les températures inférieures à 175 °C, même si la température est au-dessus de la T_f , les mécanismes de diffusion ne peuvent agir pleinement, causant ainsi la rupture du polymère. L'allongement maximum se produit aux alentours de 200 °C. Au-delà de cette température, l'allongement décroît légèrement pour diminuer brusquement à une température de 225 °C. Cette diminution brusque de l'allongement à cette dernière température peut être expliquée par l'analyse de la coupe de trois pièces produites à la température de 225 °C pour des temps de maintien de 2, 4 et 6 minutes comme illustrée à la figure 3.41. En effet, pour la pièce maintenue sous pression pendant 2 min., nous voyons que la surface extérieure

Valeur des paramètres

T_p (°C)	:		t_m (min)	:	6
Conc. (% poids)	:	4	P_m (MPa)	:	100
V_c (mm/sec)	:	10	dT/dt (°C/sec)	:	0.90

T_p	E_t (MPa)	S_y (MPa)	S_r (MPa)	All, (%)
155	688	25.5	27.9	195
165	617	23.5	29.6	354
175	571	22.9	30.8	428
185	617	23.1	29.5	450
200	629	23.7	28.7	527
210	617	22.9	29.1	513
225	566	21.5	23.5	211

Tableau 3.16 - Propriétés en tension en fonction de la température de chauffage

NFLUENCE de la TEMPERATURE CHAUFFAGE SUR LES PROPRIETES EN TRACTION

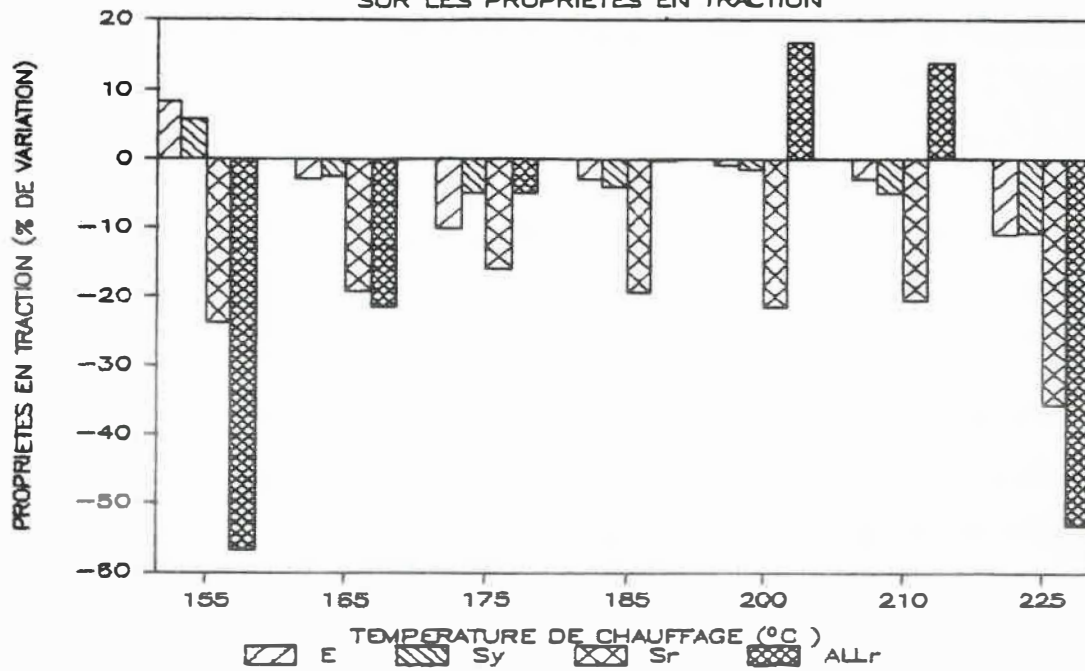


Figure 3.40 - Variation des propriétés en fonction de la température de la pré-forme

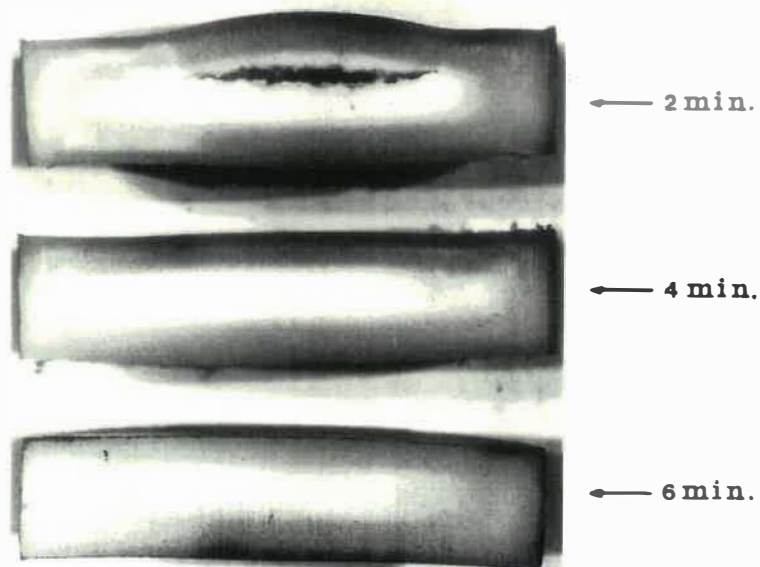


Figure 3.41 - Aspect intérieur des pièces moulées à 225 °C pour des temps de maintien de 2, 4 et 6 min.

RETRAIT en fonction DE LA TEMPERATURE ET DU TEMPS DE MAINTIEN

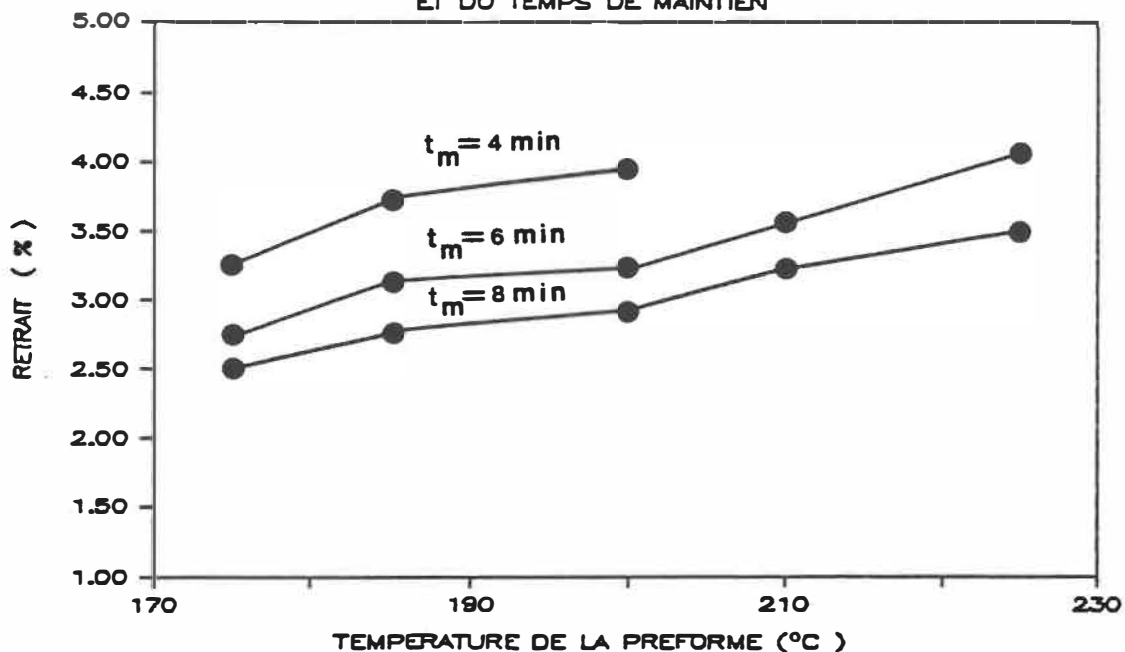


Figure 3.42 - Retrait en fonction de la température de la pré-forme

semble être bien fondue. Mais, plus on se dirige vers le centre, plus la couleur devient blanche indiquant une faible cohésion des particules de polymères. Et au centre de la pièce, il y a la présence d'une poche. La formation de cette poche pourrait être causée par les gaz provenant de la dégradation du sensibilisateur durant le chauffage. Lors de la compression de la pré-forme, ces gaz seraient emprisonnés au le centre de la pièce et formeraient ainsi une poche. Comme il a été souligné à la section 3.2.1, l'expulsion des particules de sensibilisateur hors du contenant durant le chauffage diélectrique et la forme symétrique de la poche dans la pièce suggère la présence de gaz qui proviendrait du sensibilisateur. Avec l'augmentation du temps de maintien sous

pression, le refroidissement de la pièce entraîne une légère diminution de la zone blanche.

Concernant le retrait, la figure 3.42 illustre l'influence de la température de la pré-forme sur cette propriété. Le retrait augmente progressivement avec la température. Pour un temps de maintien de 6 min., le retrait passe de 2.5% pour une température de 175 °C et atteint une valeur au dessus de 4% à 225 °C. Si nous combinons à ce graphique, le temps de maintien sous pression, la relation entre le retrait et la température devient presque linéaire avec l'augmentation du temps de maintien. Il est à noter que les défauts de forme des pièces moulées deviennent plus prononcés pour des courts temps de maintien sous pression avec l'élévation de la température de la pré-forme.

3.3.6 Influence du séchage du sensibilisateur

Après séchage du sensibilisateur et du mixage avec le polymère, le produit est chauffé au four R-F. Comme il a été présenté à la section 3.2.3, le séchage réduit la vitesse de chauffage d'environ 15%. Pour obtenir la même vitesse de chauffage, il a fallu augmenter l'intensité du champ électrique en diminuant la distance entre les électrodes. De plus, la limite inférieure de la gamme de températures étudiées a été fixée à 175 °C, car comme il a été observé à la section

précédente la rupture se produisait trop rapidement à plus faible température. Les propriétés mécaniques en fonction de ce paramètre sont données au tableau 3.17 et à la figure 3.43.

