

Thèse

Approche des mécanismes de frittage du UHMWPE : étude du comportement mécanique à l'état solide et à l'état fondu

Présentée devant
L'institut national des sciences appliquées de Lyon

Pour obtenir
Le grade de docteur

École doctorale : École doctorale matériaux de Lyon

Par
Tiana Deplancke

Jury MM.

Examinatrice	C. BARRES	Maître de Conférences (INSA de Lyon)
Rapporteur	N. BILLON	Professeur (CEMEF-MINES ParisTech)
Président du jury	C. CRETON	Directeur de recherche (CNRS) (ESPCI ParisTech)
Directeur de thèse	O. LAME	Professeur (INSA de Lyon)
Examinatrice	V. MIRI	Maître de Conférences, (UMET, Lille1)
Rapporteur	G. REGNIER	Professeur (ENSAM, Arts et Métiers ParisTech)
Encadrant	F. ROUSSET	Maître de Conférences (INSA de Lyon)
Encadrant	R. SEGUELA	Directeur de recherche (CNRS) (INSA de Lyon)

Laboratoire de recherche : MATEIS, INSA de Lyon

INSA Direction de la Recherche - Écoles Doctorales - quinquennale 2011-2015

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNÉES DU RESPONSABLE
CHIMIE	CHIMIE DE LYON http://www.edchimie-lyon.fr Sec :Renée EL MELHEM Bat Blaise Pascal 3 ^e étage Insa : R. GOURDON	M. Jean Marc LANCELIN Université de Lyon – Collège Doctoral Bât ESCPE 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 13 95 directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	ÉLECTRONIQUE, ÉLECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE http://edeea.ec-lyon.fr Secrétariat : M.C. HAVGOUDOUKIAN eea@ec-lyon.fr	M. Gérard SCORLETTI École Centrale de Lyon 36 avenue Guy de Collongue 69134 ÉCULLY Tél : 04.72.18 60.97 Fax : 04 78 43 37 17 Gerard.scorletti@ec-lyon.fr
E2M2	ÉVOLUTION, ÉCOSYSTÈME, MICROBIOLOGIE, MODÉLISATION http://e2m2.universite-lyon.fr Insa : H. CHARLES	Mme Gudrun BORNETTE CNRS UMR 5023 LEHNA Université Claude Bernard Lyon 1 Bât Forel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 06.07.53.89.13 e2m2@univ-lyon1.fr
EDISS	INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTE http://www.ediss-lyon.fr Sec : Insa : M. LAGARDE	Mme Emmanuelle CANET-SOULAS INSERM U1060, CarMeN lab, Univ. Lyon 1 Bâtiment IMBL 11 avenue Jean Capelle INSA de Lyon 696621 Villeurbanne Tél : 04.72.68.49.09 Fax :04 72 68 49 16 Emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr
INFOMATHS	INFORMATIQUE ET MATHÉMATIQUES http://infomaths.univ-lyon1.fr Sec :Renée EL MELHEM Bat Blaise Pascal 3 ^e étage infomaths@univ-lyon1.fr	Mme Sylvie CALABRETTO LIRIS – INSA de Lyon Bat Blaise Pascal 7 avenue Jean Capelle 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 43. 80. 46 Fax 04 72 43 16 87 Sylvie.calabretto@insa-lyon.fr
Matériaux	MATÉRIAUX DE LYON http://ed34.universite-lyon.fr Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry Ed.materiaux@insa-lyon.fr	M. Jean-Yves BUFFIERE INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Saint Exupéry 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 83 18 Fax 04 72 43 85 28 Jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr
MEGA	MÉCANIQUE, ÉNERGÉTIQUE, GÉNIE CIVIL, ACOUSTIQUE http://mega.universite-lyon.fr Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry mega@insa-lyon.fr	M. Philippe BOISSE INSA de Lyon Laboratoire LAMCOS Bâtiment Jacquard 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél :04.72 .43.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 Philippe.boisse@insa-lyon.fr
ScSo	ScSo* http://recherche.univ-lyon2.fr/scso/ Sec : Viviane POLSINELLI Brigitte DUBOIS Insa : J.Y. TOUSSAINT	M. OBADIA Lionel Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.77.23.86 Fax : 04.37.28.04.48 Lionel.Obadia@univ-lyon2.fr

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

Approche des mécanismes de frittage du UHMWPE : étude du comportement mécanique à l'état solide et à l'état fondu

Résumé

Le polyéthylène à ultra haute masse molaire (UHMWPE) présente une viscosité si forte à l'état fondu que seuls des procédés de mise en forme de type frittage peuvent être employés. Ce procédé rarement utilisé pour les polymères reste peu étudié. En particulier les deux principaux mécanismes généralement mentionnés qui sont le réenchevêtrement et la cocrystallisation aux interfaces sont difficilement observables séparément. Le UHMWPE, grâce à sa très haute viscosité à l'état fondu et grâce à son plateau caoutchoutique extrêmement étendue en température, peut faire l'objet d'essais mécaniques à la fois à l'état semi-cristallin et à l'état fondu. Des poudres natives de UHMWPE de masses molaires comprises entre 0,6 et 10,5 Mg.mol⁻¹ sont utilisées comme matériau de départ pour leur mise en œuvre par frittage. La consolidation des interfaces par soudage des particules a été effectuée sous pression à différentes températures supérieures au point de fusion et pour différentes durées. Des expériences de traction effectuées soit à température ambiante soit au-dessus du point de fusion ont permis de distinguer le rôle de l'interdiffusion des chaînes au travers des interfaces de celle de la cocrystallisation dans les mécanismes de soudage de particules. Il s'est avéré qu'un soudage efficace se produit dans une échelle de temps très courte. La très faible influence de la durée de frittage par rapport à celle de la température de frittage a prouvé que l'interdiffusion des chaînes n'est pas régie par un mécanisme de reptation. L'explosion à la fusion des cristaux « hors-équilibre » de la poudre native est suggérée être le mécanisme principal permettant un réenchevêtrement dans un laps de temps beaucoup plus court que celui de la reptation. La cocrystallisation est un phénomène si efficace dans la consolidation de l'interface à l'état solide qu'elle masque significativement la cinétique de réenchevêtrement gouverné par la température, visible dans les tests mécaniques à l'état fondu.

Mots-Clés: UHMWPE, frittage, réenchevêtrement, cocrystallisation, diffusion macromoléculaire hors d'équilibre

Approach of sintering mechanisms of UHMWPE: study of the mechanical behavior in the solid state and in the melt state

Abstract

One of the main issues of ultra-high-molecular-weight polyethylene (UHMWPE) is to overcome its very high viscosity. Powder sintering is then often required instead of injection or extrusion. However, sintering mechanisms remain partially understood. Indeed, the two main mechanisms generally mentioned for interparticle welding, i.e. re-entanglement and cocrystallization, can hardly be observed separately. Fortunately, due to its very high molecular weight, UHMWPE exhibits an exceptionally broad rubbery plateau so that mechanical tensile tests can be easily performed both below and above the melting point. Four UHMWPE of molecular weight in the range of 0.6.10⁶ g.mol⁻¹ to 10.5.10⁶ g.mol⁻¹ have been processed by means of sintering of nascent powders. The interface consolidation or particle welding was carried out under pressure at various temperatures above the melting point and for various durations. Tensile drawing experiments performed either at room temperature or above the melting point enabled to discriminate the role of chain interdiffusion through the particle interface from that of cocrystallization in the mechanism of particle welding. It turned out that an efficient welding occurred within a very short time scale. The very weak influence of sintering time compared to that of sintering temperature gave evidence that chain interdiffusion was not governed by a reptation mechanism. The entropy-driven melting explosion of the "non-equilibrium" crystals in the nascent powder is suggested to be the main mechanism of the fast chain re-entanglement and subsequent particle welding within a time scale much shorter than the reptation time. Cocrystallization is so much efficient in the interface consolidation in the solid state that it significantly hides the temperature-governed kinetics of chain intertwining that can be clearly seen through the mechanical tests in the molten state.

Keywords: sintering, UHMWPE, cocrystallization, re-entanglement, non-equilibrium macromolecular diffusion

Remerciements

Voilà, ma thèse est finie depuis un peu plus de 2 mois et je suis retournée m'enterrer dans les sous-sols de MATEIS pour refaire, encore et toujours, du frittage. Je profite donc d'un instant d'attente pour écrire ces quelques lignes.

Je tiens en premier lieu à remercier mon Jury et en particulier son président, Mr Creton, d'avoir accepté de juger ma thèse.

Je remercie également mes deux rapporteurs, Gilles Regnier pour son enthousiasme et Noel Billon pour ses nombreuses remarques précises qui nous permettront de prendre du recul sur nos résultats lors des publications qu'il nous reste encore à écrire.

Un grand merci également à Valéri Miri et Claire Barres pour leur regard sur ce travail.

À présent mes directeurs de thèse, qui ont été au nombre de 4 avec chacun leurs spécialités et leur personnalité et avec lesquels ce travail a été possible.

Commençons par Olivier Lame, merci pour ton enthousiasme et ton positivisme à toute épreuve (sauf quand il s'agit de savoir si le papier va passer !!). Sans cela j'aurais certainement abandonné à de nombreuses reprises (en particulier lorsque, au bout d'un peu plus d'un an et demi, nous n'arrivions toujours pas à obtenir un échantillon fritté sans trou). C'est avec un grand plaisir que je continue à travailler avec toi.

Merci également à Gérard Vigier pour son expérience qu'il partage toujours avec plaisir et pour ses idées à toutes les étapes, qui ont fait de ce travail ce qu'il est aujourd'hui, ainsi que pour sa confiance même si je ne savais pas combien il y avait de réparateurs de piano à New York (question qu'il m'a posée lors de mon entretien de thèse).

Un très très grand merci à Roland Séguéla pour son expertise, sa disponibilité et son aide, de toutes les étapes de la biblio aux questions administratives en passant par l'écriture d'article et les entraînements aux présentations de confs...

Et enfin le dernier de l'équipe, François Rousset, merci pour ton aide concernant les questions plus théoriques sur les « tentatives » de compréhension de la reptation et pour ton apport de « statisticien ».

Bien sûr, je n'oublie pas tous les autres permanents de l'équipe qui sont toujours très disponibles, quels que soient nos questions ou problèmes, les deux Jean-Marc, Laurent (notre chef !), Jean-Yves...

Passons maintenant aux personnes de l'ombre, la première étape de ma thèse a été d'imaginer un montage à partir d'une machine de traction, qui permette le frittage des polymères, de préférence sous vide. Mais, une fois les idées mises sur papier il fallait encore usiner les pièces et comme j'ai mis plus d'un an et demi à avoir un système qui marche et que je n'avais jamais fait de conception de montage avant d'arriver à MATEIS je vous laisse imaginer le nombre d'aller-retour à l'atelier mécanique !!! Donc un grand merci à Elias et Fred pour leur aide et leur expertise sans lesquelles je n'écrirais sûrement pas ces lignes. Mais ce n'est pas fini (je pense que je suis allée embêter vraiment tout le labo pendant cette thèse !!!) merci à Florian pour les longues heures passées devant la Gleeble complètement désesparés jusqu'à ce qu'enfin ça marche !! et pour toutes les petites manip de dépannage que tu fais toujours avec le sourire.

Mais je ne me suis pas contentée d'embêter gens de mon labo puisque j'ai rencontré Philippe et Virginie (de l'INL, le labo d'en dessous) durant des pauses à refaire le monde pendant que les manip n'en finissent pas le soir et donc merci à tous les deux pour ces pauses et à Philippe pour ses dépannages techniques à n'importe quelle heure (sauf le matin)!

Pendant ma thèse j'ai également eu la chance de faire quelques heures d'enseignement au premier cycle de l'INSA et pour cela merci à Brice Gautier pour sa confiance et aux profs que j'ai eu la chance de seconder lors de ce que l'on appelle à l'INSA des TP-TD.

J'ai également pu co-encadrer quelques stagiaires sur quelques manip :

- Merci à Brice pour son travail de débroussaillage sur le montage de la Gleeble
- Merci à Marc, Clément, Mael et Aurélie pour leur travail sur le rhéomètre et pour vos essais de modélisation même si ce travail n'a pas pu apparaître dans ma thèse
- Et pour finir, merci à Jean-Baptiste, même si ton stage n'était pas en lien direct avec ma thèse tu m'as aidé à prendre du recul.

Et puis, que serait un laboratoire sans ses secrétaires et gestionnaires, et celles de MATEIS sont exceptionnelles pour leur gentillesse et leur disponibilité. En grand merci donc à Sandrine, Erika, Antonia...

Et puis une thèse ce n'est bien sûr pas que du travail, comme dit Chloé, ma thèse ça a été 40% de travail mais aussi 20% de pauses café, 10% de sorties...un peu de musique au passage...

Donc un grand merci à Chloé pour tout, les sorties, les pauses café, le soutien moral dans les moments difficiles (parce qu'il y en a toujours !) et ton amitié qui m'est très précieuse et pour ce superbe pot que tu m'as fait !!

Merci à Laura, même si tu es arrivée plus tard j'ai l'impression que tu as toujours été là, merci pour ces pauses, ces sorties, ton amitié...

Merci à Nico, pour tes conseils et nos discussions (qu'est-ce qu'on va bien pouvoir faire après !!), tes relectures à n'importe quelle heure de la « nuit » et bon courage pour la fin de ta thèse qui sera je n'en doute pas, excellente (j'espère pouvoir être présente pour ce jour très spécial).