Nous observons que les propriétés sont semblables à celles observées à la section 3.3.5 pour les températures de chauffage entre 175 °C et 210 °C. Donc, l'humidité contenue dans le sensibilisateur est faible car son élimination durant le séchage n'améliore pas les propriétés des pièces. Mais la même chute des propriétés à la rupture se produit à 225 °C. Par conséquent, la formation de gaz provenant de la dégradation du

Valeur des paramètres

T_p (°C)	:		t_m (min)	:	6
Conc. (% poids)	:	4	P_m (MPa)	:	100
V_c (mm/sec)	:	10	dT/dt (°C/sec)	:	0.90

T_p	E_t (MPa)	S_y (MPa)	S_t (MPa)	All, (%)
175	643	24.1	33.4	420
185	633	23.0	31.5	415
200	626	23.0	30.2	445
210	619	23.4	30.7	435
225	571	21.8	22.8	165

Tableau 3.17 - Propriétés en tension en fonction du séchage du sensibilisateur

INFLUENCE du SECHAGE du FREQUON B-20 ET DE LA TEMPERATURE CHAUFFAGE

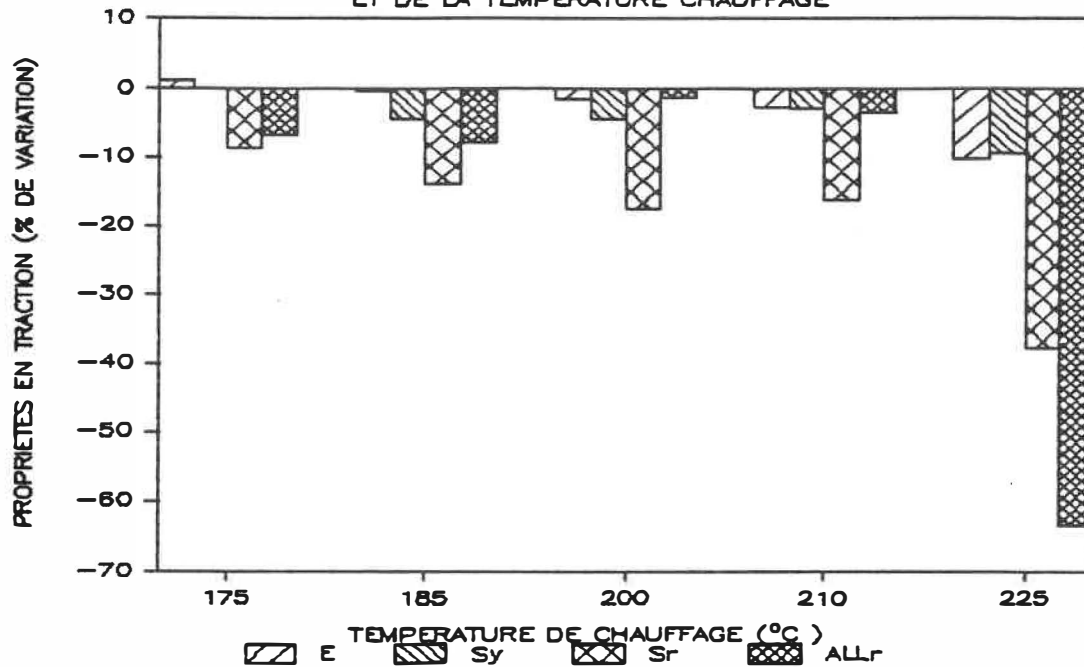


Figure 3.43 - Variation des propriétés en fonction du séchage du sensibilisateur

sensibilisateur devient important qu'à partir de 225 °C.

3.3.7 Influence de la vitesse de chauffage

Comme nous l'observons au tableau 3.18 et à la figure 3.44, la vitesse de chauffage influence les propriétés mécaniques. Dans le domaine élastique, les propriétés sont stables, par contre, dans le domaine plastique les changements sont significatifs.

Cette variation des propriétés à la rupture dans le domaine plastique s'explique mieux en regardant les courbes contrainte-

déformation à la figure 3.45 ainsi que la déformation des éprouvettes à la figure 3.46. Cette dernière figure montre les éprouvettes testées en tension. L'éprouvette à gauche de la photo provient d'une pièce chauffée à une vitesse de 0.3 °C/sec. et la dernière à droite à 1.9 °C/sec. La consolidation du polymère se produit de plus en plus lentement avec la diminution de la vitesse de chauffage. Pour expliquer cela, il nous faut regarder ce qui peut se produire à l'interface des particules de polymère. Une élévation plus rapide de la température entraînerait un plus grand écart de température entre la surface de la particule et son centre, de sorte qu'une couche plus épaisse de cette surface se trouverait à température élevée ce qui favoriserait l'efficacité de la

Valeur des paramètres

T_p (°C)	:	185	t_m (min)	:	6
Conc. (% poids)	:	4	P_m (MPa)	:	100
V_c (mm/sec)	:	10	dT/dt (°C/sec)	:	

dT/dt	E_t (MPa)	S_y (MPa)	S_t (MPa)	All_t (%)
0.30	664	25.5	27.3	657
0.60	679	25.0	28.1	531
0.90	617	23.1	29.5	450
1.20	645	24.4	31.2	461
1.50	619	24.2	32.4	447
1.90	629	24.4	33.2	450

Tableau 3.18 - Propriétés en tension en fonction de la vitesse de chauffage

INFLUENCE de la VITESSE de CHAUFFAGE SUR LES PROPRIETES EN TRACTION

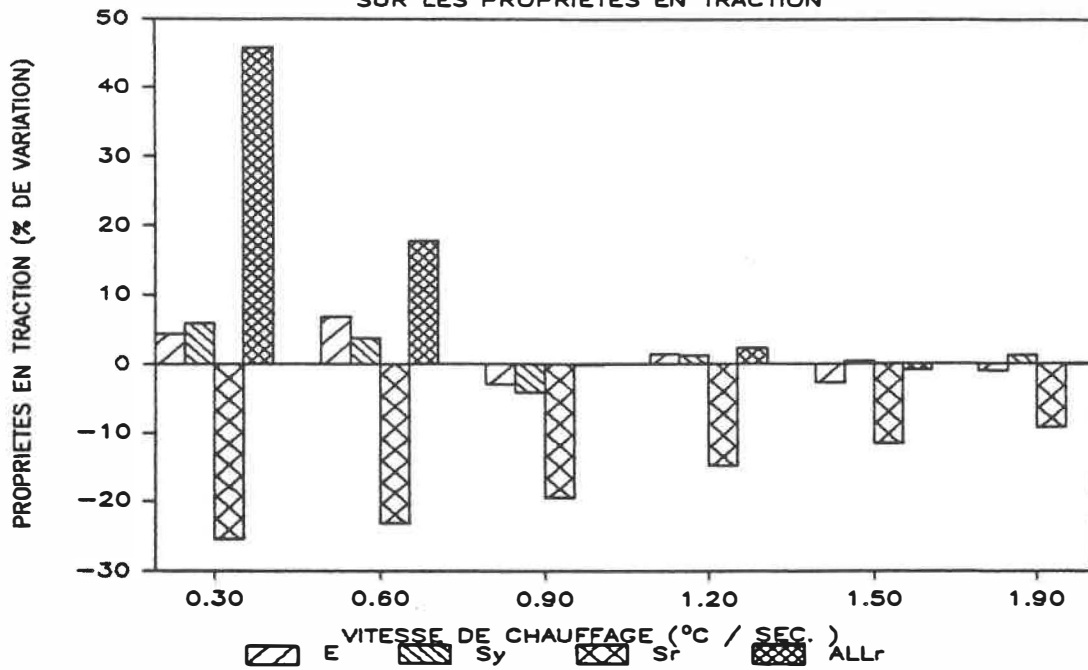


Figure 3.44 - Variation des propriétés en fonction de la vitesse de chauffage

INFLUENCE du TAUX de CHAUFFAGE SUR LA RELATION CONTRAINTE DEFORMATION

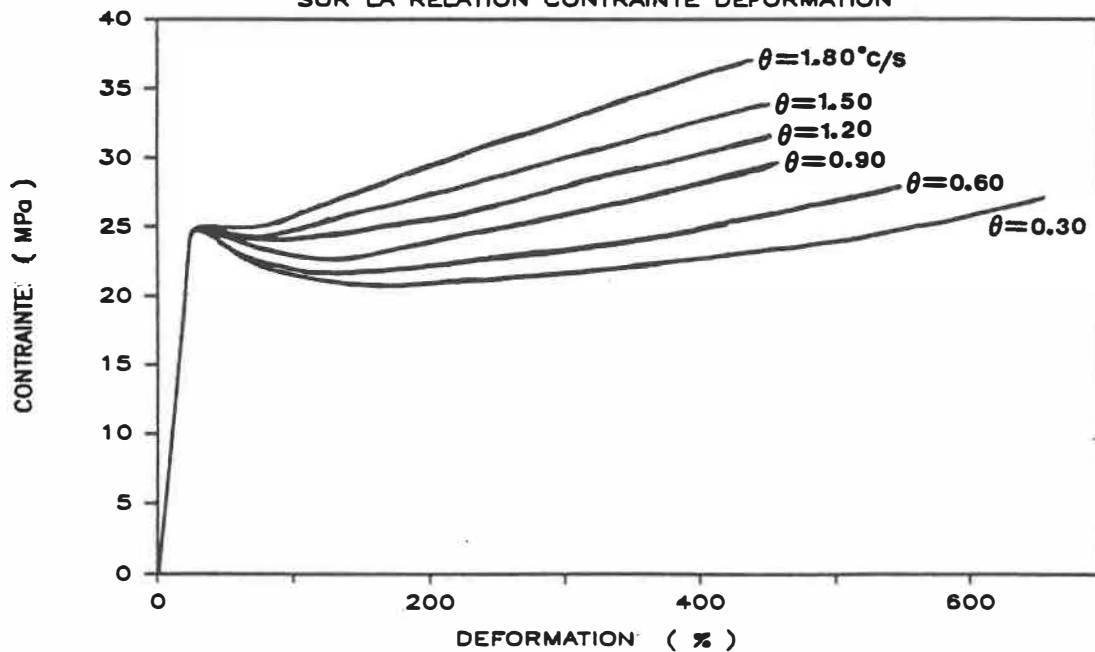
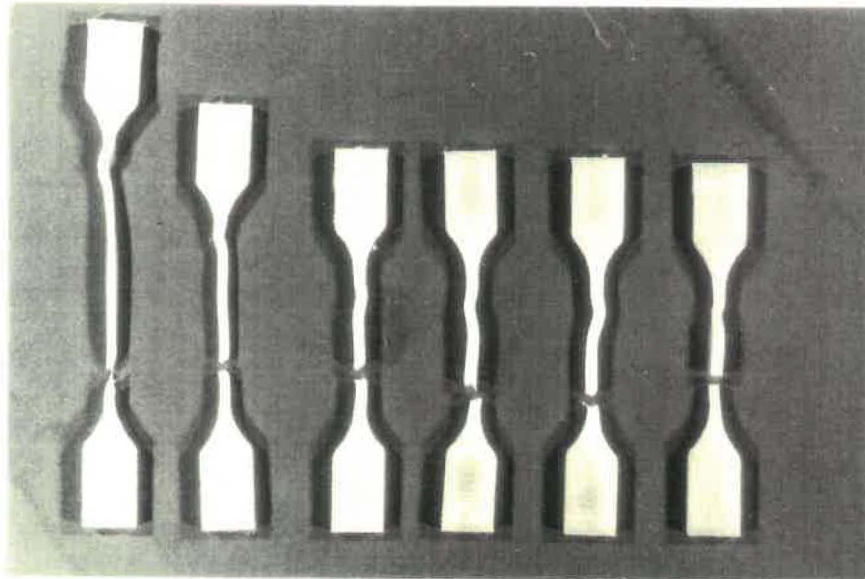


Figure 3.45 - Courbes contrainte-déformation en fonction de la vitesse de chauffage

diffusion moléculaire entre les particules. La figure 3.47 montre, dans la partie supérieur, une éprouvette provenant d'une pièce produite avec le procédé expérimental avec une vitesse de chauffage supérieur à 1.2 °C/sec. Tandis que celle du bas provient d'une pièce mise en oeuvre avec le procédé conventionnel. Pour l'éprouvette apparaissant dans le haut sur la photo, la couleur blanche que nous observons dans la partie étroite de l'éprouvette apparaît lorsque la contrainte atteint le seuil d'écoulement durant le test en tension. Ce changement de couleur est le résultat d'une décohésion partielle des particules de polymère.



0.30 0.60 0.90 1.20 1.50 1.90 (°C/sec.)