Et un grand merci à tous les autres, que je ne pourrai pas tous citer, Nathalie pour ton aide en microscopie et ta bonne humeur, Anouk pour tes gâteaux de toutes les couleurs et mon superbe cahier de souvenir de MATEIS, Milan mon co-bureau pour m'avoir supportée pendant ces trois années (et un peu plus !), et bien sûr Florent, André, Renaud, Rabia, Bijin, Jichao, Tais Bref tous les gens qui font de ce 5^{ème} étage un endroit où il fait bon travailler!

La vie en dehors du labo, mais oui on peut en avoir une !

Un grand merci à mon cher et tendre pour m'avoir motivé lorsque je ne savais plus comment et où chercher une thèse et pour m'avoir supportée pendant ces trois années qui n'ont certainement pas toujours été des plus agréables pour toi qui m'attendais tous les soirs !!

Un grand merci à mon grand-père qui n'est certainement pas pour rien dans le fait que j'écrive ces lignes aujourd'hui même si je lui ai répété pendant toutes mes études que je ne ferai jamais de la recherche !

Un grand merci à toute ma famille (mes parents, mon petit frère ...) pour votre soutien à toutes les étapes qui ont permis que je sois là aujourd'hui !

Et pour finir merci à tous les musiciens que j'ai rencontrés en arrivant à Lyon, Laurent notre prof pour ton exigence et ton écoute, Zheng, Anaïs, Greg, et tous ceux dont j'ai croisé la route et qui m'ont accepté dans leur monde pour vivre des expériences que je n'oublierai jamais. J'espère avoir le temps un jour de rejouer avec vous !

Bref, que de bons moments sans lesquels ça ne vaut pas le coup et donc pour tout ça et encore bien plus merci à tous les gens que j'ai rencontrés durant ces 3 années passées parmi vous.

Sommaire

INTRODUCTION GÉNÉRALE	9
PARTIE1 : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE	11
Introduction : Généralités sur les polymères	12
A. Les chaînes dans les polymères amorphes ou fondus	13
De la chaîne idéale à la chaîne réelle	13
Diffusion des chaînes dans les polymères amorphes	14
B. Les polymères semi-cristallins et les mécanismes de cristallisation	18
Les polymères semi-cristallins	18
Mécanismes de cristallisation	19
C. Mise en œuvre par frittage	22
Le frittage : du cas général des céramiques et métaux au cas particulier des polymères	22
Application de la diffusion des chaînes au frittage des polymères	24
Cristallisation/Cocristallisation	26
D. Lien propriétés mécaniques/réenchevêtrements et cocristallisation	27
Effet de la température sur les propriétés des polymères amorphes et particularités des polymères à très longues chaînes	27
Lien propriétés mécaniques/taux d'enchevêtrements : élasticité caoutchoutique	28
Liens propriétés mécaniques/cristaux : généralités sur le comportement en traction des polymères semi-cristallins	30
Retour sur la bibliographie et stratégie de l'étude	32
PARTIE2 : MATÉRIAU ET MÉTHODE : CARACTÉRISATION DES POUDRES INITIALES ET PROTOCOLES DE FRITTAGE	34
A. Matériau et caractérisation	35
Synthèse du PE et particularités du UHMWPE	35
Mesure du taux de cristallinité par DSC	37
Mesure densité : méthode de la double pesée	40
Étude de la dégradation du UHMWPE par analyse thermogravimétrique	41
Étude de la distribution de taille des grains de la poudre native de UHMWPE : granulométrie	42
Diffraction des rayons X aux grands-angles	43
Imagerie par microscopie électronique	44
B. Protocole de frittage pour les temps longs	46
Montage expérimental	46
Première étape : Densification	48
Seconde étape : diffusion des chaînes au travers des interfaces	51
Récapitulatifs des différentes étapes du protocole de frittage	54
C. Frittage dans des temps courts : La Gleeble	55
Présentation générale de la machine	55
Adaptation au frittage de l'UHMWPE	55
Protocole de frittage adapté à cette machine et calibration des températures	59
D. Essais mécaniques choisis pour la caractérisation des matériaux frittés	61

Pendule	61
Essais de traction (grandes déformations)	62
PARTIE 3 : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS	64
A. Diffusion Versus CocrySTALLization of Very Long Polymer Chains at Interfaces: Experimental Study of Sintering of UHMWPE Nascent Powder	65
Supporting Information	86
Résumé de l'article	88
Complément de l'article	90
B. Frittages rapides ou répondre à la question de la cinétique de l'explosion à la fusion	94
Technique de caractérisation mécanique	96
Caractérisation mécanique au-dessus du point de fusion	96
Caractérisation mécanique en dessous du point de fusion	98
Conclusion	98
C. Comparaison des différentes masses molaires	99
Stratégie expérimentale	99
Caractérisation mécanique à l'état fondu	100
Caractérisation mécanique à l'état semi-cristallin	110
Conclusion	114
D. Hétérogénéité de la déformation	115
Étude de la cristallisation sous tension par WAXS	116
Observations des échantillons déformés	122
Conclusion	135
E. Scénario global	136
 CONCLUSION	 139
 RÉFÉRENCES	 142

Introduction générale

L'amélioration des propriétés mécaniques des polymères passe souvent par l'augmentation de la masse molaire. Les propriétés d'usures, de résistance à la rupture, au choc ou au fluage sont en effet souvent reliées à la longueur de la chaîne macromoléculaire. Ceci est en particulier important pour des applications biomédicales, par exemple, où la résistance à l'usure est primordiale [1].

Mais l'augmentation de la masse molaire a pour effet d'augmenter fortement la viscosité à l'état fondu ce qui rend impossible l'utilisation des méthodes classiques de mises en forme tel que le moulage par injection ou extrusion. En effet, ces techniques nécessitent un polymère avec une viscosité suffisamment faible pour permettre l'écoulement du polymère à des températures raisonnables pour éviter les problèmes liés à la dégradation.

Ces méthodes deviennent donc impossibles à mettre en œuvre dans le cas de polymères à très longues chaînes. Des méthodes alternatives inspirées de la métallurgie des poudres (le frittage) ont donc été mises en place.

Le frittage consiste, dans le cas des polymères semi-cristallins, à chauffer le polymère au-dessus du point de fusion de manière à permettre l'interpénétration des chaînes de polymère au travers des interfaces ainsi que l'élimination de la porosité. L'ajout d'une pression peut aider à la disparition de la porosité. Mais ce procédé, puisqu'il s'applique à des chaînes très longues et donc très visqueuses, reste la plupart du temps long et coûteux ce qui limite l'utilisation de ce type de matériaux.

De plus, les mécanismes microscopiques qui permettent le frittage des polymères demeurent mal compris.

Par analogie avec le soudage ou la « guérison » des fissures, les deux principaux mécanismes qui permettant le renforcement des interfaces lors du frittage des polymères semi-cristallins sont le réenchevêtrement et la cocrystallisation.

Lors du frittage les chaînes de polymères diffusent donc au travers des interfaces.

Mais pour permettre cette diffusion, les interfaces doivent être préalablement mouillées. Très peu de travaux concernent le mouillage des surfaces de polymères puisque ce phénomène est systématiquement couplé à la diffusion des chaînes au travers des interfaces.

Les modèles généralement utilisés pour décrire cette diffusion sont des modèles de type reptation. Mais de nombreuses questions restent en suspens notamment lorsque les chaînes deviennent très longues. Nous nous interrogerons donc dans ce travail sur les mécanismes permettant la diffusion des chaînes très longues de polymères aux interfaces et sur les paramètres qui peuvent influencer ces mécanismes (temps, température, masse molaire).

Dans le cas du frittage des polymères semi-cristallins plusieurs études ont mis en évidence la présence de cristaux au niveau des interfaces ce qui permet la consolidation des celles-ci. Ce phénomène est appelé cocrystallisation puisqu'il s'agit de cristaux combinant des portions de chaînes issues de deux grains adjacents. Mais ce mécanisme reste peu connu, en particulier en ce qui concerne la distance de diffusion des chaînes au travers de l'interface ainsi que le taux de réenchevêtrement nécessaire à la formation de ces cristaux. De plus la question de savoir si les cristaux qui se forment aux interfaces ont les mêmes caractéristiques que ceux se formant au cœur des grains reste ouverte.

Le verrou principal à la compréhension de deux mécanismes principaux permettant le frittage, que sont le réenchevêtrement et la cocrystallisation, est la difficulté de les étudier séparément.

Pour lever ce verrou, nous avons choisi d'utiliser un polymère semi-cristallin particulier : le polyéthylène à ultra haute masse molaire (UHMWPE pour « Ultra High Molecular Weight Polyéthylène ») pour deux raisons principales :

- Tout d'abord le polyéthylène est l'un des polymères semi-cristallins les plus simples de par sa nature chimique, il est alors tout désigné pour être un matériau modèle.
- De plus ces chaînes extrêmement longues (masse molaire supérieure à 3 Mg.mol^{-1}) lui confèrent un plateau caoutchoutique s'étendant sur une large gamme de température. Ceci sera particulièrement important pour explorer des gammes de températures très larges à la fois lors de la mise en œuvre par frittage, mais également lors des essais de caractérisation mécanique.

L'objectif de cette thèse sera donc de comprendre les mécanismes qui permettent le frittage du UHMWPE, que sont d'une part la diffusion des très longues chaînes de polymère et le réenchevêtrement, et d'autre part la cocrystallisation.

La stratégie qui a été choisie consiste à séparer au maximum les différents mécanismes à la fois lors de la mise en place du protocole de frittage et lors des choix des essais de caractérisation mécanique. De plus, des matériaux de différentes masses molaires seront utilisés de manière à déterminer l'influence de ce paramètre.

Ce manuscrit débute par un premier chapitre bibliographique concernant, en particulier, les mécanismes de diffusion des chaînes de polymères. Puis les méthodes de caractérisation et les différents protocoles de frittage développés lors de ce travail seront décrits dans la seconde partie.

Les résultats seront ensuite développés, en commençant par l'influence des conditions de frittage sur les propriétés mécaniques dans le cas d'une masse molaire de $3,9 \text{ Mg.mol}^{-1}$. Puis le frittage dans des temps extrêmement courts sera abordé. Le chapitre suivant portera sur l'influence de la masse molaire, dans une gamme allant de $0,6$ à $10,5 \text{ Mg.mol}^{-1}$, sur les propriétés mécaniques des matériaux frittés. Un dernier chapitre abordera l'étude de la déformation à l'échelle mésoscopique, correspondant aux grains de poudre, ce qui complètera la présentation des résultats. Un scénario global décrivant les différents mécanismes permettant le frittage du UHMWPE sera ensuite présenté.

Enfin, une conclusion achèvera ce manuscrit.

Partie1 :
Étude Bibliographique

Introduction : Généralités sur les polymères

Un matériau polymère est un matériau constitué de longues chaînes macromoléculaires, résultat de la liaison d'un grand nombre d'unités structurales élémentaires appelées monomères. Ces unités de répétition sont reliées entre elles par des liaisons chimiques fortes (covalentes). Les monomères peuvent tous être de même nature chimique (on parle alors d'homopolymères) ou de nature différente (dans le cas des copolymères). Les liaisons interchaînes sont des liaisons faibles. La présence de ces deux types de liaisons, fortes le long de la chaîne et faibles entre les chaînes, confère au matériau polymère des propriétés mécaniques, physicochimiques et des capacités de mises en forme particulières.

La structure chimique de l'unité de répétition est la caractéristique la plus importante pour définir un polymère puisque la structure chimique conditionne les interactions intermoléculaires et interchaînes et donc les propriétés physicochimiques et mécaniques du matériau.

La seconde caractéristique principale est la masse molaire (ou degré de polymérisation) qui définit le nombre de monomères moyen par chaîne et conditionne les propriétés mécaniques [2]. Les distributions de ces masses molaires sont aussi un paramètre important.

Les polymères à l'état solide peuvent exister sous deux formes différentes :

- L'état amorphe, dans cet état le polymère est constitué de chaînes imbriquées les unes dans les autres. Les interactions topologiques entre les chaînes, liées à leur longueur et à l'impossibilité pour deux chaînes de s'entrecroiser, créent un réseau de nœuds physiques appelé enchevêtrements. À partir d'une longueur critique, ces contraintes topologiques créent un réseau temporaire qui peut être détruit et reconstitué à mesure que les chaînes bougent sous l'effet de la température par exemple. La distance entre les enchevêtrements ou la densité d'enchevêtrement dépend de la rigidité de la chaîne et donc de la nature chimique du monomère et non pas de la longueur de la chaîne.
- L'état semi-cristallin, certains polymères ont une nature chimique qui leur permet de cristalliser partiellement [3]. Néanmoins, la structure sous forme de macromolécules rend impossible la cristallisation totale du matériau polymère ; sauf éventuellement dans le cas de monocristaux développés à partir de solutions. Une partie du matériau reste alors sous forme amorphe.

Cette étude bibliographique se déroulera sous deux axes principaux :

- la conformation des chaînes à l'état amorphe ou fondu et les mécanismes de diffusions.
- les matériaux semi-cristallins et les mécanismes de cristallisation.

Ces concepts seront ensuite utilisés dans un état de l'art des connaissances sur le frittage des polymères.

Une dernière partie décrira les liens entre les propriétés microscopiques des polymères (cristaux et enchevêtrements) et les propriétés mécaniques.

A. Les chaînes dans les polymères amorphes ou fondus

De la chaîne idéale à la chaîne réelle

La partie qui suit permet de rappeler quelques bases et grandeurs nécessaires à l'étude des polymères à l'état fondu ou amorphe.

Une des façons les plus simples pour décrire une chaîne de polymère flexible idéale consiste à la décrire par une « marche aléatoire brownienne ». La chaîne librement jointe est assimilée à un système mécanique articulé sans aucune restriction : les monomères n'ont aucune orientation privilégiée et sont considérés comme « fantômes » (sans volume), pouvant se couper ou occuper la même position en même temps. Une telle chaîne peut être considérée comme un ensemble de n_l liaisons de même longueur l , mais de directions quelconques. On retrouve une description détaillée d'un tel système dans un grand nombre de références [4, 5].

À partir de ces considérations, on peut déterminer plusieurs paramètres qui seront importants pour la suite : le rayon de giration qui est directement lié à l'espace qu'occupe la chaîne ; ainsi que la distance entre les bouts de la chaîne. Dans ce modèle, la chaîne est dite « sous forme de pelote statistique ».

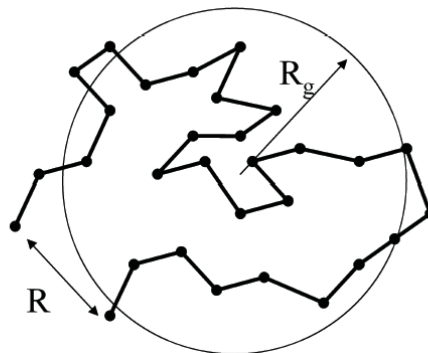


Figure 1: Représentation schématique d'une pelote statistique avec R la distance entre extrémités et R_g le rayon de giration.

Les grandeurs utilisées dans cette partie sont des grandeurs statistiques, on parle alors de densité de probabilité par unité de volume, de trouver, pour une chaîne de n_l segments, un écart entre extrémités R . Cette loi, dans le cas d'une chaîne en pelote statistique, est une loi gaussienne et on obtient alors les grandeurs suivantes :

- La valeur quadratique moyenne de l'écart entre extrémités est donnée par l'expression :

$$\langle R^2 \rangle = n_l l^2, \quad (1)$$

- Et dans le cas d'un mouvement brownien le rayon de giration est donné par l'expression :

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{\langle R^2 \rangle}{6} = \frac{n_l l^2}{6}, \quad (2)$$

Mais en réalité, les segments ne sont jamais libres dans toutes les directions, le simple fait qu'ils soient connectés supprime certains degrés de liberté. Ces absences de degrés de liberté de rotation dans certaines directions ont pour effet d'augmenter la distance

quadratique moyenne entre les extrémités de chaînes. La conformation statistique d'une chaîne peut alors être modélisée par une marche aléatoire en renormalisant les unités de taille des segments, c'est ce que l'on appelle les segments statistiques de Kuhn. Ces segments représentent la plus petite séquence physique de monomères, le long de la chaîne, au-delà de laquelle la molécule peut être considérée comme librement jointe. Cette grandeur dépend donc de la nature chimique du polymère ce qui lui confère une certaine rigidité. Elle ne dépend pas de la longueur de la chaîne. Dans le cas du polyéthylène, la longueur de Kuhn est de 1,265 nm ce qui correspond à un segment comprenant 10 groupements CH₂ [6]. On peut alors facilement déterminer la masse molaire d'un segment de Kuhn connaissant la masse molaire d'un motif CH₂ (14 g.mol⁻¹) et donc le nombre de segments de Kuhn par chaîne à partir de la masse molaire du matériau.

On note alors b la longueur de Kuhn, et N le nombre de segment de Kuhn par chaîne.

- L'écart entre extrémités s'écrit alors comme suit :

$$\langle R^2 \rangle = Nb^2, \quad (3)$$

- Et le rayon de giration est donné par l'expression :

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{\langle R^2 \rangle}{6} = \frac{Nb^2}{6}, \quad (4)$$

Dans le cas des polymères amorphes ou des polymères semi-cristallins à l'état fondu les chaînes sont donc sous forme de pelote statistique plus ou moins enchevêtrée.

Diffusion des chaînes dans les polymères amorphes

La partie qui suit décrit brièvement les mécanismes de mouvements des chaînes.

Ce sujet fascine de nombreux chercheurs depuis le développement rapide des polymères synthétiques de l'après-guerre, ce qui a conduit à de nombreuses études fondamentales de Flory [7] et Edwards [8] entre autres, s'appuyant sur les travaux de Kuhn, Zimm [9] et Rouse [10]. La question qui motive ces recherches est la compréhension des mécanismes permettant le mouvement des chaînes macromoléculaires. La description qui suit ne se veut pas exhaustive, nous nous intéresserons, en particulier aux polymères à chaînes très longues à travers une brève description des mouvements de type reptation.

Dans un polymère à l'état amorphe ou fondu, les chaînes sont plus ou moins liées entre elles par des nœuds physiques que l'on appelle enchevêtrements. Ces nœuds ont la particularité de pouvoir se faire et se défaire tout au long des mouvements des chaînes qui peuvent être libres ou contraints par l'application d'une force extérieure. Néanmoins, pour un matériau à l'équilibre, la densité d'enchevêtrements reste globalement constante sans application de contrainte extérieure. Plusieurs modèles ont été développés pour décrire la manière dont les chaînes vont pouvoir bouger les unes par rapport aux autres, nous pouvons citer en particulier les modèles de Rouse [10] et de de Gennes [11]. Ces deux modèles décrivent les mouvements des chaînes dans un polymère fondu et se différencient par la longueur des chaînes étudiées.

Le modèle de Rouse est un modèle décrivant la diffusion des chaînes macromoléculaires dans le cas de chaînes courtes, ou comme nous le verrons par la suite, dans le cas des temps

courts pour des chaînes plus longues. Ce modèle correspond à un écoulement de chaînes libres [10]. Les macromolécules sont alors décrites de la manière suivante : chaque monomère est représenté par une perle qui est reliée à ses voisines par des ressorts. Ces ressorts sont soumis à des frictions qui sont concentrées aux points de jonction (« beadspring model », ou modèle en collier de perles). C'est un modèle qui convient bien aux chaînes courtes pour lesquelles le nombre d'enchevêtrements par chaîne est réduit.

On alors $3N$ équations différentielles (N étant le nombre de segments de Kuhn par chaîne), qui décrivent chacune le mouvement d'une bille. La résolution de ces équations permet d'obtenir le temps de relaxation le plus long, appelé temps de Rouse, qui représente le mouvement de la chaîne dans son ensemble.

$$\tau_{Rouse} = \frac{\zeta N^2 b^2}{3\pi^2 k_B T} , \quad (5)$$

Avec ζ le coefficient de friction, N et b les paramètres de Kuhn, k_B la constante de Boltzmann et T la température de l'essai.

Nous pouvons d'ores et déjà remarquer que ce temps caractéristique est inversement proportionnel à la température, ce qui traduit le fait que plus la température est élevée, plus la mobilité des chaînes macromoléculaires sera grande et plus le temps de relaxation sera court.

Dans le cas des très longues chaînes de polymères, le modèle généralement admis est celui de la reptation. Introduit dans la physique des polymères par de Gennes en 1971 [11] ce modèle décrit la mobilité des chaînes macromoléculaires dans le cas des longues chaînes. Le modèle de la reptation, et en particulier le concept de tube, a été introduit à l'origine pour étudier les caoutchoucs [8]. La microstructure du caoutchouc réticulé forme un réseau macromoléculaire. Dans un premier temps, on peut considérer un caoutchouc faiblement réticulé avec de longs brins de polymères entre les points de réticulation. À cause des contraintes topologiques, les brins ne peuvent pas croiser les points de réticulations. On peut alors définir un tube autour de la chaîne que l'on choisit de suivre, qui représente les contraintes topologiques imposées par les chaînes qui l'entourent. Les conformations pour lesquelles la chaîne sort du tube enfreignent les contraintes topologiques et sont donc interdites. Dans le modèle de de Gennes, la chaîne a donc un mouvement brownien dans un réseau fixe. Elle est alors confinée dans un tube et ne peut en sortir que par les bouts. Il y a apparition et disparition de portion du tube au fur et à mesure que la chaîne bouge et les mouvements de la chaîne ressemblent aux mouvements du serpent, d'où le terme de reptation.

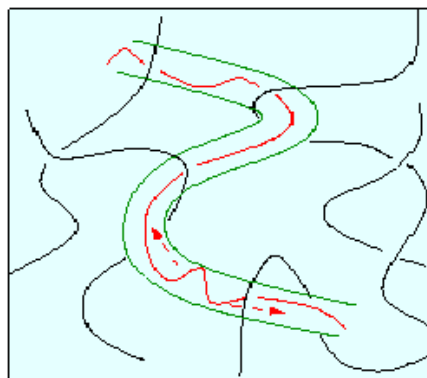


Figure 2: Illustration du concept de tube dans la théorie de la reptation.

Le temps nécessaire à la chaîne pour sortir complètement de son tube initial et donc pour perdre totalement la mémoire de sa conformation initiale est donné par le temps de reptation :

$$\tau_{rep} = \frac{\zeta N^3 b^4}{\pi^2 k_B T a^2}, \quad (6)$$

Plusieurs grandeurs apparaissent dans cette équation, tout d'abord les grandeurs qui décrivent la chaîne sont N le nombre de segments de Kuhn et b la longueur du segment de Kuhn. k_B est la constante de Boltzmann et T la température de l'essai. a est le diamètre du tube qui peut être approximé comme la distance entre enchevêtrements, et que l'on peut déterminer à partir de la densité d'enchevêtrements. Le paramètre le plus difficile à déterminer ici est ζ le coefficient de friction de la chaîne avec son tube [8].

Dans une première approximation, ce paramètre dépend seulement de la nature chimique du polymère. Mais une recherche bibliographique pour déterminer la valeur de ce paramètre pose quelques problèmes. En effet, cette valeur ne peut être déterminée directement, plusieurs méthodes sont alors possibles telles que la dynamique moléculaire, ou la diffusion de neutrons donnant un temps de reptation permettant de remonter à ce coefficient [12-14]. Mais ces différentes techniques donnent des valeurs qui varient énormément et sont donc difficiles à utiliser. Par exemple en partant des temps de reptation donnés par Barham et Sadler [13], la valeur obtenue pour le coefficient de friction est de $2.10^{-10} \text{ kg.s}^{-1}$. La valeur du coefficient de friction peut aller jusqu'à $8.10^{-13} \text{ kg.s}^{-1}$ lorsqu'il est calculé à partir d'un coefficient de diffusion [14].

En se restreignant à des températures supérieures à la température de fusion de notre matériau (140°C) et à des longueurs de chaîne de l'ordre de $3,9 \text{ Mg.mol}^{-1}$ on peut toutefois déterminer un temps de reptation approximatif de l'ordre de 2h [13].

Il est important de remarquer ici que le temps de reptation dépend fortement de la masse molaire (en N^3) ce qui traduit le fait que plus un objet est grand, plus le nombre d'enchevêtrements par chaîne sera important et donc plus il aura du mal à se mouvoir. Nous pouvons également remarquer que ce temps est inversement proportionnel à la température, comme dans le modèle de Rouse.

Nous pouvons alors suivre la moyenne du déplacement d'une chaîne dans le réseau formé par les chaînes qui l'entourent comme cela a été décrit par de Gennes [11] puis par Doi et Edwards [8]. Nous ne nous intéresserons pas ici à l'établissement des équations qui permettent de décrire l'évolution de ce déplacement, nous utiliserons simplement les résultats obtenus.

Cette description nécessite la définition d'un paramètre « déplacement » qui, dans le cadre de cette théorie statistique, est la moyenne quadratique du déplacement le long du tube et est donnée par l'équation suivante [8] :

$$\varphi_n(t) = a \langle |s_n(t) - s_n(0)| \rangle = a \langle (s_n(t) - s_n(0))^2 \rangle^{1/2}, \quad (7)$$

Avec φ_n la moyenne quadratique du déplacement de la chaîne, a le diamètre du tube et s_n l'abscisse curviligne le long de la chaîne.

Différents régimes ont été mis en évidence grâce à cette théorie décrivant les mouvements de la chaîne, des frêtillements à l'intérieur de son tube au mouvement de la chaîne dans son ensemble [8].

$$\varphi_n(t) \approx \begin{cases} Nb^2 (t/\tau_{Rouse})^{1/2} & \text{pour } t \leq \tau_e \\ Nb^2 (t/z^2\tau_{Rouse})^{1/4} & \text{pour } \tau_e \leq t \leq \tau_{Rouse} \\ Nb^2 (t/\tau_{rep})^{1/2} & \text{pour } \tau_{Rouse} \leq t \leq \tau_{rep} \\ Nb^2 (t/\tau_{rep}) & \text{pour } t \geq \tau_{rep} \end{cases} \quad (8)$$

Avec $z = \frac{\tau_{rep}}{\tau_{Rouse}}$ et $\tau_e = z^{-2}\tau_{Rouse}$.

Les deux temps caractéristiques apparaissant dans cette équation sont le temps de reptation τ_{rep} et le temps de Rouse τ_{Rouse} qui ont été détaillés précédemment. N et b sont les paramètres de Kuhn.

Plusieurs échelles de temps apparaissent donc ici :

- Pour des temps inférieurs au temps de Rouse, les chaînes ne sentent pas les contraintes du réseau et se comportent donc comme des chaînes libres. Ce mécanisme est décrit par le modèle de Rouse. La diffusion des chaînes selon ce modèle ne peut se faire que sur une petite longueur comparable à la maille du réseau d'enchevêtrements.
- Puis la chaîne commence à sentir le confinement dû aux contraintes topologiques du tube (qui représente les contraintes topologiques des chaînes alentour).
- Et enfin la chaîne commence à pouvoir bouger dans son ensemble, par les bouts, le long du tube qui reste fixe.
- Pour des temps qui deviennent supérieurs au temps de reptation la chaîne peut être complètement sortie de son tube initial. Elle n'a alors plus la mémoire de sa conformation initiale et rentre au hasard dans un nouveau tube.

Ces phénomènes sont également dépendants de la température de l'essai à travers les temps caractéristiques et l'on peut réécrire les équations de la manière suivante :

$$\varphi_n(t, T) \propto (Tt)^\gamma, \quad (9)$$

En considérant ζ comme constant.