Figure 3.46 - Eprouvettes de tension en fonction de la vitesse de chauffage

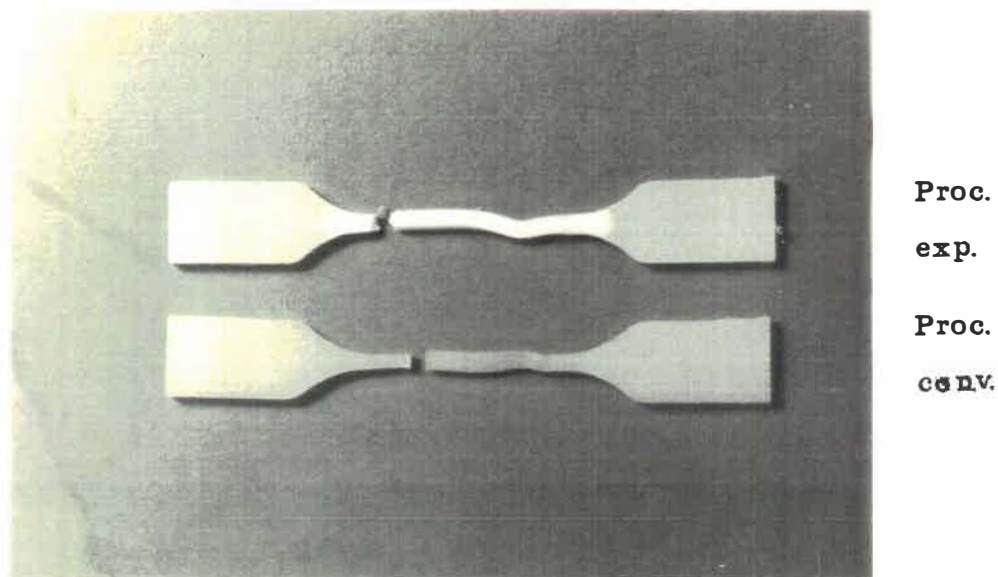


Figure 3.47 - Décohésion partielle du polymère dans la région étroite de l'éprouvette

3.3.8 Influence de la pression de moulage

Les propriétés en fonction de la pression sont données au tableau 3.19 ainsi qu'à la figure 3.48. Les propriétés en tension sont peu affectées par les pressions inférieures à 200 MPa. Mais à 200 MPa presque toutes les propriétés augmentent sans qu'il n'y ait de perte significative de l'allongement à la rupture comme illustré à la figure 3.49. L'augmentation de la rigidité se produisant à cette pression semble provenir d'un changement de cristallinité. Le tableau 3.20 présente les valeurs de la température de fusion et de la cristallinité des disques mesurées au DSC en fonction de la pression de moulage.

Valeur des paramètres

T_p ($^{\circ}\text{C}$)	:	185	t_m (min)	:	6
Conc. (% poids)	:	4	P_m (MPa)	:	
V_c (mm/sec)	:	10	dT/dt ($^{\circ}\text{C}/\text{sec}$)	:	0.90

P_m	E_t (MPa)	S_y (MPa)	S_r (MPa)	All_r (%)
25	626	23.5	30.6	498
50	588	22.9	30.8	471
100	617	23.1	29.5	450
150	586	22.3	28.9	438
175	633	23.3	31.7	437
200	770	24.6	33.9	463

Tableau 3.19 - Propriétés en tension en fonction de la pression de moulage

On remarque pour les pressions inférieures à 200 MPa, les valeurs sont semblables à celles obtenues avec le UHMWPE vierge pour le deuxième cycle de chauffage. Par conséquent, la présence du sensibilisateur ne modifie pas la T_f et le degré de cristallinité. Tandis qu'à la pression de 200 MPa, la température de fusion et la cristallinité augmente à 144 $^{\circ}\text{C}$ et

Pression de moulage (MPa)	T_f ($^{\circ}\text{C}$)	H_f (J/g)	X_c (%)
150	135	146	53
200	144	157	57

Tableau 3.20 - Cristallinité et température de fusion du composite UHMWPE/FREQUON en fonction de la pression de moulage

INFLUENCE de la PRESSION MOULAGE SUR LES PROPRIETES EN TRACTION

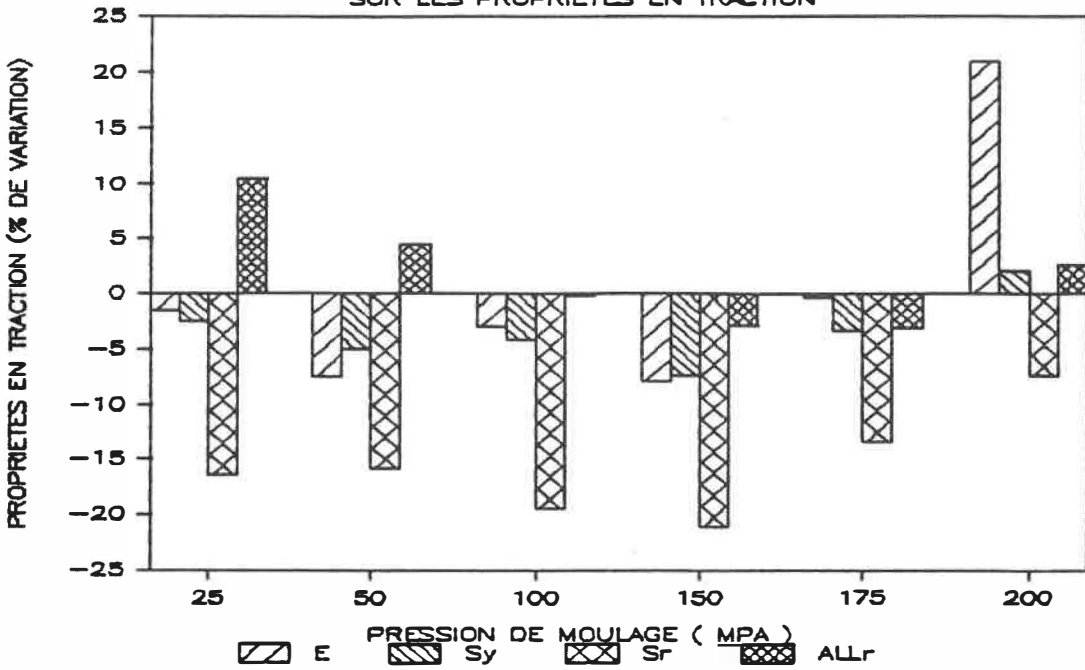


Figure 3.48 - Variation des propriétés en fonction de la pression de moulage

INFLUENCE de la PRESSION de MOULAGE SUR LA RELATION CONTRAINTE DEFORMATION

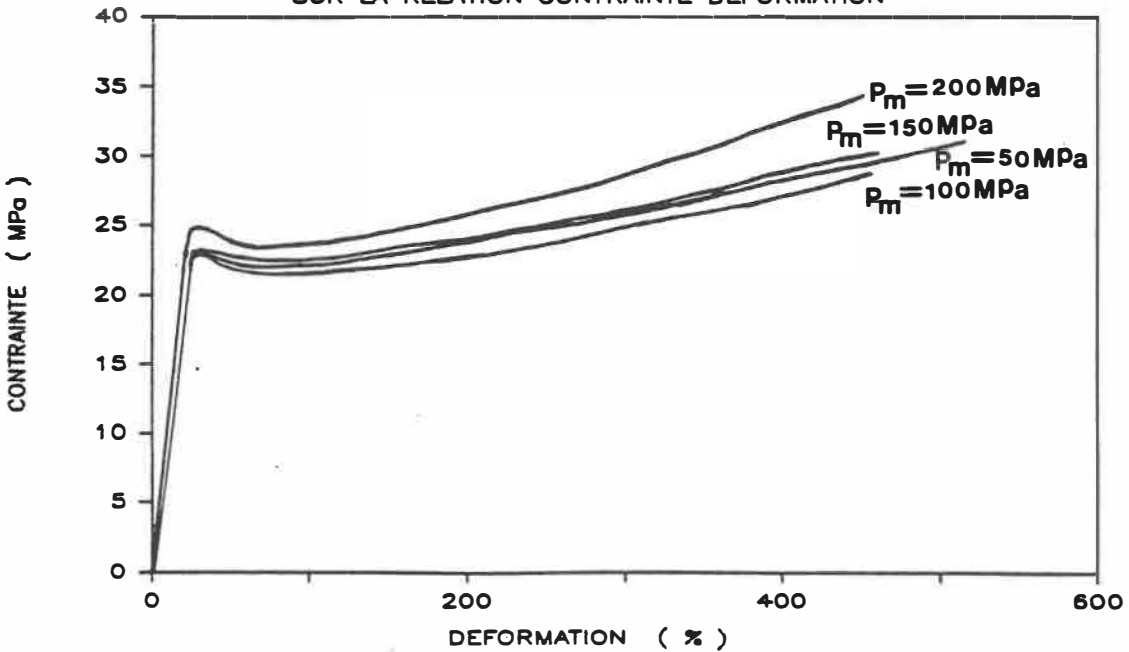


Figure 3.49 - Courbes contrainte-déformation en fonction de la pression de moulage

57% respectivement. Cependant, la forme du pic endothermique est différente, comme montré à la figure 3.50. En effet, au lieu d'avoir un seul pic bien défini, il y a deux autres pics plus petits se produisant à 132 °C et 136 °C.

Selon la littérature, l'augmentation de la rigidité des pièces fabriquées avec différents PE linéaires était associée à une cristallinité induite par la pression. Selon Kulkarni et al. [47], la pression minimale requise était d'environ 400 MPa avec un temps de maintien sous pression de 1 minute. Tandis que Ellwanger et al. [48], en utilisant du UHMWPE, ont observé une augmentation de la rigidité à partir de 300 MPa

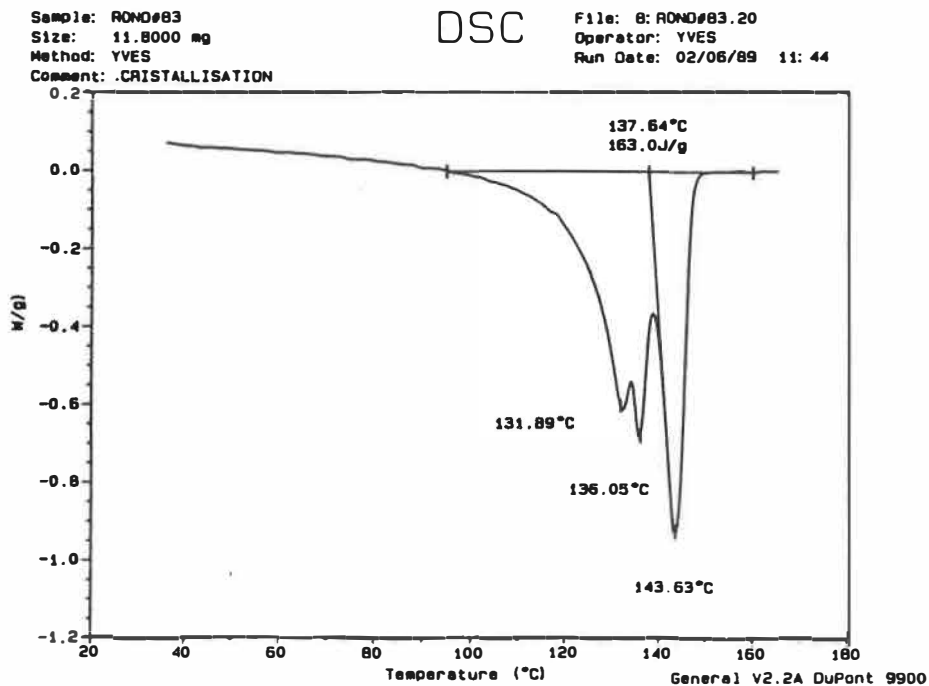


Figure 3.50 - Analyse thermique du composite UHMWPE/FREQUON moulé à une pression de 200 MPa

pour des pièces produites par moulage compression conventionnel. Les valeurs qu'ils ont obtenues pour la température de fusion et de la cristallinité se situaient entre 145 °C - 155 °C pour la température de fusion et de 80% - 90% pour le degré de cristallinité. Ces auteurs ont expliqué ces améliorations des propriétés à un changement des cristaux d'une structure lamellaire, à basse pression de moulage, à une structure en bande pour le polymère moulé à haute pression. Dans notre cas, la pression étant inférieure à celle qu'ils ont utilisé, cela pourrait expliquer la présence des deux types de cristaux dans la même pièce.