Suivant les échelles de temps que l'on étudie le paramètre γ change.

Il est ensuite possible de prendre en compte les mouvements des autres chaînes dans des modèles de type double reptation développés par des Cloizeaux [15]. Il existe également de nombreux travaux sur l'influence du taux d'enchevêtrement du polymère dans son ensemble sur les mouvements de reptation possible. Mais ces travaux ne semblent pas remettre en cause la dépendance identique en temps et en température du déplacement moyen d'une chaîne.

En revanche, il est important de noter que certains auteurs ont souligné une grande dépendance du coefficient de friction avec la température [16, 17], qui est souvent ignorée [8].

Il est également important de garder à l'esprit que cette théorie s'applique dans le cas d'un matériau à l'équilibre.

B. Les polymères semi-cristallins et les mécanismes de cristallisation

Les polymères semi-cristallins

Les polymères semi-cristallins sont structurés à plusieurs échelles ce qui est dû à la nature macromoléculaire de la matière. Pour que la formation d'un cristal soit possible dans un polymère, il est nécessaire que les chaînes puissent s'assembler de manière régulière et compacte. La situation idéale est donc un polymère linéaire et symétrique ce qui est le cas du polyéthylène.

La matière va alors se structurer à plusieurs échelles : le réseau cristallin à l'échelle de l'Angstrom et les cristallites à l'échelle nanométrique. Les cristallites peuvent ensuite se structurer à l'échelle du micromètre c'est ce que l'on appelle les superstructures qui dépendent du mode de cristallisation et de la masse molaire. Ces structures sont un assemblage de lamelles cristallines séparées par des zones amorphes.

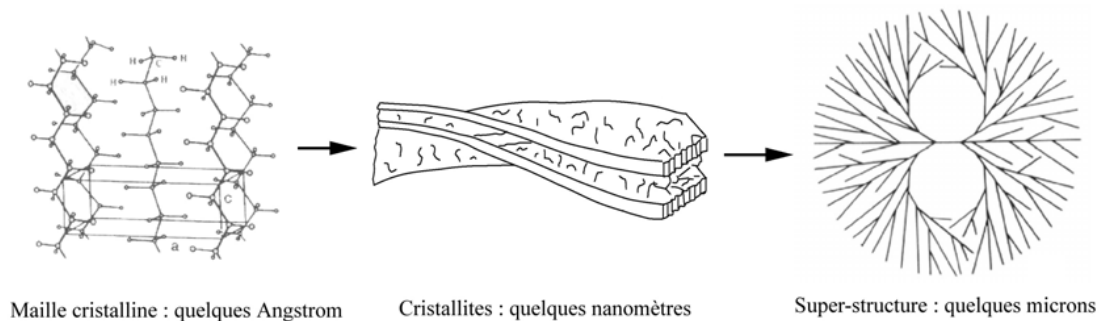


Figure 3: Morphologie multi échelle des polymères semi-cristallins [2]

Les lamelles cristallines peuvent se présenter sous deux formes différentes, les lamelles à chaînes repliées, la forme la plus courante dans le cas d'une cristallisation depuis le fondu, et les lamelles à chaînes étendues. La seconde forme de cristallisation est caractéristique, en particulier, de la cristallisation induite par l'étirement [18]. Cette structure peut également se retrouver dans le cas de cristallisation sous de très fortes pressions ou dans le cas de polymères à chaînes rigides comme le polytétrafluoroéthylène (PTFE) [3, 19].

Les lamelles cristallines sont séparées par des zones amorphes, les chaînes formant le cristal peuvent donc sortir de celui-ci pour traverser la zone amorphe. Elles peuvent ensuite soit rentrer dans le même cristal, soit se replier dans l'amorphe, soit participer à la formation d'un cristal adjacent. Certaines chaînes peuvent donc faire partie de plusieurs cristaux en particulier lorsque les chaînes sont longues, on parle alors de molécules liens. On peut également parler de molécules liens lorsque deux boucles sortant de deux cristallites voisines s'enchevêtrent. La présence de ces éléments de liaison a été suggérée en premier lieu par Keith et Padden [20] puis par Flory et Yoon [21]. La cristallisation sous forme de lamelles à chaînes repliées peut induire un grand nombre de molécules liens, c'est-à-dire de macromolécules qui font partie de plusieurs cristallites. Ces molécules liens ont une grande influence sur les propriétés mécaniques de ces matériaux [22].

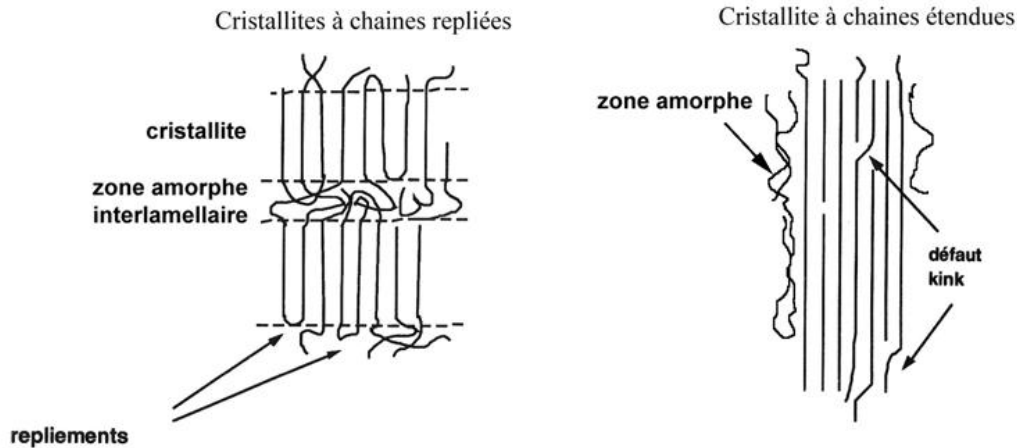


Figure 4: Représentation schématique des cristallites à chaînes repliées et à chaînes étendues [19].

Comme nous l'avons dit précédemment, les cristallites s'assemblent pour former des superstructures. Lors de la cristallisation depuis le fondu la structure la plus courante est la sphérolite qui est une structure plus ou moins sphérique formée par croissance radiale à partir d'un germe de cristallisation. Ces lamelles sont séparées par des fractions de matière à l'état amorphe. Ainsi, même si le matériau est entièrement constitué de sphérolites il ne reste que partiellement cristallin, d'où le terme de semi-cristallin.

Les dimensions des cristaux et les caractéristiques des sphérolites dépendent des mécanismes de cristallisation. La partie qui suit présente ces mécanismes dans le cas d'une cristallisation depuis le fondu. Les mécanismes de cristallisation lors de la polymérisation ne seront pas abordés ici.

Mécanismes de cristallisation

La cristallisation à partir du fondu se décompose en 2 étapes : la germination et la croissance.

La germination peut-être homogène quand les germes se forment directement à partir du fondu, et hétérogène lorsque le germe se forme à la surface d'un agent extérieur ou d'un cristal d'un même polymère.

Dans cette théorie, le germe est généralement représenté par un parallélépipède à base rectangulaire d'épaisseur l et de base $a_0 \times b_0$. Ce parallélépipède représente un segment de chaîne de longueur égale à l'épaisseur du cristal (**Figure 5**) [3].

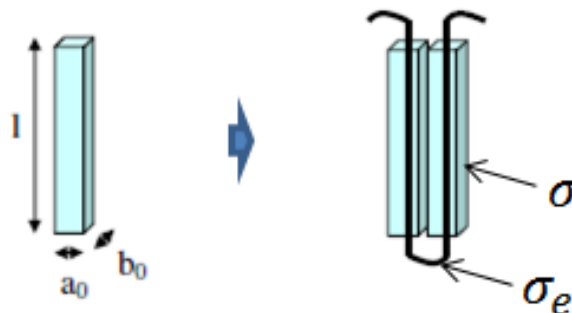


Figure 5: Schéma et dimension d'un germe.

L'enthalpie libre nécessaire à la formation d'un germe est donnée par l'équation suivante :

$$\Delta g = -V(\Delta G) + 2\sigma_e S_b + 4\sigma S_l , \quad (10)$$

Où V le volume du cristal, S_b la surface de la base du cristal, S_l la surface latérale du cristal, σ l'énergie de la surface latérale du germe et σ_e l'énergie de surface des repliements.

Avec $\Delta G = \frac{\Delta h_f(\Delta T)}{T_f^0}$ et $\Delta T = T_f^0 - T_x$.

Δh_f est l'enthalpie de fusion, T_f^0 la température de fusion d'un cristal parfait et T_x la température de cristallisation isotherme. ΔT est appelé surfusion.

En dessous d'une certaine taille critique, le germe n'est pas thermodynamiquement stable et se résorbe de lui-même. La germination ne peut alors pas se déclencher.

Les dimensions du germe critique sont données par les équations qui suivent :

$$\frac{\partial g}{\partial l} = 0 \text{ et } \frac{\partial g}{\partial r} = 0 ; \text{ donc } l^* = \frac{2\sigma_e T_f^0}{\Delta h_f \Delta T} \text{ et } r^* = \frac{4\sigma T_f^0}{\Delta h_f \Delta T} \quad (11)$$

La théorie de Lauritzen-Hoffman [23] décrit la croissance par un phénomène de dépôts successifs de segments de chaînes sur les surfaces latérales du germe initial, que l'on appelle front de croissance cristallin. L'épaisseur initiale du germe l^* est donc conservée en régime de cristallisation isotherme et définit l'épaisseur des cristaux.

Il y a donc une compétition entre la germination et la croissance cristalline (repliements successifs de la chaîne de proche en proche).

On peut alors distinguer trois régimes qui dépendent de la température de cristallisation ou autrement dit de la surfusion [22] :

- Le régime 1 : Pour de faibles surfusions, c'est-à-dire des températures élevées, la germination est difficile. Pour se stabiliser, les segments ont tendance à s'accoler à un germe existant et le repliement de la chaîne se fait de proche en proche. C'est le régime de mononucléation. Les cristaux peuvent alors être très épais.
- Le régime 2 : Pour une surfusion intermédiaire, la vitesse de remplissage et la vitesse de germination sont très proches. Le remplissage des couches et la création de nouvelles couches ont donc lieu en même temps.
- Le régime 3 : Pour de fortes surfusions, c'est-à-dire des températures plus basses, la germination est très rapide et le remplissage des couches devient très lent. Des germes ont donc tendance à apparaître sans que le remplissage de la couche soit optimal. Les cristaux sont alors plus petits et les macromolécules ont tendance à appartenir à plusieurs lamelles cristallines.

La température de cristallisation influence donc fortement la morphologie cristalline finale.

Mais un autre paramètre est tout aussi important, la masse molaire. En effet la croissance de lamelles par repliement des chaînes nécessite un désenchevêtrement de la chaîne ou du moins un mouvement de celle-ci.

Ces mouvements sont gouvernés, comme cela a été présenté précédemment, par la théorie de la reptation. Selon Hoffman [23], dans le cas de cristallisation lente il existe une force de reptation qui tire la molécule à travers son tube de reptation situé dans le fondu, pour venir le replier à la surface du cristal, sur le front de croissance. La cristallisation est donc régie à la fois par la température et par la vitesse de reptation et donc la masse molaire. Il y a alors une compétition entre la mobilité des chaînes et la taille du germe ; par exemple, dans le cas

de très longues chaînes, la croissance des lamelles peut s'avérer compliquée même dans le cas de température élevée (de faible surfusion).

De plus, lors d'un passage rapide entre le fondu et le solide, le rayon de giration R_g des pelotes statistiques n'est pas modifié [24], car les chaînes n'ont que très peu la possibilité de bouger. Tous les enchevêtrements existants dans le fondu sont alors conservés et piégés dans la phase amorphe. L'épaississement des lamelles cristallines, au détriment de la phase amorphe, ne peut plus se faire. Ceci se vérifie d'autant plus que les chaînes sont longues et mettent donc un temps très long à « reptier ».

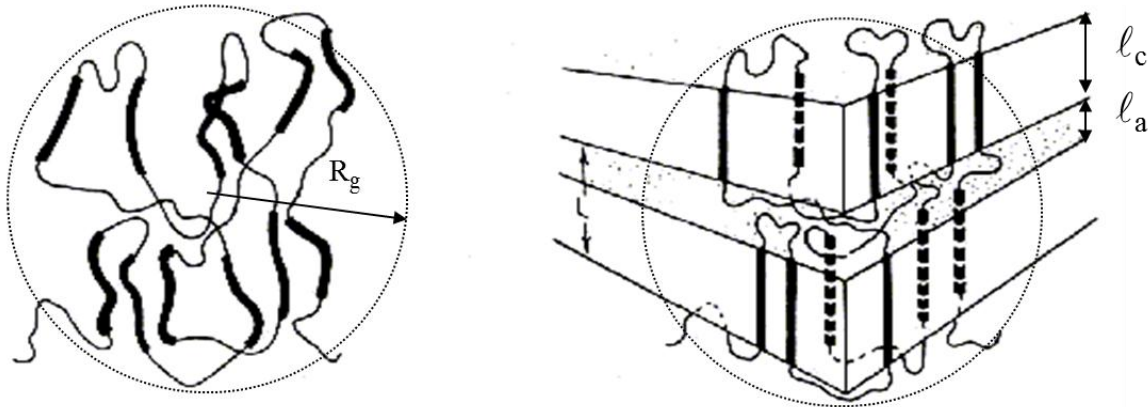


Figure 6: Modèle de solidification de Fischer pour les polymères semi-cristallins [24].

C. Mise en œuvre par frittage

Comme cela a été dit en introduction, certains polymères nécessitent des mises en œuvre non conventionnelles inspirées de la métallurgie des poudres : le frittage.

Lorsque deux polymères miscibles ou non sont mis en contact à une température supérieure à la température de transition vitreuse, dans le cas des polymères amorphes ou supérieurs à la température de fusion dans le cas des polymères semi-cristallins, l'interface initiale disparaît graduellement et la force d'adhésion augmente avec le temps de contact. Un tel phénomène est attribué aux entrelacements locaux entre les bouts de chaînes voisines suivis d'un transfert de masse à travers l'interface. C'est ce que l'on appelle frittage dans le cas des polymères.

Le frittage : du cas général des céramiques et métaux au cas particulier des polymères

Le frittage est un processus issu de la métallurgie des poudres. Il consiste en un traitement thermique sous pression conduisant à la consolidation d'un agglomérat de poudre obtenu en minimisant l'énergie du système, et qui s'effectue grâce à la formation de liaisons entre les grains. Une fusion partielle d'un agglomérat de poudre permet la création de liaisons entre les particules grâce au transport atomique des constituants mis en jeu (formation de joints de grains).

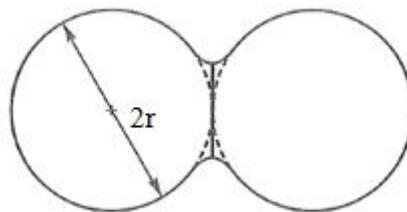


Figure 7: Représentation schématique de l'apparition d'un pont entre deux grains en début de frittage.

Ce phénomène s'accompagne de l'élimination partielle ou complète de la porosité de l'ensemble. Il est important de noter ici que ce mode de mise en œuvre peut servir à la fabrication de filtres, entre autres, et dans ce cas la présence d'une porosité ouverte dans le matériau final est nécessaire.

Le frittage est donc généralement décrit grâce à la porosité ou à la densité relative (aussi appelée taux de densification) :

$$p = \frac{V_p}{V}, \quad dr = \frac{V_{th}}{V} = 1 - p, \quad (12)$$

Où V_p correspond au volume des pores, V est le volume total et V_{th} est le volume théorique du matériau à densité maximale.

Deux types de frittage sont généralement distingués selon les mécanismes mis en jeu [25]: le frittage en phase solide et le frittage en phase liquide. Dans les deux cas, l'origine thermodynamique du transport de matière est régie par la minimisation de l'énergie globale du système par création d'interfaces solide/solide en lieu et place d'interfaces solide/gaz dont les énergies sont généralement plus importantes [26].

$$\Delta G = \gamma_{SG} \cdot \Delta A_{SG} + \gamma_{SS} \cdot \Delta A_{SS}, \quad (13)$$

Avec γ_{SG} et γ_{SS} les énergies superficielles des interfaces solide-gaz (pores) et solide-solide (joints de grains). Et ΔA_{SG} et ΔA_{SS} les variations des aires des interfaces solide-gaz et solide-solide au cours du frittage. ΔG est la variation d'énergie libre du système.

L'activation thermique et l'application d'une pression autorisent les mouvements diffusionnels nécessaires. Pour le frittage en phase solide, tous les constituants demeurent en phase solide tout au long du traitement thermique, la consolidation se fait grâce à la diffusion au niveau atomique. Selon les mécanismes de diffusion, que nous ne détaillerons pas ici, le frittage s'accompagne ou non de densification. Le frittage en phase liquide est réalisé soit par fusion non complète du produit pur soit par l'introduction d'un ajout [26]. Cette dernière technique peut conduire à un matériau beaucoup plus dense.

Les différentes étapes du frittage conventionnel

Au début du frittage, le matériau est constitué de grains mis au contact grâce à une mise sous pression. Lorsqu'il est porté à une température suffisante pour le frittage, sa densité relative va évoluer selon une courbe similaire à celle de la **Figure 8**. On distingue alors trois stades d'évolution au cours du processus [27]:

- Le début du frittage est caractérisé par la formation de ponts entre les grains et donc création de joints de grains.
- La seconde étape consiste en l'élimination de la porosité, ce qui s'accompagne d'une forte hausse de la densité. On notera par ailleurs qu'au début de cette étape les grains ont perdu leur identité individuelle et forment une structure tridimensionnelle traversée par une porosité ouverte.
- En fin de frittage, les porosités restantes sont réduites à des sphères emprisonnées à l'intérieur du solide. La dernière étape consiste en leur élimination. Celle-ci peut être longue et difficile, car les gaz piégés à l'intérieur du solide doivent être évacués par diffusion à travers le volume.

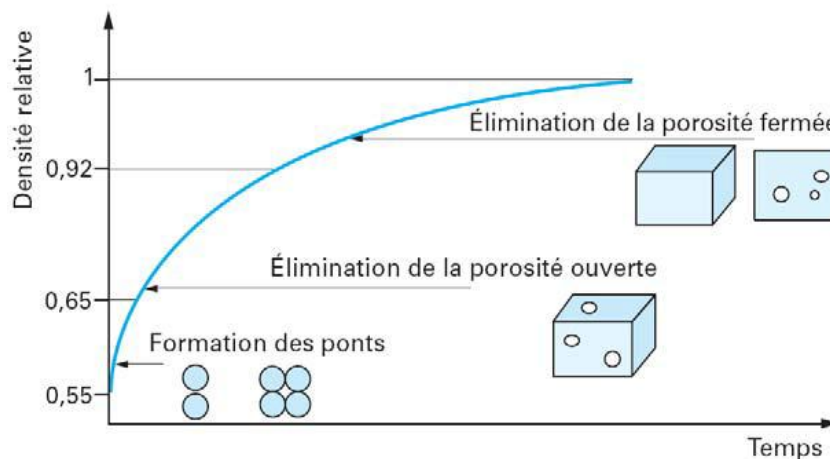


Figure 8 : Évolution de la densité relative au cours d'un frittage isotherme [26]

Le frittage des polymères s'inspire donc de ces techniques de densification, mais il consiste souvent en la fusion totale du matériau. Néanmoins il existe quelques techniques de frittage des polymères qui n'utilisent qu'une fusion partielle peuvent toutefois être citées : le frittage laser et le frittage par Compaction à Grande Vitesse (CGV) [28, 29]. Dans ces cas, les grains initiaux ne sont pas totalement fondus de manière à conserver certaines de leurs propriétés initiales telles qu'une cristallinité importante des poudres natives par exemple.

De plus les polymères étant des matériaux plus ductiles la suppression de la porosité est souvent plus facile et ne définit donc pas un bon frittage. La qualité du frittage est alors souvent définie par la distance d'interpénétration des chaînes au travers des interfaces.

Application de la diffusion des chaînes au frittage des polymères

Le frittage des polymères est donc un procédé diffusif, dont les mécanismes sont analogues au soudage ou à la guérison des fissures (« crack healing ») [30, 31]. Ce type de procédé est généralement décrit en deux étapes [31, 32]: la densification ou mouillage des interfaces, puis la consolidation des interfaces par diffusion des chaînes et réenchevêtrement.

La première étape est la densification de la poudre qui est associée au mouillage des interfaces. Peu de travaux concernent le mouillage des grains de polymères. On peut néanmoins citer des méthodes de vérification du bon contact entre interfaces tel que le contrôle ultra sonore [33], grâce auquel d'éventuels défauts de soudage tels que des vides ou des inclusions sont alors détectés. D'autres auteurs contournent ce problème grâce à l'ajout d'un solvant capable de gonfler uniquement la phase amorphe de deux films d'un polymère semi-cristallin qui seront ensuite soudés. L'évaporation du solvant se fait sous pression ce qui assure un mouillage correct des deux films [34]. Une étude concernant le soudage du UHMWPE [35] a montré que le mouillage des interfaces joue un rôle crucial dans les propriétés du matériau soudé et que celui-ci est fortement sensible au défaut de la surface initiale.

Mais la plupart des travaux considèrent simplement que les propriétés mécaniques finales du matériau fritté dépendent à la fois du mouillage entre les grains et de la diffusion des chaînes au travers des interfaces [29, 30, 35, 36], et ce sans séparer ces deux étapes ou seulement de manière théorique.

La seconde étape du frittage des polymères est la diffusion des chaînes au travers des interfaces. Ceci permet la consolidation des interfaces grâce à la formation d'enchevêtrements entre des chaînes de deux grains adjacents [30].

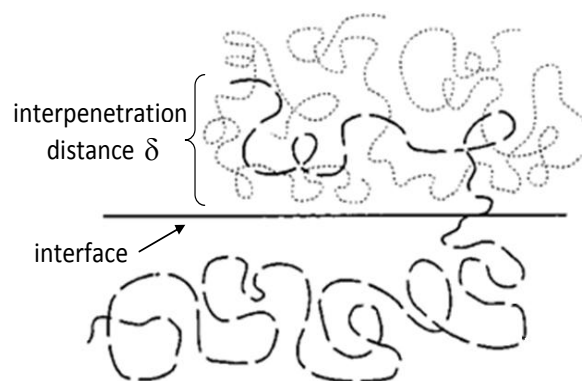


Figure 9: Schéma de principe de la diffusion d'une chaîne au travers d'une interface [30].

Cette étape se fait à l'état fondu de manière à permettre la diffusion des chaînes ou au-dessus de la température de transition vitreuse dans le cas de polymères amorphes. Comme cela a été développé précédemment, la diffusion des chaînes dans les polymères à l'état fondu est généralement décrite par la théorie de la reptation et la diffusion au travers des interfaces ne fait pas exception [31, 37-39]. L'approche la plus utilisée a été développée par Wool [32, 40, 41]. Cette théorie se base sur le fait que la consolidation maximale de l'interface est obtenue lorsqu'on ne peut plus distinguer d'interface à l'échelle moléculaire.

À partir du concept de portion de chaîne sortie de son tube initial, Wool détermine la distance d'interpénétration moyenne χ à travers l'interface. On peut alors écrire cette distance d'interpénétration avec la relation qui suit :

$$\chi = R_g \sqrt{\frac{t}{\tau_{rep}}} , \quad (14)$$

Où τ_{rep} est le temps de reptation, R_g le rayon de giration des chaînes et t le temps de mise en contact des interfaces à l'état fondu.

De la même manière que précédemment, la dépendance de χ avec le temps et avec la température est la même :

$$\chi \propto (Tt)^\gamma , \quad (15)$$

Avec $\gamma = \frac{1}{2}$.

Une hypothèse importante est faite ici, c'est le fait que les propriétés mécaniques d'un matériau fritté dépendent uniquement de la densité d'enchevêtrements de la zone interfaciale, ce qui est généralement admis [31, 37-39].

La conclusion est donc la même que lors du développement de la théorie de reptation : le temps et la température semblent jouer un rôle équivalent lors de la consolidation des interfaces par réenchevêtrement.

Il introduit également le fait que lorsque la distance d'interpénétration est égale à R_g (pour $t = \tau_{rep}$), les chaînes sont totalement réenchevêtrées et l'interface a donc disparu. Les propriétés mécaniques seront alors celles d'un matériau idéal (dans le cas d'un polymère amorphe). Autrement dit, au bout d'un temps égal ou supérieur au temps de reptation, la consolidation des interfaces est optimale, en considérant toutefois que le mouillage des interfaces est parfait. Les premières étapes des mouvements de la chaîne à l'intérieur du tube, de type Rouse, ne sont pas décrites dans cette théorie (dans cette gamme de temps, le coefficient γ aurait une valeur de $\frac{1}{4}$).

Le rôle du temps dans les mécanismes de soudage a souvent été étudié, en particulier à partir d'expériences de rhéométrie [30]. Le principe expérimental est le suivant, deux pastilles de polymères sont mises en contact au-dessus de la température de transition vitreuse dans le cas de polymère amorphe, dans un rhéomètre qui permet l'application d'un cisaillement. Le module de cisaillement évolue au fur et à mesure que les chaînes diffusent au travers des interfaces et forment des enchevêtrements. L'évolution de ce paramètre avec le temps de soudage est en accord avec les prédictions de la théorie de la reptation. Mais l'influence de la température reste très peu étudiée.

Un dernier paramètre est à prendre en compte ici : la masse molaire, et en particulier sa mise en comparaison avec la masse entre enchevêtrements. En effet, dans une approche plus récente [36, 42], Wool prédit que la fracture par désenchevêtrements des chaînes de polymère amorphe ou semi-cristallin ne se produit que dans une gamme allant de M_c à $8M_c$ (où $M_c \approx 2M_e$ est la masse molaire critique d'enchevêtrements). Cette approche s'applique à la guérison des fractures de polymères (« crack healing ») et donc certainement au soudage ou au frittage. Cela signifie que dans le cas de polymères ayant des chaînes de longueur supérieure à $8M_c$, la chaîne n'aurait besoin de diffuser que d'une distance proche de $8M_c$ le long du son tube de reptation pour que la soudure soit complète. Dans le cas du polyéthylène la valeur seuil de $8M_c$ est d'environ $40\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ [6, 43, 44].

Cristallisation/Cocrystallisation

Dans le cas des polymères semi-cristallins, une autre forme de consolidation de l'interface a été mise en évidence [33, 45-48], et est appelée cocrystallisation.

Le principe est le suivant : les chaînes diffusent au travers de l'interface par des phénomènes de type reptation, puis, lors du refroidissement, des cristaux se forment au travers de l'interface combinant, par exemple, des portions de chaîne issues des deux grains ce qui renforce l'interface.

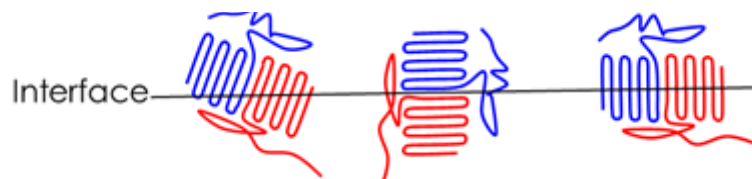


Figure 10: Schéma de principe de la consolidation de l'interface par cocrystallisation.