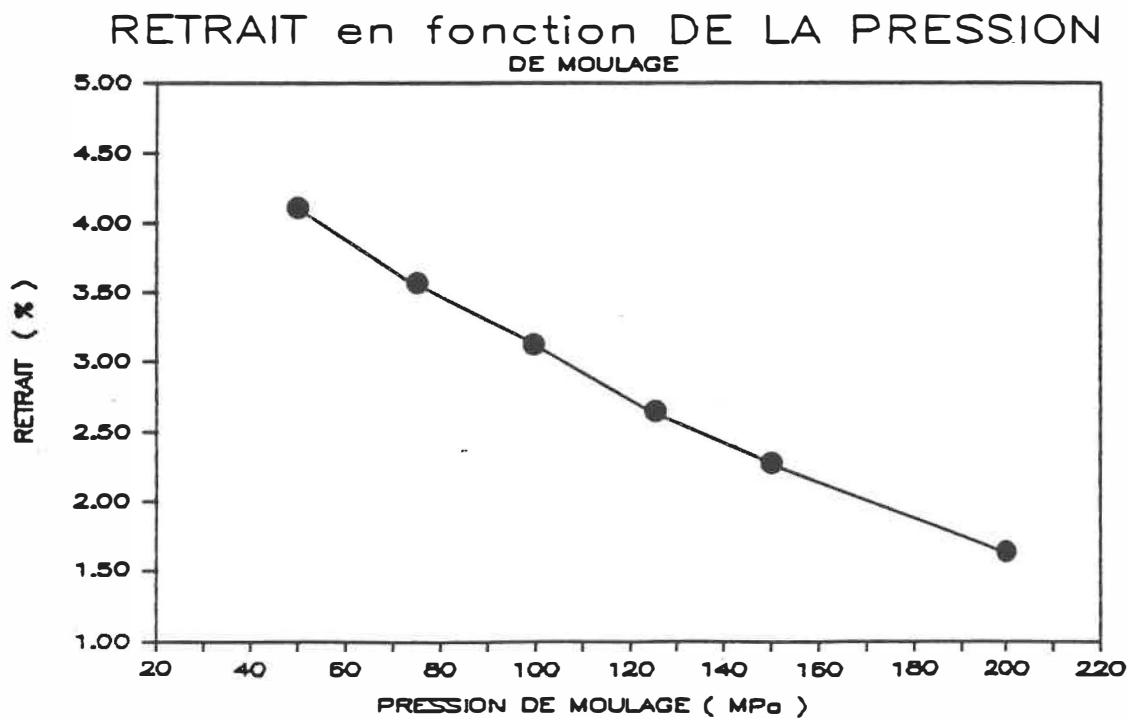


Figure 3.51 - Retrait en fonction de la pression de moulage

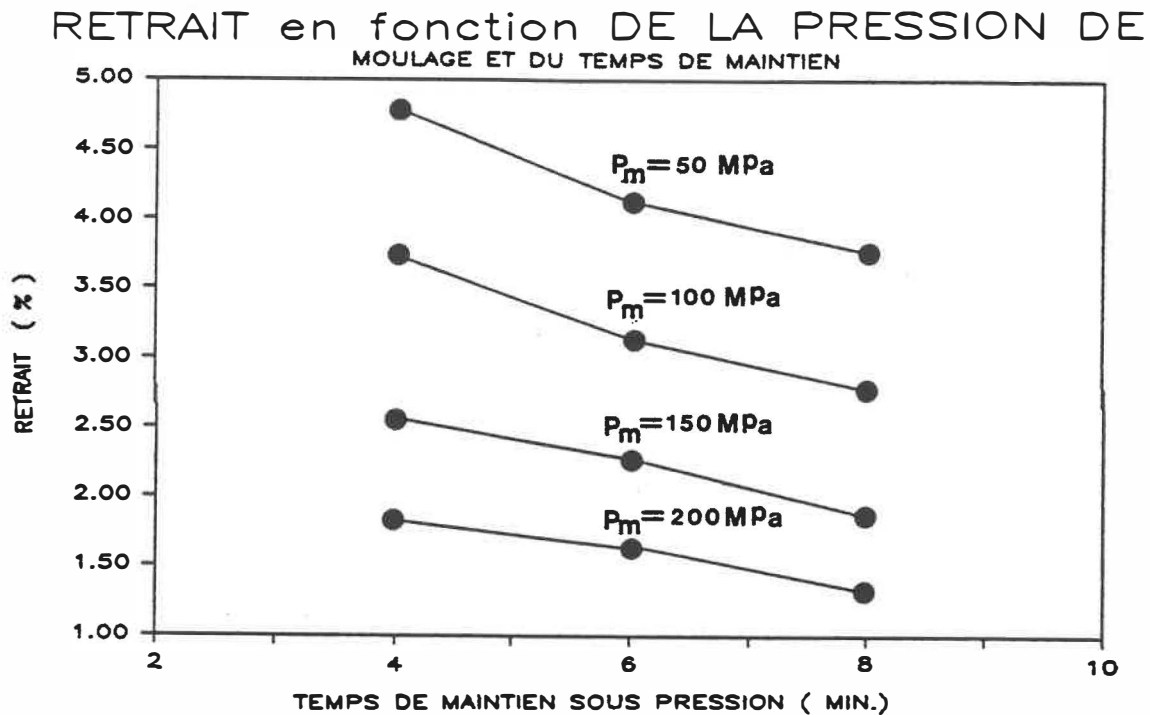


Figure 3.52 - Retrait en fonction de la pression de moulage et du temps de maintien sous pression

Le retrait des pièces moulées est très influencé par la pression comme illustré à la figure 3.51. Pour une pression de 50 MPa, le retrait est d'environ 4%, et il diminue à 1.6% pour une pression de 200 MPa. A la figure 3.52, le temps de maintien sous pression est ajouté comme deuxième paramètre. On remarque que la valeur du retrait est de seulement 1.17% pour une $P_m = 200$ MPa et un $t_m = 8$ min.

3.3.9 Influence de la concentration du sensibilisateur

Le dernier paramètre que nous avons expérimenté est la concentration du sensibilisateur dans le mélange. Son

influence sur les propriétés en tension est présenté au tableau 3.21 et à la figure 3.53. Pour les concentrations utilisées (2% à 4%), la rigidité et la contrainte à l'écoulement ne varient presque pas avec la concentration. On remarque que la contrainte à la rupture diminue progressivement avec l'augmentation de la concentration. Ainsi, pour ces concentrations, les résultats obtenus avec notre procédé se comparent favorablement avec ceux mesurés pour le polymère vierge mis en oeuvre par moulage conventionnel.

Nous avons refait cette même expérience, mais cette fois en fixant la pression de moulage à 200 MPa et en élargissant la gamme des concentrations jusqu'à 5 %. Les propriétés sont

Valeur des paramètres

T_p (°C)	: 185	t_m (min)	: 6
Conc. (% poids)	:	P_m (MPa)	: 100
V_c (mm/sec)	: 10	dT/dt (°C/sec)	: 0.90

Conc.	E_t (MPa)	S_y (MPa)	S_r (MPa)	All_r (%)
2	645	24.5	37.1	501
3	662	24.0	34.6	450
4	586	24.6	28.9	438

Tableau 3.21 - Propriétés en tension en fonction de la concentration du sensibilisateur pour une $P_m = 100$ MPa

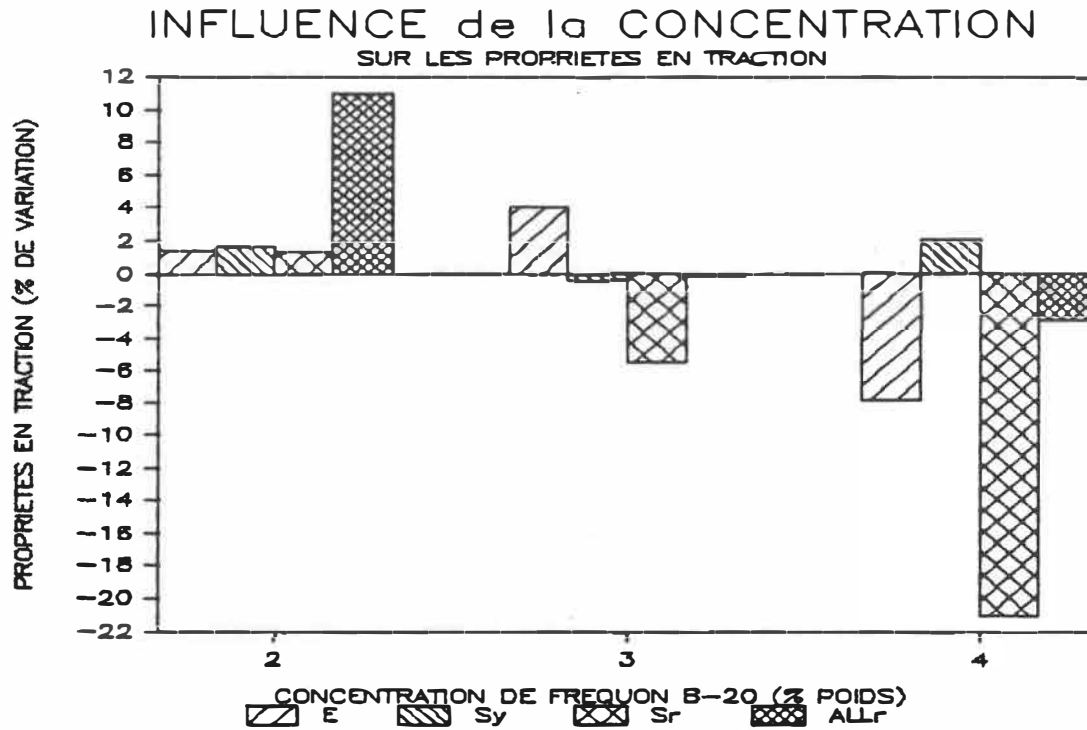


Figure 3.53 - Variation des propriétés en fonction de la concentration pour une pression 100 MPa

données au tableau 3.22 et à la figure 3.54. On observe que la rigidité est plus élevée dans une proportion de 16% à 28% tandis que l'augmentation de la contrainte à l'écoulement est peu significative (entre 0% et 8%). Les valeurs pour la température de fusion et du degré de cristallinité sont les mêmes que celles mesurées à la section précédente à la pression de 200 MPa. L'influence de la concentration se fait plus ressentir sur les propriétés à la rupture. On observe que plus la concentration est élevée, plus la rupture se produit rapidement. Nous nous attendions à rencontrer une valeur maximale pour la concentration. En effet, la présence du

sensibilisateur joue deux rôles opposés. L'augmentation de la concentration entraîne une plus grande uniformité de la température dans la pré-forme produisant ainsi une meilleure cohésion des particules. Mais, la présence trop élevée de sensibilisateur devrait diminuer la cohésion car sa présence à l'interface agit comme un obstacle. Si on considère que l'utilisation des concentrations inférieures à 2%, nous entraîne dans la zone d'instabilité pour la vitesse de chauffage (voir la section 3.2.5), alors la concentration optimale serait d'environ de 2%. La présence du sensibilisateur à l'interface des particules de polymère est très bien montrée à la figure 3.55. Cette photo a été prise au microscope optique à partir d'une mince lamelle découpée dans la pièce contenant 4% de FREQUON. Puisque l'épaisseur de la lamelle est inférieure à la taille moyenne des particules

Valeur des paramètres

T_p (°C)	:	185	t_m (min)	:	6
Conc. (% poids):			P_m (MPa)	:	200
V_c (mm/sec)	:	10	dT/dt (°C/sec)	:	0.90

Conc.	E_t (MPa)	S_v (MPa)	S_r (MPa)	All, (%)
2	801	25.9	41.8	556
3	813	26.0	36.5	457
4	770	24.6	33.9	463
5	736	24.1	31.4	360