De plus, des études récentes sur le frittage du UHMWPE, ont montré que la diffusion sur des temps très courts peut être suffisante pour donner une assez grande ductilité à des matériaux soudés [34] ainsi qu'à des poudres frittées [49, 50]. Ce renforcement des interfaces est alors supposé être dû au phénomène de cocrystallisation, puisque dans des temps courts les chaînes très longues n'auraient pas le temps de diffuser et de se réenchevêtrer d'après la théorie de la reptation.

La question de savoir si la cocrystallisation nécessite une diffusion des chaînes aux interfaces et sur quelle distance reste ouverte.

D. Lien propriétés mécaniques/réenchèvètements et cocrystallisation

En considérant que les propriétés mécaniques d'un matériau fritté dépendent des propriétés de l'interface, deux mécanismes seront donc à prendre en compte : la reconstitution d'un réseau d'enchevêtrements et la présence d'un réseau cristallin dans les régions interfaciale permettant leur consolidation.

La partie qui suit sera donc séparée en trois :

- Une introduction concernant les effets de la température sur les propriétés des polymères.
- Puis, les liens entre le taux d'enchevêtrements et les propriétés mécaniques des polymères amorphes ou à l'état fondu seront décrits.
- Et enfin les propriétés mécaniques des matériaux semi-cristallins seront abordées.

Effet de la température sur les propriétés des polymères amorphes et particularités des polymères à très longues chaînes

Étant donné la nature particulière des liaisons mises en jeu et la complexité de l'architecture moléculaire, les polymères sont des matériaux dont les propriétés mécaniques dépendent fortement de la température ou de la fréquence de sollicitation [51]. À une température donnée, les types de mouvements moléculaires provoqués sont fonction de la fréquence de l'excitation. Réciproquement, à fréquence fixe, les différents mouvements moléculaires apparaissent pour des températures différentes.

Pour étudier ces phénomènes de relaxation ou de transition entre plusieurs états, le module de cisaillement à faible taux de déformation est souvent utilisé. Les différentes transitions présentes dans les matériaux amorphes seront donc présentées à travers le module de cisaillement pour une fréquence donnée à différentes températures. Il est à noter que la même courbe que celle de la **Figure 11** pourrait être tracée en fonction de la fréquence de sollicitation et serait équivalente.

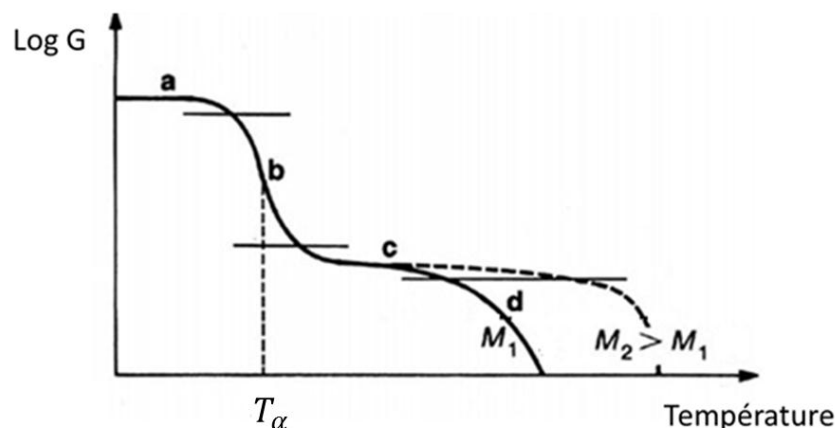


Figure 11: Variation du module de relaxation en fonction de la température pour un polymère amorphe. (a) domaine vitreux, (b) domaine de la transition vitreuse, (c) plateau caoutchoutique, (d) zone d'écoulement.

La **Figure 11** représente le comportement typique d'un polymère non cristallisable (par exemple le polystyrène).

À basse température (zone (a)), les polymères présentent un état vitreux, ils sont alors rigides. On peut également observer des relaxations dites secondaires correspondant à des

mouvements très locaux (rotation de groupe pendant, mouvements de Crank Shaft...) Lorsqu'on augmente la température, le module chute de plusieurs décades : c'est ce que l'on appelle la transition vitreuse (zone (b)).

Dans le cas des polymères semi-cristallins, cette transition est suivie d'une seconde chute de module qui correspond à la fusion des cristallites.

Après cette zone de transition, le module se stabilise (zone (c)) sur une certaine gamme de température. Les mouvements des chaînes les unes par rapport aux autres sont alors autorisés, mais « gênés » par les enchevêtrements entre chaînes. Les théories statistiques décrivant les mouvements des chaînes macromoléculaires sont alors des modèles de type reptation. La densité de nœuds d'enchevêtrements détermine alors la valeur du module sur cette zone qui est appelée plateau caoutchoutique. En effet, plus le matériau est enchevêtré plus sa résistance à l'application d'une contrainte sera importante et donc plus le module sera élevé.

Comme cela a été dit précédemment, la densité d'enchevêtrement dépend de la raideur de la chaîne ou autrement dit de la nature des monomères. En revanche, la longueur des chaînes, et donc le nombre d'enchevêtrements par chaîne va fortement influencer la longueur du plateau que cela soit en fonction de la température ou en fonction de la fréquence de sollicitation. En effet, plus le nombre d'enchevêtrements par chaîne est important plus le temps (ou la température) nécessaire au désenchevêtrement et ainsi à l'écoulement du matériau sera grand.

Pour finir, lorsque la température devient trop élevée le polymère s'écoule à la manière d'un liquide visqueux (zone (d)).

Dans le cas de polymères à chaînes très courtes, le plateau caoutchoutique peut-être inexistant, le polymère s'écoule alors autour de T_g .

L'écoulement peut également être inexistant lorsque les chaînes sont réticulées. La réticulation consiste en des nœuds chimiques entre les chaînes, ils sont alors définitifs. Le plateau caoutchoutique dans le cas de matériaux réticulés s'étend donc jusqu'à la dégradation du matériau. Mais ce cas ne sera pas abordé dans ce travail.

Lien propriétés mécaniques/taux d'enchevêtrements : élasticité caoutchoutique

Pour déterminer les liens entre le taux d'enchevêtrements et les propriétés mécaniques, il est nécessaire de s'éloigner quelque peu des polymères semi-cristallins pour aller vers les théories appliquées aux élastomères.

Deux types d'essais mécaniques peuvent alors être effectués, des essais aux petites déformations et des essais aux grandes déformations.

Dans le cas des essais aux petites déformations tels que la rhéométrie ou la DMA (pour Dynamical Mechanical Analysis), en cisaillement, le module du plateau caoutchoutique est directement relié au taux d'enchevêtrements par la relation suivante :

$$G = \frac{\rho RT}{M_e}, \quad (16)$$

Avec ρ la densité, R la constante des gaz parfaits et M_e la masse molaire entre enchevêtrements [52].

Dans le cas des grandes déformations, les propriétés mécaniques des élastomères sont définies à partir de courbes de contrainte-déformation σ - ϵ . La contrainte généralement

utilisée est la contrainte nominale, il s'agit du rapport entre la force de traction appliquée (F) à l'échantillon et la surface initiale (S_0).

$$\sigma = \frac{F}{S_0}, \quad (17)$$

Dans ce cas, on ne tient pas compte de la variation de surface subie par l'échantillon lors de l'essai. La déformation nominale est définie par la variation relative de longueur de l'échantillon :

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0}, \quad (18)$$

l étant la longueur de l'échantillon à l'instant t de l'essai et l_0 sa longueur initiale.

Certains auteurs préfèrent privilégier le taux d'extension λ plutôt que la déformation ε pour décrire le déplacement de l'échantillon lors de la traction. Le taux d'extension est donné par :

$$\lambda = 1 + \varepsilon = \frac{l}{l_0}, \quad (19)$$

Dans ce cas il est possible de déterminer plusieurs paramètres à partir des courbes de traction. Le module est décrit de la même manière que dans le cas des petites déformations. Puis l'évolution de la courbe est entièrement décrite par la théorie de l'élasticité caoutchoutique par la relation suivante [52] :

$$\sigma = \frac{\rho RT}{M_e} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right), \quad (20)$$

Il est à noter que cette théorie s'applique aux élastomères réticulés et ne prend donc pas en compte d'éventuels désenchevêtrement au cours de l'essai.

Il est également possible de définir un autre paramètre, la recouvrance. Ce paramètre mesure la capacité d'un élastomère à retrouver sa conformation initiale après rupture. Il se définit comme suit :

$$R = \frac{L_s - L_r}{L_s - L_0}, \quad (21)$$

Avec L_s la longueur de l'échantillon après rupture, L_0 la longueur initiale de l'échantillon et L_r la longueur de l'échantillon après recouvrement.

En effet, un polymère enchevêtré est susceptible de subir deux phénomènes contradictoires à l'issue d'un essai de traction : un retour dû aux enchevêtrements qui tiennent le réseau macromoléculaire ou un écoulement dû au désenchevêtrement. La capacité d'un matériau à retrouver ses dimensions initiales est donc représentative de son réseau d'enchevêtrements.

Liens propriétés mécaniques/cristaux : généralités sur le comportement en traction des polymères semi-cristallins

Lors d'essais mécaniques uniaxiaux, le comportement mécanique peut être représenté de deux manières différentes :

- En ne prenant pas en compte les variations de sections durant l'essai de traction (contrainte et déformation nominale)
- En prenant en compte les variations de la section durant l'essai, les déformations et les contraintes sont réactualisées en fonction de la longueur et de la section de l'éprouvette à chaque instant. Les déformations vraies seront notées ε_v et les contraintes vraies σ_v :

$$\varepsilon_v = \int_{l_0}^l \frac{dl}{l} = \ln\left(\frac{l}{l_0}\right), \quad (22)$$

$$\sigma_v = \frac{F}{A}, \quad (23)$$

Avec l_0 la longueur initiale ; et l , A et F respectivement la longueur, la section et la force au cours de l'essai. Les comportements vrais et nominaux des polymères semi-cristallins sont schématisés sur la **Figure 12**.

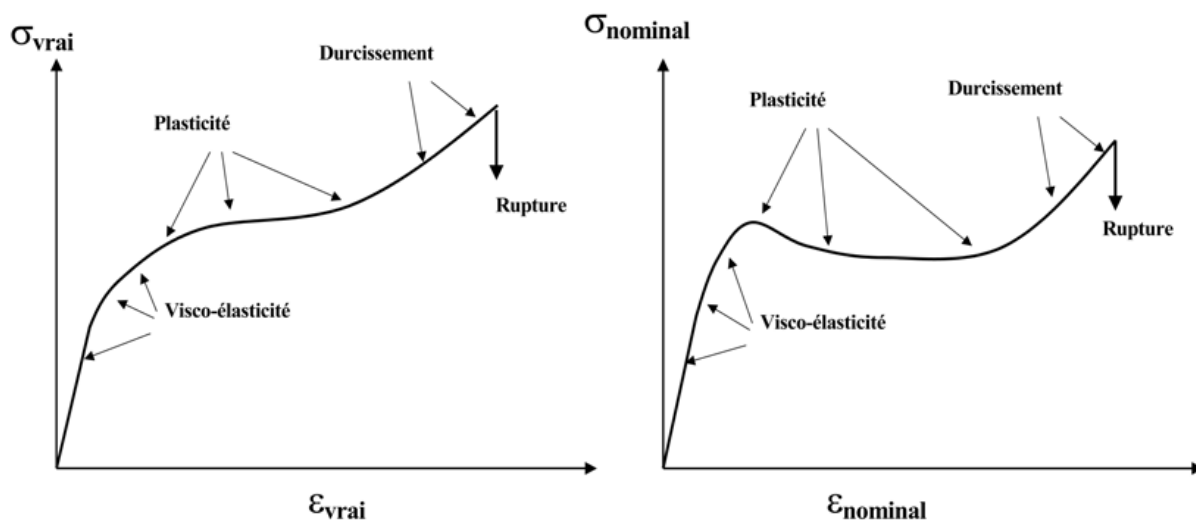


Figure 12: Courbes contraintes-déformations schématisques du comportement mécanique vrai (à gauche) et nominal (à droite) de polymères semi-cristallins.

À très faible déformation, le matériau se déforme de manière réversible (viscoélastique). C'est ici la phase amorphe qui se déforme dans le cas où elle se trouve à l'état caoutchoutique (au-dessus de sa température de transition vitreuse), car elle a un module beaucoup plus faible que celui de la phase cristalline. Puis, au fur et à mesure que la déformation augmente, des mécanismes irréversibles (plastiques) entrent en jeu. Ce sont alors les lamelles cristallines qui commencent à être cisailées [19].

Selon la microstructure du polymère, la contrainte d'écoulement sera plus ou moins élevée. Des auteurs ont en particulier proposé de relier la contrainte seuil d'écoulement au taux de cristallinité [53-55].

Il s'ensuit une phase d'adoucissement (dans le cas d'une représentation sous forme nominal) durant laquelle le cisaillement des cristallites se multiplie en avalanche et une striction macroscopique se forme dans l'éprouvette. Il est alors possible d'observer de la cavitation. Durant le plateau la striction se propage à l'ensemble de l'éprouvette, reproduisant les mêmes mécanismes de déformations plastiques à chaque point de l'éprouvette.

Aux derniers stades de la déformation, les chaînes vont s'aligner dans la direction de traction ce qui provoque un durcissement révélateur du réseau d'enchevêtrement.