Tableau 3.22 - Propriétés en tension en fonction de la concentration du sensibilisateur pour une $P_m = 200$ MPa

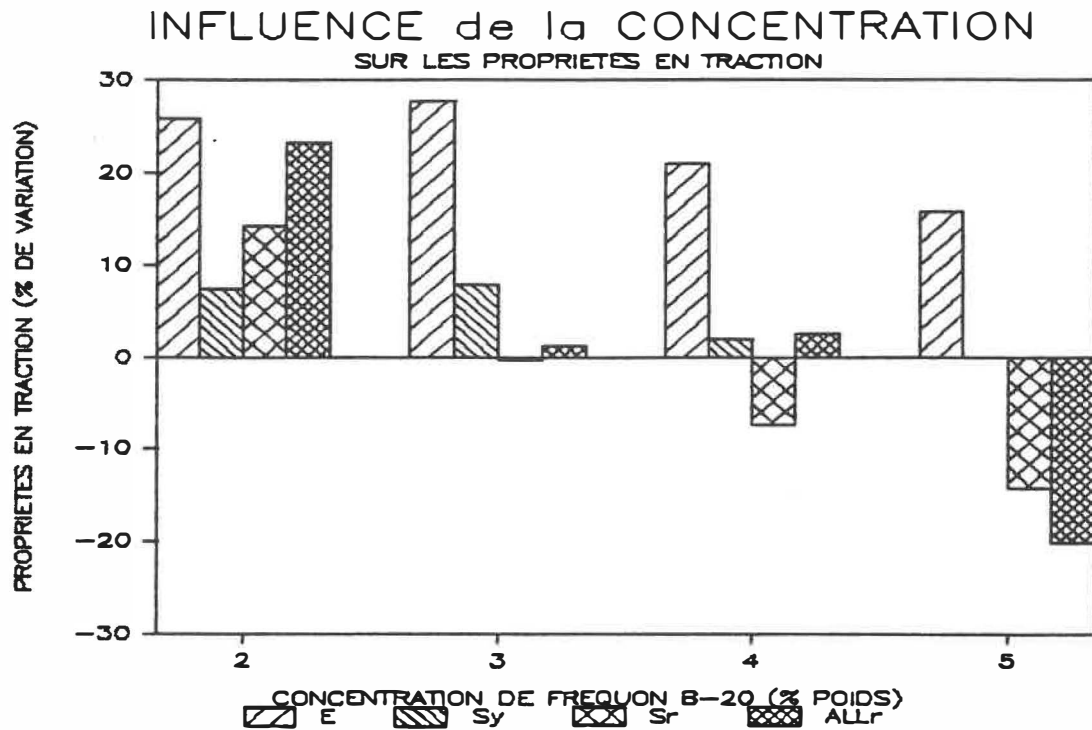


Figure 3.54 - Variation des propriétés en fonction de la concentration pour une pression de moulage de 200 MPa

de polymère, les deux parties, de part et d'autres, de la particule sont enlevées. Ce qui permet à la lumière de traverser le polymère tandis qu'à l'interface la présence du sensibilisateur empêche la transmission de la lumière. Par conséquent, cela confirme que les variations des propriétés se font surtout ressentir à la rupture et dépendent de l'efficacité de la cohésion.

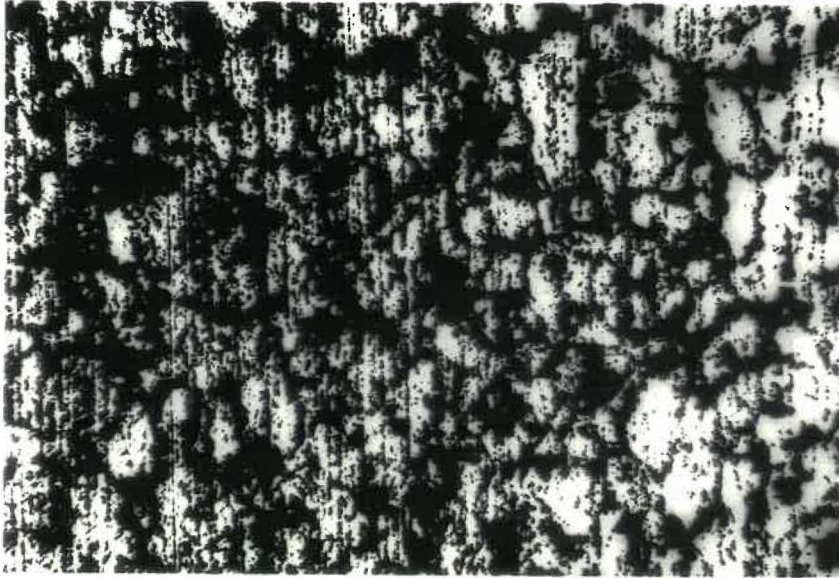


Figure 3.55 - Présence du sensibilisateur à l'interface des particules du polymère produit avec le procédé expérimental

Un autre aspect surprenant est que nous obtenons des propriétés à la rupture passablement supérieures pour le mélange contenant 2% de sensibilisateur à comparer au polymère vierge. La raison peut être expliquée en regardant les facies de rupture des éprouvettes en tension. La figure 3.56 montre la rupture pour le polymère vierge produit par moulage compression conventionnel. Deux zones de rupture sont clairement définies, la première (zone ductile) présente la première étape de la rupture. Elle débute dans un coin de l'échantillon et se propage d'une manière circulaire. Sa surface est formée de rouleaux de matière qui sont inter-reliés entre eux par des fibrilles. Puis à la fin de cette zone, la

rupture se propage brusquement montrant une surface beaucoup plus lisse (zone fragile). La figure 3.57 montre le facies de rupture du polymère produit avec le procédé expérimental contenant 2% de FREQUON. La surface montre une morphologie complètement différente. Cette fois, la surface est composée, sur toute la section, de larges fibrilles de matières orientées dans la direction de l'étirement. Cette morphologie différente serait donc responsable de l'élongation plus élevée à la rupture même si la rigidité est plus grande que pour le procédé conventionnel avec le polymère vierge.

Nous avons également mesuré, pour ces pièces moulées à 200 MPa, la rigidité en flexion. Les résultats sont présentés au tableau 3.23. Nous observons que le module en flexion est d'environ 30% à 35% plus élevé que pour le matériau de référence (UHMWPE vierge). Cette augmentation de la rigidité est semblable à celle que nous avons mesuré en tension.

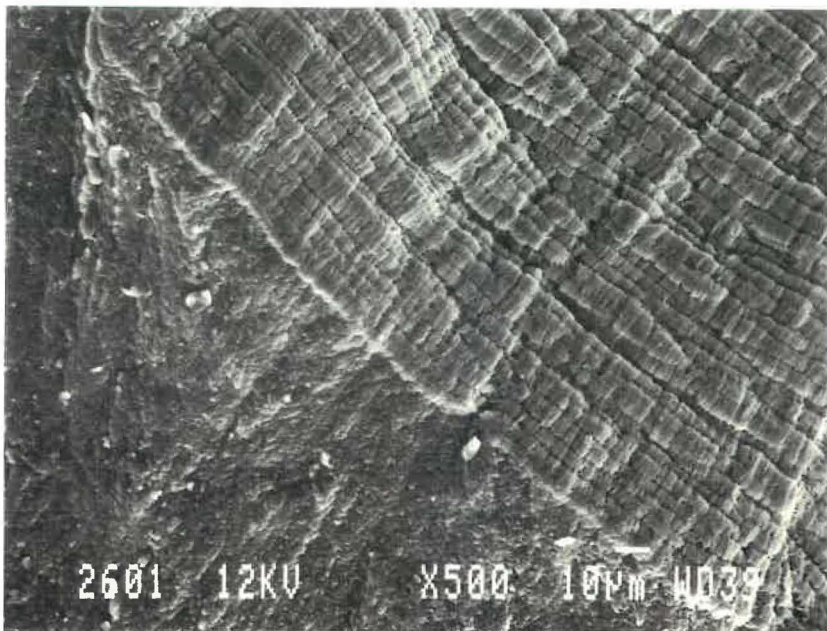
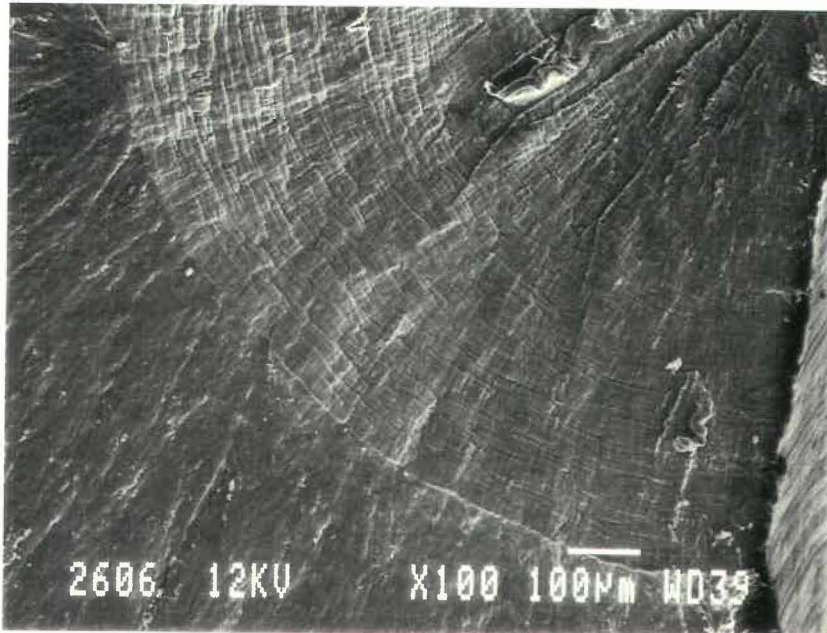


Figure 3.56 - Morphologie de la surface de rupture en tension pour le UHMWPE vierge produit avec le procédé conventionnel

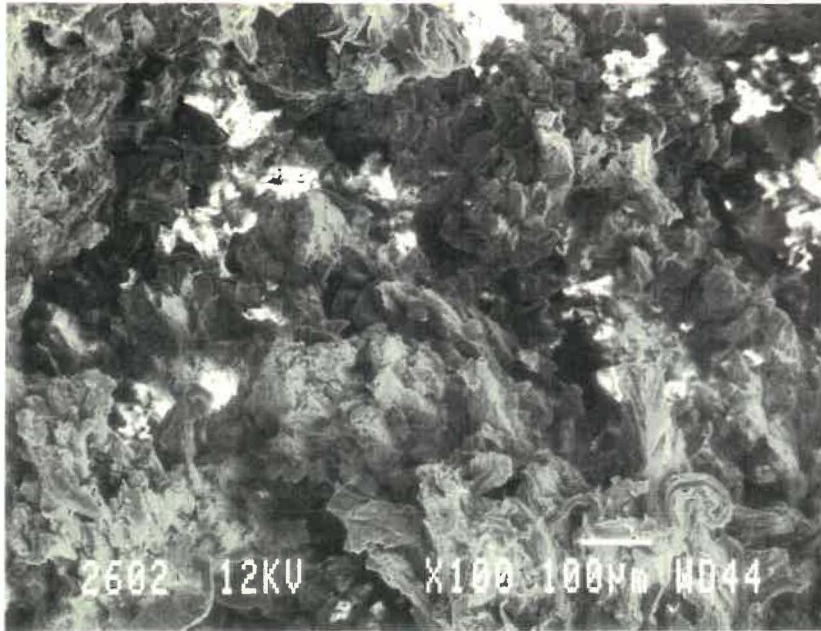


Figure 3.57 - Morphologie de la surface de rupture en tension pour le composite UHMWPE/FREQUON produit avec le procédé expérimental

Conventionnel	Procédé		
	Expérimental		
UHMWPE (référence)	UHMWPE/FREQUON		
886	2%	3%	4%
	1150	1179	1188

Tableau 3.23 - Propriétés en flexion du UHMWPE et du composite UHMWPE/FREQUON en fonction du procédé de mise en oeuvre

3.4 Propriétés des pièces en surface par rapport à celles au centre

Lors de la fabrication des disques avec le procédé expérimental, la température de surface de la pré-forme chute très rapidement pendant son transfert à la cavité du moule. Il s'écoule en moyenne un temps de 30 secondes avant la fermeture complète du moule. Pendant ce laps de temps, la température de la surface baisse, par exemple, à 150 °C pour une température initiale de 185 °C, tandis que la température interne de la pré-forme reste constante.