L'allongement à la rupture est connu pour être fortement dépendant du taux d'enchevêtrements dans l'état caoutchouteux [52]. Certains auteurs supposent que cela s'applique également à l'allongement à la rupture, à l'état semi-cristallin [56-59].

Retour sur la bibliographie et stratégie de l'étude

Plusieurs questions se posent à l'issue de cette étude bibliographique, en particulier sur les comportements des polymères à ultra-haute masse molaire :

- La diffusion des longues chaînes de polymère est en général modélisée par des théories de type reptation. Ces théories sont-elles toujours applicables aux cas des chaînes extrêmement longues ?
- Les théories de diffusion sont des théories statistiques qui considèrent que le matériau est à l'équilibre. Cette hypothèse peut-elle s'appliquer au cas des polymères à très longues chaînes pour lesquelles le retour vers l'équilibre pourrait être très long ?
- La diffusion et le réenchevêtrement se produisent-ils de manière similaire à l'interface entre les grains de poudre et au cœur des grains lors du frittage ?

De plus, concernant le frittage des polymères semi-cristallins, de nombreuses questions restent en suspens concernant les phénomènes de cocrystallisation aux interfaces :

- La cocrystallisation nécessite-t-elle une interdiffusion des chaînes et un réenchevêtrement ? Et si oui sur quelle distance ?
- Les cristaux qui se forment alors aux interfaces ont-ils les mêmes caractéristiques que les cristaux se formant à l'intérieur des grains ?

Pour répondre à ces questions le principal verrou à lever semble être la séparation des mécanismes permettant le frittage des polymères à très longues chaînes :

- Plusieurs tentatives de séparation de l'étape de mouillage de celle de la diffusion des chaînes au travers des interfaces existent de manière théorique dans la littérature, mais la séparation expérimentale semble difficile.
- Dans le cas de polymères semi-cristallins, il est nécessaire de séparer les effets de la cocrystallisation de ceux du réenchevêtrement. Pour cela le matériau qui a été choisi pour cette étude est le polyéthylène à ultra haute masse molaire (UHMWPE pour « Ultra High Molecular Weight Polyethylene »). Ses chaînes extrêmement longues confèrent au UHMWPE un plateau caoutchoutique s'étendant sur une très large gamme de température. Ceci nous permettra de faire des essais mécaniques à la fois au-dessus et en dessous de la température de fusion de manière à nous affranchir ou pas de la présence des cristaux.

La problématique de cette étude sera d'expliquer les propriétés mécaniques d'un matériau fritté en fonction des paramètres de frittage et de la nature de la poudre utilisée comme produit de départ.

Lors de l'étude des propriétés mécaniques des matériaux frittés, l'influence des propriétés de l'interface et de celles du cœur reste difficile à aborder et n'est que très peu étudiée.

La stratégie expérimentale choisie dans le but de répondre à ces différentes questions est la suivante :

- Mise en place d'un protocole de frittage séparant au maximum les différentes étapes mises à jour par l'étude bibliographique (densification/mouillage, diffusion des chaînes/réenchèvement, cristallisation/cocristallisation).
- Choix et mise en place d'essais mécaniques permettant la séparation des deux principaux mécanismes permettant la cohésion du matériau fritté (réenchèvements et cocristallisation).
- Pour confirmer d'éventuelles observations liées à la cocristallisation, mise en place d'expérience de frittage ultra-rapide.
- Utilisation de matériau de masses molaires différentes de manière à déterminer l'influence de ce paramètre.

Partie2 :
**Matériau et méthode : caractérisation des
poudres initiales et protocoles de frittage**

A. Matériau et caractérisation

Le matériau choisi pour cette étude est le polyéthylène à ultra haute masse molaire (UHMWPE pour « Ultra High Molecular Weight Polyethylene »). Après un aperçu des méthodes de synthèses du UHMWPE, les techniques expérimentales de caractérisation des poudres obtenues directement en sortie du réacteur de polymérisation et des échantillons frittés seront développées. Les poudres que nous étudions ici sont des poudres natives commerciales produites par Ticona (Oberhausen, Allemagne). Nous utiliserons des poudres dont la masse molaire varie de 0,6 à 10,5 Mg.mol⁻¹. Les sigles commerciaux sont les suivants : GHR 8110 pour la masse molaire de 0,6 Mg.mol⁻¹, GUR pour les masses supérieures (4113 correspond à une masse molaire de 3,9 Mg.mol⁻¹, 4130 pour 6,8 Mg.mol⁻¹ et 4170 pour 10,5 Mg.mol⁻¹). Les masses données ici sont des masses moyennes données par le fabricant et mesurées à partir de la viscosité.

Synthèse du PE et particularités du UHMWPE

Le polyéthylène est issu de la polymérisation du monomère éthylène seul pour former un homopolymère, ou en présence d'un comonomère pour former un copolymère. Il existe plusieurs voies possibles pour fabriquer les polyéthylènes : les PE basses densités sont obtenus par des procédés de polymérisation de l'éthylène à basse pression, tandis que les PE hautes densités sont produits par polymérisation radicalaire de l'éthylène sous haute pression.

Le polyéthylène à ultra haute masse molaire diffère du HDPE (polyéthylène à haute densité) principalement par la longueur moyenne des chaînes de polymère qui est d'environ 300 000 g.mol⁻¹ dans le cas du HDPE et devient supérieur à 3 Mg.mol⁻¹ pour le UHMWPE [1]. Grâce à ses chaînes extrêmement longues et à sa microstructure semi-cristalline, le Polyéthylène à ultra haute masse molaire présente une très bonne résistance à l'usure et de très bonnes propriétés, ce qui permet son utilisation dans de nombreuses applications industrielles telles que le biomédical (pour des prothèses de hanches), des revêtements de ski, des textiles spéciaux...

Les polyéthylènes à ultra haute masse molaire sont synthétisés par des méthodes de polymérisation de type Ziegler-Natta, découvertes dans les années 50, et qui permettent d'obtenir des chaînes macromoléculaires linéaires. Cette technique conduit à l'obtention de poudres dont la taille de grains peut varier de 50 à 250 micromètres, appelées poudres natives, qui sont extrêmement cristallines [1]. En effet, la cristallisation en solution sous forme de chaînes repliées permet l'obtention d'un matériau très cristallin (le taux de cristallinité des poudres natives est de l'ordre de 60 à 70%). La mesure de la distribution de la taille des chaînes n'est pas une chose aisée dans le cas de chaînes aussi longues. Les mesures sont donc en général des mesures par viscosité, ce qui nous donne la masse molaire moyenne viscosimétrique, mais pas la distribution. Dans notre cas cette longueur moyenne mesurée par viscosité est donnée par le fabricant Ticona (Oberhausen, Germany).

La structure « native » est perdue lors de la première fusion. Ceci explique le petit nombre de travaux concernant la structure cristalline en sortie de polymérisation, les polymères « natifs » étant quasi systématiquement extrudés pour obtenir des granulés. L'UHMWPE fait exception

puisque sa forte viscosité à l'état fondu interdit toute extrusion, les poudres natives sont alors directement utilisées comme produit de départ pour une mise en œuvre par frittage. Quelques travaux permettent donc de se faire une idée de la structure cristalline des poudres natives d'UHMWPE [60-66]. Lors de la polymérisation il existe une compétition entre la vitesse de polymérisation et la vitesse de cristallisation, ce qui influe directement sur la densité d'enchevêtrements ainsi que sur la densité de molécules liens entre les lamelles cristallines.

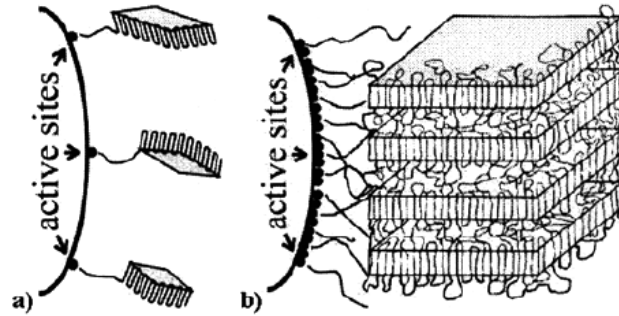


Figure 13: Schéma de l'influence de la densité de sites actifs lors de la polymérisation (a) une faible densité de sites actifs peut conduire à un matériau sans molécules liens et (b) une densité importante de sites actifs couplés à une vitesse de polymérisation rapide et à une vitesse de cristallisation lente conduisent à l'obtention d'un matériau qui peut être enchevêtré et contenir de nombreuses molécules liens. [63]

Des analyses calorimétriques différentielles (DSC pour Differential Scanning Calorimetry), comme l'ont montré de nombreux auteurs [65-67], montrent qu'une cristallinité et un point de fusion beaucoup plus élevés sont caractéristiques des poudres natives de UHMWPE. Ceci a été attribué, par la plupart des auteurs, à une conformation de chaînes hors d'équilibre, mais la véritable origine de ce phénomène n'est pas clairement comprise. En effet, certains auteurs l'attribuent à la présence de cristaux sous forme de chaînes étirées [60, 61] alors que d'autres auteurs pencheraient pour des cristaux à chaînes repliées contraints [65, 66].

Néanmoins, une caractéristique généralement admise des poudres natives de UHMWPE est le faible niveau d'enchevêtrements en comparaison avec les mêmes chaînes recristallisées à partir du fondu. En effet, la cristallisation in situ de chaînes individuelles lors de la polymérisation catalytique en suspension empêche l'enchevêtrement avec les chaînes avoisinantes [61-63]. Ce phénomène est plus ou moins prononcé selon la température de polymérisation qui est inconnue dans le cas des poudres que nous utiliserons dans ce travail. Des expériences de DSC sur nos poudres natives pourront nous conforter dans l'idée qu'elles sont fortement hors d'équilibre et faiblement enchevêtrée, sans permettre néanmoins une évaluation quantitative de ce phénomène.

Il est important de remarquer ici que la topologie moléculaire dans les poudres natives est, une fois fondue, très éloignée de la conformation en pelote statistique caractéristique de l'équilibre de l'état fondu.

Mesure du taux de cristallinité par DSC

N'ayant que très peu d'informations sur les modes de synthèse utilisés il est nécessaire de caractériser nos poudres initiales qui seront utilisées directement comme produits de départ pour le frittage. Pour cela une méthode d'analyse calorimétrique différentielle a été utilisée.

Le principe est le suivant : les transitions de phase des matériaux s'accompagnent d'un dégagement ou d'une absorption de chaleur. L'analyse calorimétrique différentielle permet donc de caractériser les changements de phase en mesurant le flux thermique échangé par un échantillon soumis à une rampe de températures et une référence soumise à la même rampe de températures. Le flux thermique exprimé en $W.g^{-1}$ peut être converti en chaleur spécifique C_p qui s'exprime en $J.g^{-1}.K^{-1}$.

Un graphique d'évolution du flux de chaleur ou de la chaleur spécifique en fonction de la température préalablement programmée est donc obtenu. Dans le cas des polymères, un graphique comme celui qui est présenté sur la **Figure 14** est obtenu. Il montre un pic endothermique lors de la fusion des cristallites et un pic exothermique lors de la cristallisation. Il est ensuite possible d'en déduire une température de fusion et un taux de cristallinité, ce qui sera utile non seulement pour la caractérisation des poudres initiales, mais également pour le choix des conditions de frittage et la caractérisation des matériaux frittés.

Un analyseur calorimétrique Pyris de PerkinElmer, étalonné à l'aide d'échantillons d'indium d'une grande pureté a été utilisée. Une vitesse de chauffe de $10^{\circ}C.min^{-1}$ a été imposée dans une gamme de température allant de $60^{\circ}C$ à $180^{\circ}C$ ce qui nous permettra d'observer la fusion lors de la montée en températures et la recristallisation du matériau préalablement fondu lors de la descente. La masse des échantillons allant de 6 à 10 mg a été mesurée grâce à une balance permettant une précision de 0.1 mg. Les courbes obtenues seront donc de la forme présentée sur la **Figure 14**. Sur ces courbes nous pouvons donc observer un pic de fusion endothermique lors de la montée en température et lors de la descente en température un pic exothermique de cristallisation.

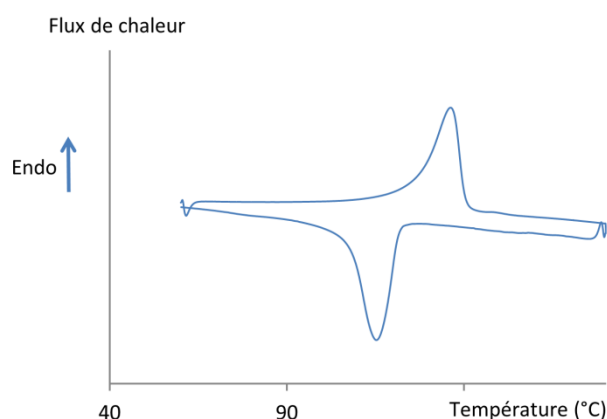


Figure 14: Exemple de thermo gramme de DSC

Les températures de fusion et de cristallisation, qui seront utilisées par la suite, ont été choisies au sommet des pics de fusion et de cristallisation. Cette température est fortement dépendante

de la vitesse de rampe, mais nos expériences étant toujours faites dans les mêmes conditions, ces valeurs seront utilisées à titre de comparaison.

Pour déterminer les taux de cristallinité d'un matériau, un calcul est nécessaire.