Comme l'histoire thermique est différente au centre et à la surface de la pièce moulée, nous avons vérifié les propriétés en tension à ces deux endroits. Les échantillons ont été découpés dans la pièce comme spécifié à la figure 2.14, position B. Les propriétés ont été évaluées en fonction de la pression de moulage et de la concentration de sensibilisateur.

Le tableau 3.24 présente les valeurs des propriétés de surface tandis que la figure 3.58 montre le pourcentage de variation des propriétés de surface par rapport à celles mesurées au centre en fonction de la pression de moulage. On remarque que la rigidité et la contrainte à l'écoulement sont stables, mais elles sont légèrement plus faibles que celles au centre. Les propriétés à la rupture chutent toutes de la même

Valeur des paramètres

T_p ($^{\circ}\text{C}$)	: 185	t_m (min)	: 6
Conc. (% poids)	: 4	P_m (MPa)	: :
V_c (mm/sec)	: 10	dT/dt ($^{\circ}\text{C}/\text{sec}$)	: 0.90

P_m	E_i (MPa)	S_y (MPa)	S_r (MPa)	All _r (%)
100	550	23.2	23.8	120
150	593	22.5	23.4	110
200	619	23.7	26.1	157

Tableau 3.24 - Propriétés de la surface des pièces moulées en fonction de la pression

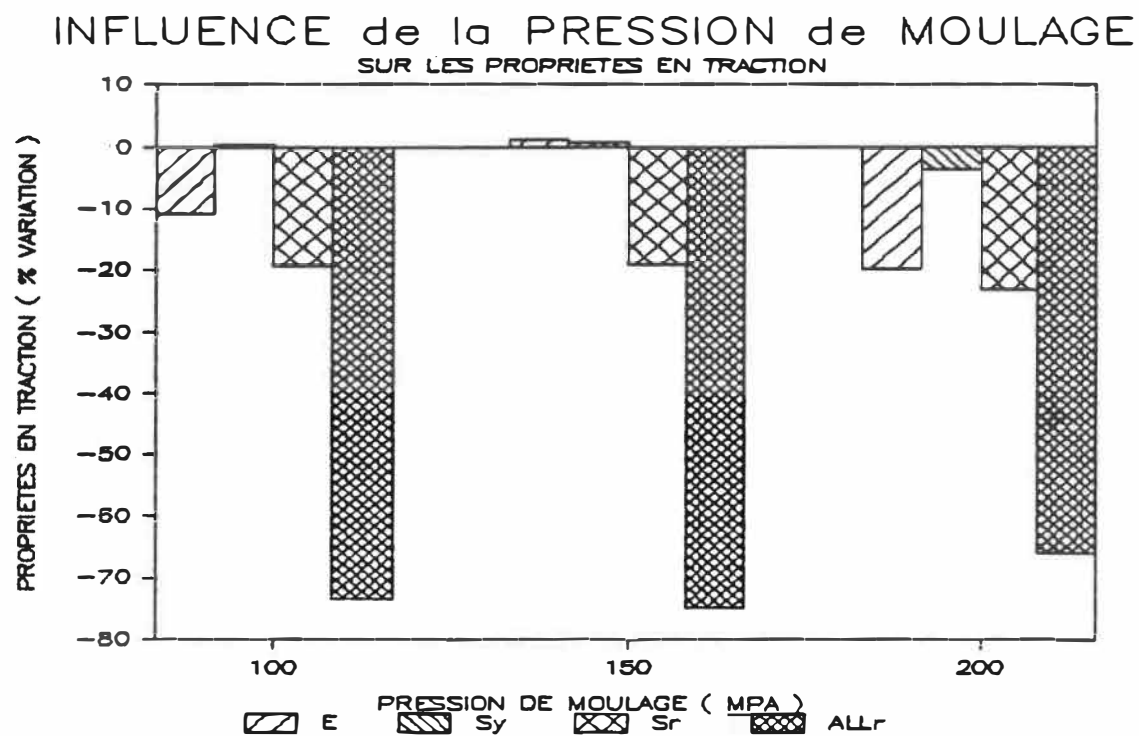


Figure 3.58 - Variation des propriétés en tension de la surface par rapport à celles au centre en fonction de la pression de moulage

Valeur des paramètres

T_p (°C) : 185 t_m (min) : 6
 Conc. (% poids) : P_m (MPa) : 100
 V_c (mm/sec) : 10 dT/dt (°C/sec) : 0.90

Conc.	E_t (MPa)	S_y (MPa)	S_r (MPa)	All, (%)
2	679	24.1	34.9	435
3	648	24.8	30.7	319
4	619	23.7	26.1	157

Tableau 3.25 - Propriétés de la surface des pièces moulées en fonction de la concentration du sensibilisateur

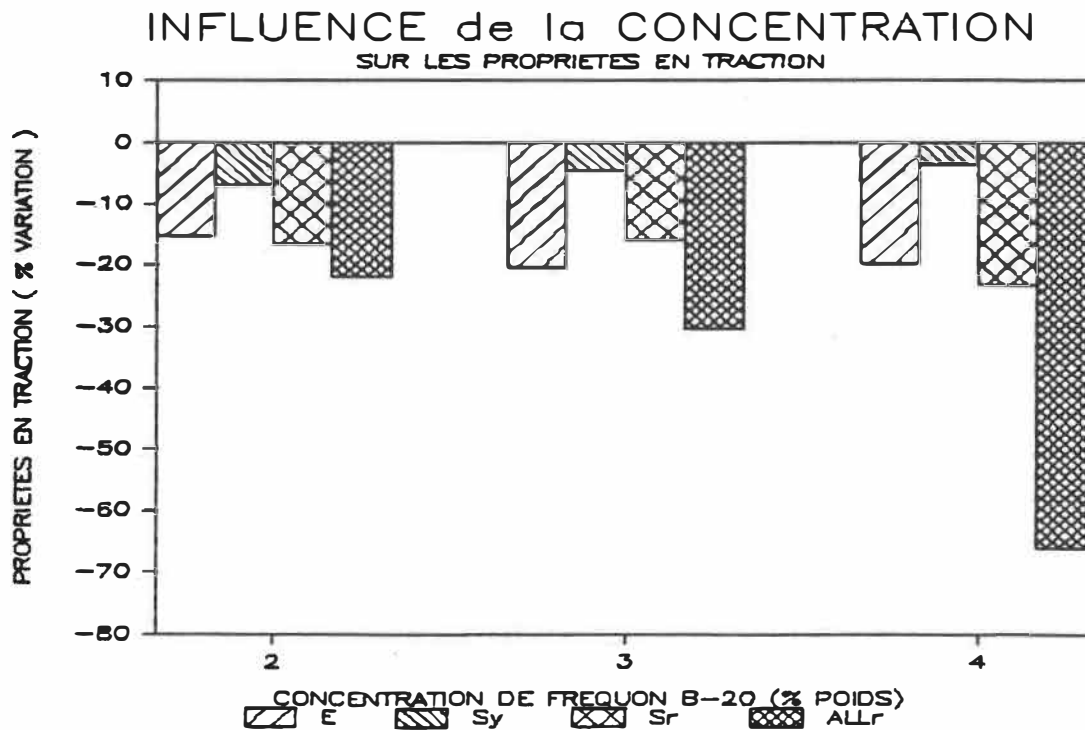


Figure 3.59 - Variation des propriétés en tension de la surface par rapport à celles au centre en fonction de la concentration de FREQUON

proportion pour les trois pressions de moulage. Concernant la concentration du sensibilisateur dans le mélange, les résultats sont donnés au tableau 3.25 et à la figure 3.59. Le module baisse de 15% à 20% mais la contrainte à l'écoulement ne change presque pas (entre 3% et 7%). La contrainte et l'allongement à la rupture chutent progressivement avec l'augmentation de la concentration. Cependant, il est à remarquer que toutes les propriétés en tension au centre et à la surface des pièces contenant 2% de sensibilisateur sont comparables et même supérieures à celles obtenues du polymère vierge.

3.5 Comparaison avec le moulage compression classique

Afin de mieux connaître l'influence du sensibilisateur dans le mélange UHMWPE/FREQUON, nous avons produit des pièces avec les procédés conventionnel et expérimental. L'évolution des deux principaux paramètres, soit la pression de moulage et la température de chauffage, est montrée à la figure 3.60 et 3.61 en fonction du temps.

Pour le procédé conventionnel, la poudre est déposée dans le moule puis elle est comprimée à une pression de 10 MPa pendant tout le cycle. Le moule est chauffé pendant environ 1 heure à 200 °C et ensuite le chauffage est coupé. La pièce est retirée de la presse lorsque la température du disque est revenue à la température ambiante. Dans ce procédé, le temps

complet d'occupation de la presse est assez long.

Le cycle du procédé expérimental, avec tous les paramètres aux valeurs de référence (tableau 3.13), est le suivant: le mélange UHMWPE-FREQUON est déposé dans le contenant de téflon puis il est chauffé au four RF pendant 180 secondes où sa température atteint 185 °C. A la fin du chauffage, la préforme est retirée du contenant et elle est déposée dans la cavité du moule. Le moule est ensuite fermé et la pression est augmentée rapidement jusqu'à 100 MPa et elle est maintenue constante pendant 6 min. Par conséquent, le temps d'occupation de la presse est très court à comparer au procédé conventionnel (moins de 10 minutes au lieu de 90 minutes).

Pour le procédé expérimental, le cycle peut être encore réduit en utilisant une vitesse de chauffage plus élevée et en diminuant le temps de maintien sous pression.

Le tableau 3.26 présente les résultats des propriétés pour les mélanges UHMWPE/FREQUON avec les deux procédés de fabrication. Nous remarquons que la contrainte à la rupture chute avec l'augmentation de la concentration mais, elle diminue plus fortement avec le procédé expérimental.

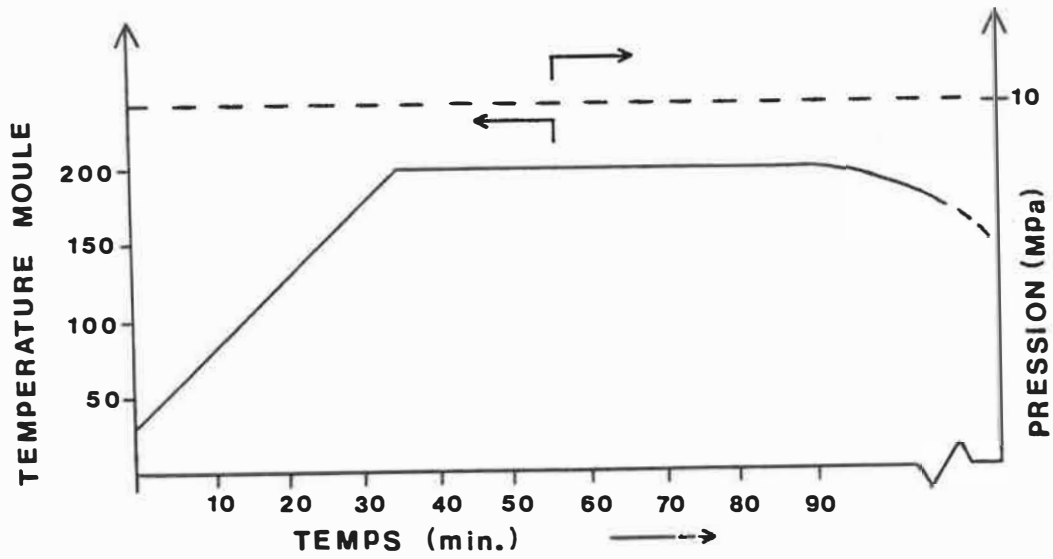


Figure 3.60 - Cycle pour le procédé conventionnel

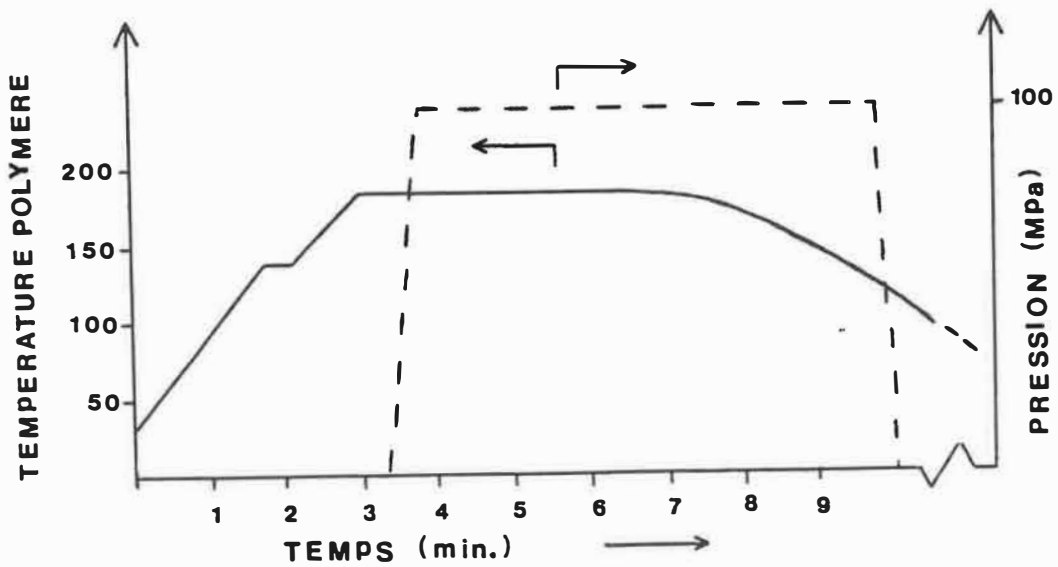


Figure 3.61 - Cycle pour le procédé expérimental

Le tableau 3.27 montre la même comparaison mais avec tous les paramètres aux valeurs de références sauf la pression de moulage qui est à 200 MPa. On observe également ici que la contrainte à la rupture chute plus fortement avec l'augmentation de la concentration pour le procédé expérimental. Mais cette fois, l'allongement à la rupture pour ces trois concentrations est supérieur à 450%. La différence principale se trouve au niveau de l'augmentation de la rigidité (hausse de près de 30%).

En résumé, la présence du sensibilisateur dans le composite affecte un peu plus les propriétés à la rupture des pièces produites avec le procédé expérimental. Mais les propriétés mécaniques des pièces contenant 2% à 4% de FREQUON se compare favorablement avec celles du polymère vierge.

Propriétés du UHMWPE selon le procédé utilisé								
CONVENTIONNEL (cycle long)					EXPERIMENTAL ¹ (cycle court)			
référence (feuilles)		disques						
Concentration de FREQUON								
Prop.	0%	2%	3%	4%	2%	3%	4%	
E MPa	636	595	643	655	645	662	586	
σ_y MPa	24.1	22.7	23.4	23.1	24.5	24.0	24.6	
σ_r MPa	36.6	36.2	35.1	32.5	37.1	34.6	28.9	
Allr %	450	508	473	413	501	450	438	
Tf 0C	135	135	135	135	135	135	135	
Xc %	49	50	51	50	45	45	43	
Re %	---	1.2	1.2	1.2	3.1	3.1	3.1	

1 : tous les paramètres sont à leurs valeurs de références
(tableau 3.13)

Tableau 3.26 - Comparaison des propriétés en fonction du procédé
utilisé ($P_M = 100$ MPa pour le procédé expérim.)

Propriétés du UHMWPE selon le procédé utilisé									
CONVENTIONNEL (cycle long)					EXPÉRIMENTAL ² (cycle court)				
référence (feuilles)	disques								
Concentration de FREQUON									
Prop.	0%		2%	3%	4%		2%	3%	4%
E MPa	636		595	643	655		801	813	770
σ_y MPa	24.1		22.7	23.4	23.1		25.9	26.0	24.6
σ_r MPa	36.6		36.2	35.1	32.5		41.8	36.5	33.9
Allr %	450		508	473	413		556	457	463
Tf C	135		135	135	135		144	144	144
Xc %	49		50	51	50		59	57	57
Re %	---		1.2	1.2	1.2		1.5	1.5	1.5

2 : tous les paramètres sont à leurs valeurs de référence sauf la pression de moulage qui est à 200 MPa

Tableau 3.27 - Comparaison des propriétés en fonction du procédé utilisé ($P_M = 200$ MPa pour le procédé expérim.)

CONCLUSION

Ce mémoire avait pour but d'étudier la mise en oeuvre des mélanges UHMWPE/FREQUON par chauffage diélectrique et moulage compression. Ce procédé expérimental comprend trois étapes: brassage du polymère et du sensibilisateur, chauffage diélectrique de ce mélange et moulage par compression de la pré-forme. Le sensibilisateur diélectrique utilisé est un aluminosilicate de sodium commercialisé sous le nom de FREQUON.

La technique de plastification utilisée dans les procédés de moulage par injection et d'extrusion est inadéquate pour le UHMWPE car sa viscosité est très élevée. Le chauffage diélectriques de ces mélanges s'est révélé être une technique de plastification efficace. Pour les paramètres du chauffage la concentration du FREQUON est le paramètre le plus important. En effet, l'augmentation de la concentration diminue les propriétés à la rupture car les particules de FREQUON se regroupent à l'interface des particules de polymères. Pour les paramètres de chauffage, la gamme des conditions optimales est:

Concentration de FREQUON	$2\% < \text{conc.} < 4\%$
Température de chauffage	$175^{\circ}\text{C} < T_p < 200^{\circ}\text{C}$
Vitesse de chauffage	$dT/dt > 1.2^{\circ}\text{C}/\text{sec.}$

Avec ces conditions, les propriétés en tension et flexion des pièces moulées avec le procédé expérimental sont équivalentes à celles du polymère vierge transformé par moulage compression conventionnel. Concernant, les paramètres de moulage, ils n'affectent pas significativement les propriétés mécaniques. Ces paramètres sont: les pressions entre 25 MPa et 175 MPa, les temps de maintien sous pression supérieur à une (1) minute et la température du moule à 120 °C. Cependant, leurs influences est importante pour le retrait, la planéité et l'état de surface des pièces.

Le choix de FREQUON comme sensibilisateur diélectrique rencontre aussi les caractéristiques suivantes:

- Avec la technique de brassage à sec employée la dispersion du sensibilisateur était excellente;
- la stabilité de ce produit inorganique permet le stockage à long terme;
- et la coloration des pièces est possible en additionnant des pigments lors du brassage du mélange.

Un des principaux avantages du procédé expérimental est la réduction du cycle de transformation du UHMWPE. Cette différence est due à l'élévation rapide de la température du mélange en utilisant le chauffage diélectrique. De plus, le chauffage en profondeur de masse importante est possible.

Ce travail offre des perspectives intéressantes dont l'une consisterait à adapter le chauffage diélectrique à une extrudeuse à piston. L'avantage de ce procédé, fonctionnant en continue, serait l'augmentation de la production et la réduction de la dimension de l'extrudeuse.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. GAUVIN R., NQUYEN Q.X., CHALIFOUX J.P., " Investigation of Radio Frequency Heating Process for UHMWPE", SPE ANTEC PAPERS, p. 579-581, 1987
2. AKIEL C. and BOSISIO R.G., " Assistance de l'énergie micro-ondes dans le chauffage et séchage de procédés industriels et domestiques", E.P.M., 1985
3. NQUEN Q.X., "La mise en oeuvre d'un PE à très haut poids moléculaire par forgeage et par moulage compression avec chauffage hyperfréquence", Thèse de doctorat, E.P.M., Mai 1987
4. OEULLET C., " Influence des charges sur la mise en oeuvre et les propriétés du UHMWPE chauffé par radio fréquences", Msca, E.P.M., 1988
5. MILLER B., "New Twist in Plastics Processing Melting with Radio Waves", Plastics Words, march 1981
6. ASTM D 1248-78, Part 36, American Society for Testing Materials, Philadelphia, Pa., p. 90, 1979
7. TROTIGNON J.P., PIPERAUD M., VERDU J., DOBRACZYNSKI A., "Précis de matières plastiques", Troisième Ed. AFNOR-NATHAN, 1985
8. PASCHKE E., Encyclopedia of Chemical Technology, Third Edition, Vol. 16, p. 433-452, 1978
9. SHAW M.T., "Melt Characterization of UHMWPE Using Squeeze Flow", Polym. Eng. and Sci., Vol. 17, p. 266-268, 1977
10. BIRNKRAUT H.W., BRAUN G., FALBE J., "UHMWPE-Processing and Properties", American Chemical Society, Atlanta, march 1981
11. BAUMGAERTNER E.R., U.S. Patent 3, 847, 888, 1974
12. MAEDA T. and MATSOUKA S., J. Fac. Eng. Univ. Tokyo, 33b, p. 191, 1975
13. BIGG D.M., SPE ANTEC PAPERS, p. 472, may 1975
14. JAYARAMAN G.S., WALLACE J.F., GEILK P.H., BAER E., "Cold Compaction Moldind and Sintering of Polystyrene", Polym. Eng. Sci., Vol. 16, p. 529-536, 1976

15. HALLDIN G.W. and KAMEL I.L., " Powder Processing of UHMWPE 1. Powder Characterization and Compaction", Polym. Eng. and Sci., 17, p. 21-26, january 1977
16. CRAWFORD R.J., " Effect of Compaction Rate During the Cold Forming of Polymeric Powders", Polym.Eng. and Sci., Vol. 22, p. 300-306, 1982
17. KUCZYNSKI G.C., NEUVILLE B., TONER H.P., "Study of Sintering of Poly(methyl Methacrylate)".
18. HALLDIN G.W. and KAMEL I.L., "Powder Processing of UHMWPE 2. Sintering", Proceeding, 35th SPE ANTEC, may 1977
19. TRUSS R.W., HAN K.S., WALLACE J.F. and GEIL P.H., " Cold Compaction Molding and Sintering of UHMWPE", Polym. Eng. and Sci., 20, p. 747-755, july 1980
20. TRUSS R.W., HAN K.S., WALLACE J.F. and GEIL P.H., "Powder Compaction, Sintering, and Rolling of UHMWPE", J. Macromol. Sci.-Phys., b19(3), p. 313-349, 1981
21. SIEGMANN A., RAITER I., NARKIS M., "Effect of Powder Particle Morphology on the Sintering Behavior of Polymers", Jour. of Mat. Sci., Vol. 21, p. 1180-1186, 1986
22. KRISHNAMURTHY V. and KAMEL I.L., " Powder Processing of Iron Filled Ultra High Molecular Weight Polyethylene", SPE ANTEC PAPERS, p. 514-517, 1987
23. HALLDIN G.W., "Powder Preform Forging of UHMWPE", SPE ANTEC PAPERS, 1978
24. BRADLEY N.L., CLEEREMAN K.J., WESSLING R.A., U.S. PATENT 4, 323, 531, april 1982
25. CLEEREMAN K.J., RASPOR O.C. and BURMESTER A.F., U.S. PATENT 4, 510, 108, april 1985
26. ZACHARIADES A.E., WATTS M.P.C. and PORTER R.S., " Solid State Extrusion of UHMWPE, Processing and Properties", Polym. Eng. and Sci., 20, p. 555-561, may 1980
27. "UHMWPE is breaking through the mass-production barrier", Moder Plastics, p. 42-43, july 1982
28. Dielectric Materials and Applications, Ed. A.R. Von Hippel, Vol. 2, p 371, 1952
29. DUBOIS J.C., "3 - Polymères diélectriques: Applications aux condensateurs", RGE, p. 364-367, mai 1983

30. HASTED J.B., "The Dielectric Properties of Water", Progress in Dielectrics, Gen. Ed. J.B. Birks, Vol 3, p. 101-150, 1961
31. CURTIS A.J., "Dielectric Properties of Polymeric Systems", Progress in Dielectrics, Gen. Ed. J.B. Birks, Vol. 2, p. 29-76, 1960
32. MACKNIGHT W.J., "Dielectrics Properties of Polyethylene with Polar Substituents", Electrical Properties of Polymers, Ed. Technomic Publishing Co., P85-101, 1972
33. DE LOOR G.P., "Dielectric Properties of Heterogeneous Mixtures Containing Water", The Journal of Microwave Power, p. 67-73, 1968
34. ERWIN L. and SUH N.P., "A Method of the Rapid Processing of Thermoplastic Articles", Polym. Eng. and Sci., Vol. 16, p. 841-846, 1976
35. KAWAMOTO H., "AC Electrical Properties of Carbon-Plastic Composites", Carbon Black-Polymer Composites-The Physics of Electrically Conducting Composites, Ed. E.K. SICHEL, p. 135-162, 1982
36. MEDALIA A.I., "Electrical Conduction in Black Composites", Rubber Chemistry and Technology, Vol. 59, p. 432-454, 1986
37. YACUBOWICZ J. and NARKIS, "Dielectric Behavior of Carbon Black Filled Polymer Composites", Polym. Eng. and Sci., Vol. 26, p. 1568-1573, 1986
38. VAN BEEK L.K.H., "Dielectric Behavior of Heterogeneous Systems", Progress in Dielectrics, Gen. Ed. J.B. Birks, Vol 7, p. 69-114, 1967
39. THORSRUD A.K., U.S. PATENT 4,767,799, 09/1988
40. THORSRUD A.K., U.S. PATENT 4,234,636, 11/1980
41. THORSRUD A.K., U.S. PATENT 4,360,607, 11/1982
42. POUND J., "Radio Frequency Heating in the Timber Industry", Ed. E. & F. N. Spon Ltd, 1973
43. INKPEN S.L., MELCHER J.R., "Smoothing the Electromagnetic Heating Pattern in Polymers", Polym. Eng. Sci., Vol. 25, p. 289-294, 1985
44. MASCIA L., "The Role of Additives in Plastics", Ed. Edward A., 1974

45. HAUSNER H.H. and BEDDOW J.K., "Problems of Powder and Blending", Source book on Powder Metallurgy, American Society for Metals ASM, 1979
46. KE B., "Newer methods of Polymer Characterization, Ed. Interscience New York, 1964
47. KULKARNI K.M., BROUTMAN L.J., KALPAKJIAN S., EMERY D.B., "High Pressure Non-Isothermal Processing of Linear Polyethylenes", Polymer engineering and science, Vol. 16, January 1976
48. ELLWANGER R., EYERER P., SIEGMANN A., "Very High Pressure Molding Of Ultra High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE)", SPE ANTEC PAPERS, p.572-574, 1987
49. THURSRUD A.K., "Sensitizing Polymers for Dielectric Heating", Consultant to STRUKTOL COMPAGNY, STOW, OHIO
50. THURSRUD A.K., "Utilization of FREQUON Sensitizers for Dielectric Heating of Polyolefins", Consultant to STRUKTOL COMPAGNY, STOW, OHIO

ANNEXE

ANNEXE 1**Correction de la valeur de la température mesurée**

Nous avons présenté à la section 2.3.2, les raisons qui nous ont motivé à utiliser le pyromètre optique pour mesurer la température. Cependant, l'utilisation de cet appareil demande de connaître l'émissivité de la surface de mesure. Comme nous ne connaissions pas cette valeur, nous avons procédé de la manière suivante pour l'estimer. Premièrement, nous avons calibré le pyromètre en fonction de la température à l'aide d'une cavité absorbante (corps noir). Par la suite, une pré-forme constituée du mélange UHMWPE-FREQUON était déposée dans un four à convection. Après avoir laissé un temps suffisamment long (4 hres) pour s'assurer de l'uniformité de la température, nous avons mesuré la température de la surface de la pré-forme avec le pyromètre optique. Un écart de température inférieur de 10% par rapport à celle de l'enceinte a été enregistré et cet écart est le même peu importe la température de la surface mesurée. Par conséquent, la température mesurée doit être multipliée par un facteur de 1.1.

La coupe de la pré-forme au moyen d'un couteau influence également la valeur de la température mesurée à l'intérieur de la pré-forme. En effet, la coupe au couteau retarde la mesure

TEMPERATURE de la SURFACE en fonction
du TEMPS d'EXPOSITION dans l'AIR

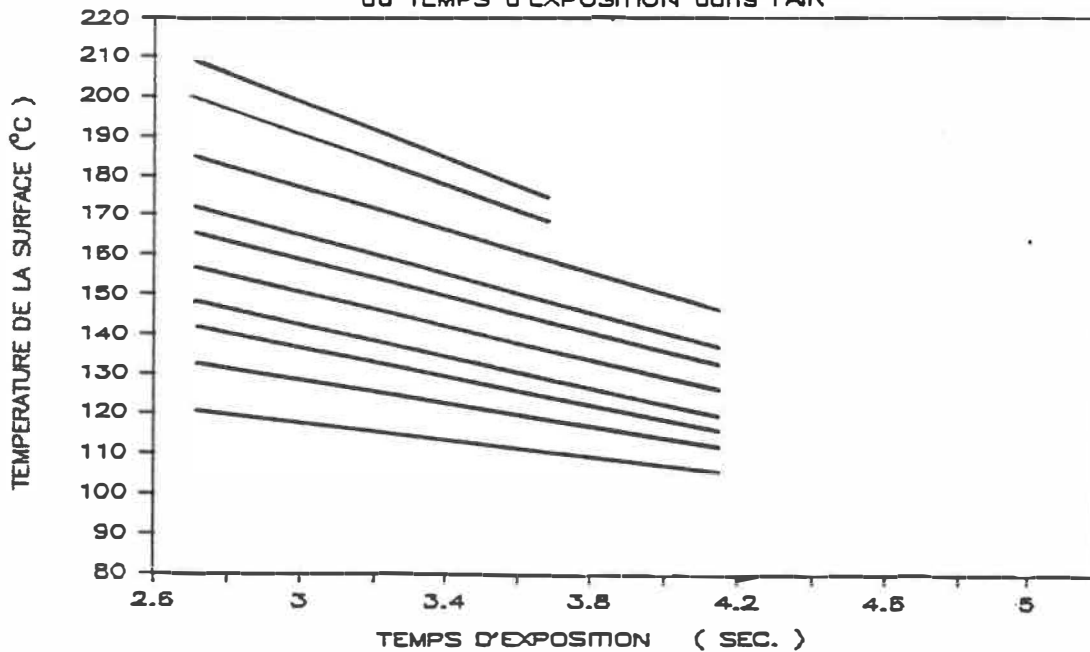


Figure A-1.2 - Evolution de la température de surface de la pré-forme en fonction du temps d'exposition à l'air ambiant

de la température car il faut déplacer la partie de la pré-forme se trouvant devant le champ de visé du pyromètre comme illustré à la figure A-1.1. De plus, le contact entre le couteau et le polymère peut entraîner un refroidissement de la surface de mesure.

Pour estimer cet effet, nous avons mesuré la température en brisant, en son centre, la pré-forme en flexion. Nous avons réalisé plusieurs essais pour une température fixe de 185 °C selon les deux méthodes de coupe. Lorsque la pré-forme est brisée en flexion, une augmentation de température de 8 °C est enregistrée par rapport à la coupe au couteau. Par la suite,

pour estimer la correction à apporter pour d'autres températures, nous avons procédé de la manière suivante. La figure A-1.1 montre l'évolution de la température au centre de la pré-forme en fonction du temps d'exposition dans l'air (le couteau a été utilisé pour couper la pré-forme). L'utilisation d'une échelle logarithmique pour le temps d'exposition permet d'obtenir une relation linéaire. Nous avons alors extrapolé de la courbe donnant une température initiale de $185\text{ }^{\circ}\text{C}$, le temps qu'il faudrait pour obtenir une température de $193\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($185\text{ }^{\circ}\text{C} + 8\text{ }^{\circ}\text{C}$). Cela a donné un temps de 4 sec. Donc pour toutes les autres températures, nous avons extrapolé l'augmentation de température correspondant à ce temps de 4 sec. à partir des courbes de la figure A-1.1. Le tableau

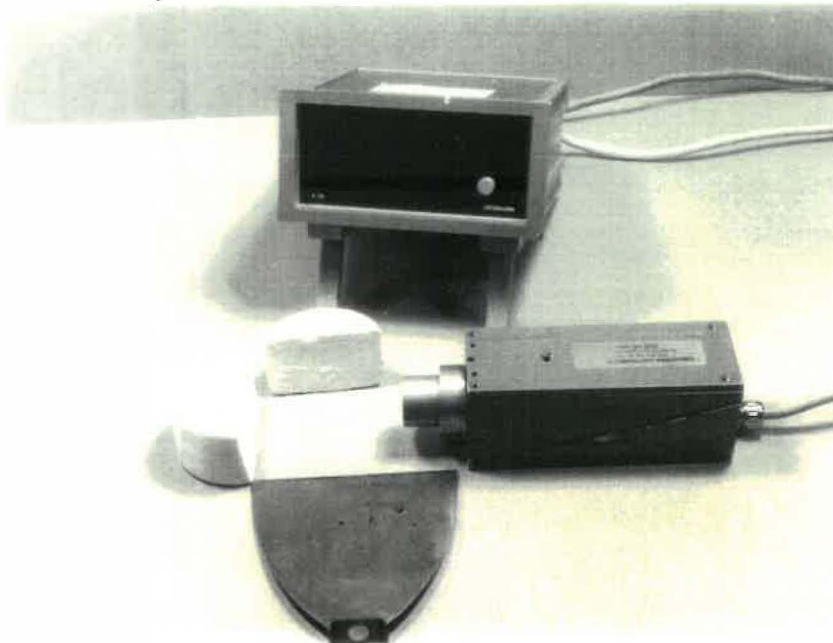


Figure A-1.1 - Pyromètre optique pour mesurer la température de la pré-forme

A-1.1 présente l'augmentation estimée de température à additionner à la température mesurée avec le pyromètre. Par exemple, la correction apportée pour estimer la température par rapport à celle mesurée est la suivante:

$$(T_{\text{mesurée}} + \text{Correction 1}) \times \text{Correction 2} = T_{\text{estimée}}$$

$$(162 \text{ °C} + 6 \text{ °C}) \times 1.1 = 185 \text{ °C}$$

Température mesurée	Augmentation estimée	Température mesurée	Augmentation estimée
120 - 129	+ 3	170 - 179	+ 7
130 - 139	+ 4	180 - 189	+ 8
140 - 149	+ 5	190 - 199	+ 9
150 - 159	+ 6	200 - 209	+ 10
160 - 169	+ 6	210 - 219	+ 11

Tableau A-1.1 Correction pour les températures mesurées

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL



3 9334 00290816 6

C
U
1
B