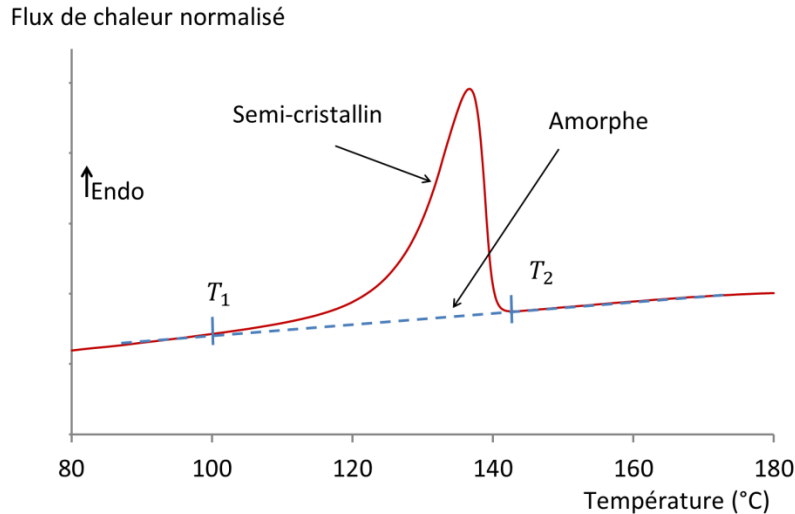


Figure 15: principe de la mesure de taux de cristallinité par DSC

Le taux de cristallinité massif est généralement obtenu comme suit :

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0}, \quad (23)$$

ΔH_f est l'enthalpie correspondant à l'aire sous le pic de fusion, mesurée entre une température T_1 prise par convention comme l'intersection de la tangente au point d'inflexion du pic et de la ligne de base et une température T_2 déterminée de la même manière après le pic de fusion (**Figure 15**). Et ΔH_f^0 est l'enthalpie de fusion d'un cristal parfait de taille infinie (pour le Polyéthylène cette valeur est bien établie, 290 J.g^{-1} [68, 69]). Néanmoins, cette valeur n'est valable qu'à la température T_f^0 et varie sur la plage de fusion du polymère [70], c'est ce que l'on peut observer sur la **Figure 16** qui montre l'évolution de l'enthalpie de fusion d'un cristal parfait de polyéthylène en fonction de la température [68]. La gamme de fusion de notre polymère se situe entre 100°C et 140°C . Dans cette gamme l'enthalpie de fusion variant très peu, nous avons choisi de d'utiliser la valeur de 290 J.g^{-1} (qui correspond sur la figure au sommet de la courbe).

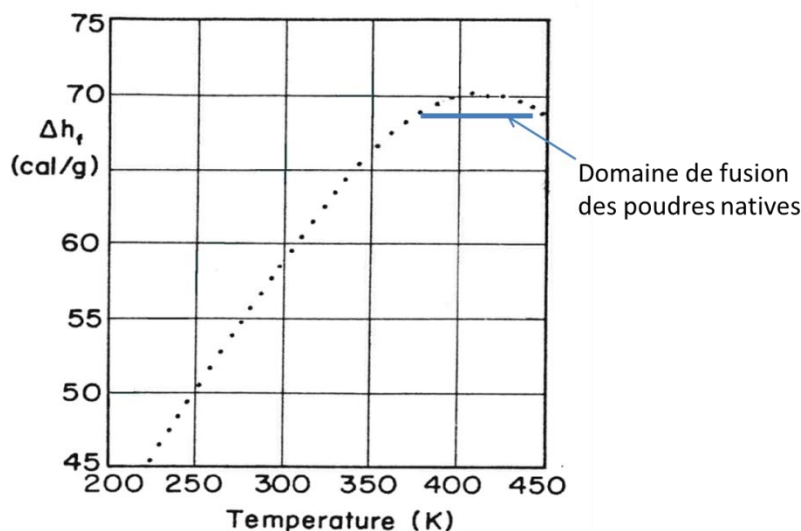


Figure 16 : évolution de l'enthalpie de fusion avec la température [68].

Les résultats de caractérisation des poudres natives sont récapitulés dans le tableau suivant Figure 17.

Grade/Masse molaire	GHR 8110 0,6 Mg.mol ⁻¹	GUR 4113 3,9 Mg.mol ⁻¹	GUR 4130 6,8 Mg.mol ⁻¹	GUR 4170 10,5 Mg.mol ⁻¹
Température de fusion de la poudre native (°C) (prise au pic) ± 1°C	140	144	142	145
Température de fusion du matériau recristallisé à partir du fondu (prise en pic) ± 1°C	138	137	136	136
Taux de cristallinité de la poudre native (%) ± 2%	68	59	59	56
Taux de cristallinité du matériau recristallisé (%) ± 2%	62	44	45	38

Figure 17: Tableau récapitulatif des caractérisations des poudres natives et recristallisées à partir du fondu par DSC

Nous pouvons d'ores et déjà observer une diminution importante du taux de cristallinité après la première fusion de la poudre native ainsi qu'une diminution de la température de fusion. Celle-ci s'explique par les modes de cristallisation qui sont différents, la poudre native est cristallisée en solution alors que le matériau recristallisé l'est à partir du fondu [60, 61]. La Figure 18 illustre ce phénomène. En effet, lorsque la poudre est préalablement fondue, le taux de cristallinité ainsi que la température de fusion diminuent.

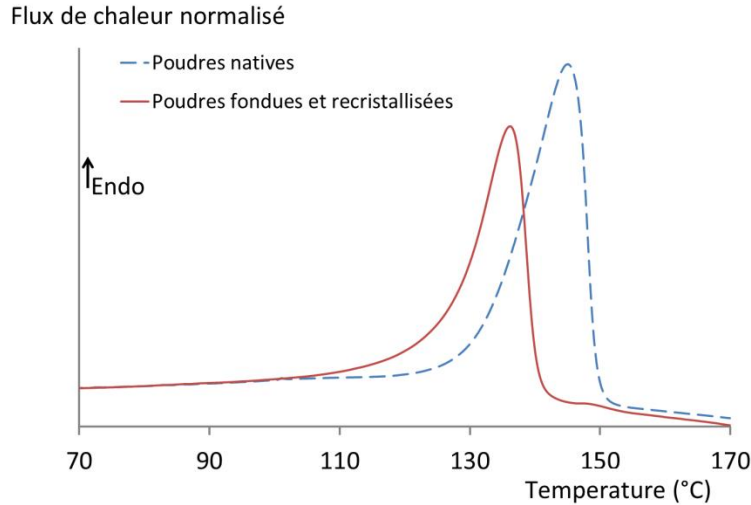


Figure 18: Graphiques de DSC sur des échantillons préalablement fondus et sur la poudre native de GUR 4113.

Mesure densité : méthode de la double pesée

Les mesures par double pesée nous permettent, par comparaison avec les mesures de DSC, de déterminer la présence ou non de porosités dans nos échantillons. Le principe est le suivant : une balance de précision est munie de deux plateaux, l'un dans l'air et le second dans un liquide. Une première pesée dans l'air donne la masse de l'échantillon M_{air} , puis une seconde pesée dans l'éthanol $M_{éth}$ donne accès au volume de l'échantillon par l'intermédiaire de la poussée d'Archimède :

$$M_{éth}g = M_{air}g - \rho_{éthanol}Vg \leftrightarrow M_{éth} = M_{air} - \rho_{éthanol}V$$

Donc :

$$V = \frac{M_{air} - M_{éth}}{\rho_{éthanol}} \text{ et } \rho_{matériau} = \frac{M_{air}}{V} = \frac{M_{air}\rho_{éthanol}}{M_{air} - M_{éth}}, \quad (24)$$

La balance utilisée nous permet d'avoir une incertitude relative de $\pm 5.10^{-3} g.cm^{-3}$.

La masse volumique de l'éthanol variant avec la température, un thermocouple est utilisé durant les mesures et la masse volumique de l'éthanol est obtenue à l'aide d'abaque.

Pour déterminer la masse volumique d'un matériau parfaitement dense, il est nécessaire de connaître son taux de cristallinité. Celui-ci a été déterminé par DSC comme nous l'avons expliqué précédemment. Les masses volumiques de la phase amorphe et la phase cristalline du PE sont connues [71]:

$$\rho_{amorphe} \cong 0,855 \pm 4.10^{-3} g.cm^{-3} \text{ et } \rho_{cristal} \cong 1.000 \pm 4.10^{-3} g.cm^{-3}.$$

La mesure du taux de cristallinité par DSC est un taux en masse alors que la mesure par poussée d'Archimède est un taux en volume donc la détermination d'une masse volumique par DSC (ρ_{th}) nécessite les transformations suivantes :

$$X_{c,masse} = \frac{\rho_c \rho_{th} - \rho_a}{\rho_{th} \rho_c - \rho_a} \text{ d'ou } \rho_{th} = \frac{-\rho_c \rho_a}{X_{c,masse}(\rho_c - \rho_a) - \rho_c}, \quad (25)$$

Les écarts des mesures de taux de cristallinité n'excédant pas 2%, la densité théorique est donnée à $\pm 5.10^{-2} g.cm^{-3}$. Ceci nous donne le seuil de porosité détectable par ces deux techniques qui est de 5 %.

Les mesures de densité par les deux méthodes (à partir du taux de cristallinité obtenues par DSC et à partir de la double pesée) seront donc comparables comme nous le verrons dans la suite.

Étude de la dégradation du UHMWPE par analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de sa température. Elle nécessite une technologie capable de mesurer avec précision la masse et la température de l'échantillon au cours du temps, l'appareil qui a été utilisé ici est une ATG Netzsh TG209F3.

Cette mesure est indispensable pour la détermination des températures accessibles pour le frittage. En effet, il est nécessaire de déterminer précisément la température maximale autorisée avant dégradation ou oxydation du matériau. Cette mesure peut se faire sous atmosphère contrôlée (en l'occurrence sous un flux d'azote) ce qui a été notre choix ici, de manière à se rapprocher le plus possible des conditions de frittage après densification sous vide. La montée en températures à 5 °C/min a été choisie de manière à avoir une bonne précision sur la température de dégradation.

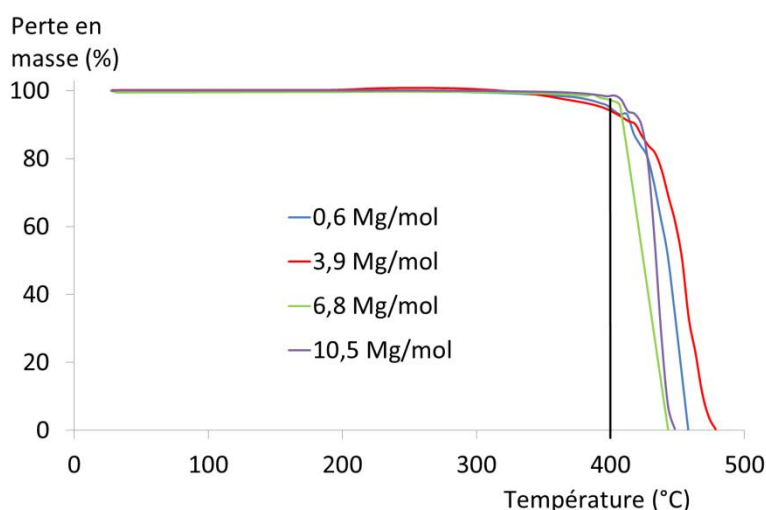


Figure 19: Graphique tiré de l'ATG, perte de masse en % en fonction de la température sous azote. La légende donne la masse molaire moyenne des différentes poudres utilisées.

Comme nous pouvons le voir sur la **Figure 19** aucune dégradation n'est visible avant 350 °C dans le cas d'expérience sous azote.

Les temps de frittage peuvent toutefois être longs, pour vérifier l'absence de perte en masse durant des temps longs deux expériences isothermes ont été réalisées, la première à 200°C durant 20h et la seconde à 300°C durant 2h et aucune perte de masse n'est observable.

Étude de la distribution de taille des grains de la poudre native de UHMWPE : granulométrie

La granulométrie est l'étude de la distribution de la taille des particules présentes au sein d'échantillons secs (poudres, farines, sables...) ou liquides (sirops, émulsions, suspensions...). La technique choisie ici est la granulométrie par diffraction laser et les expériences ont été effectuées sur un granulomètre de Malvern, MASTERSIZER 2000. Le principe est le suivant : un faisceau laser passe à travers un échantillon de particules dispersées et l'intensité de la lumière diffusée lors de ce passage est mesurée (**Figure 20**). Chaque particule diffuse la lumière selon un angle qui est fonction de sa taille. L'image de diffraction obtenue est transformée en utilisant un modèle optique et une procédure mathématique appropriée (théorie de Mie ou théorie de Fraunhofer). Le résultat obtenu donne une distribution de particules en volume (volume d'une sphère équivalente).

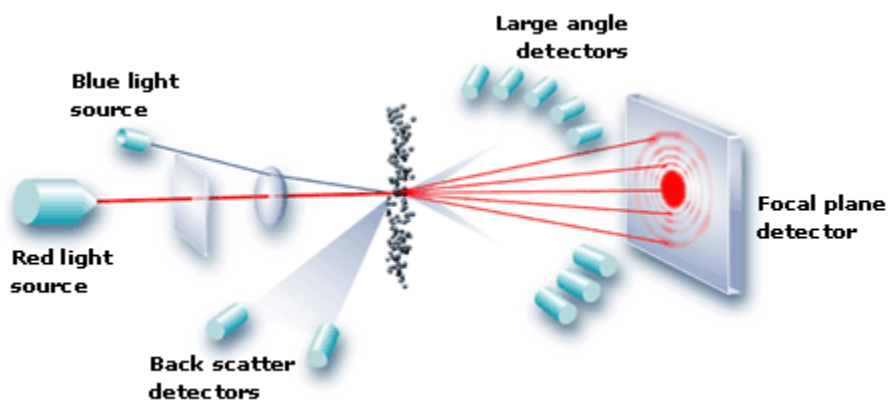


Figure 20: schéma de principe de la granulométrie

Les résultats sont présentés sur la **Figure 21** pour les différentes masses molaires à notre disposition.

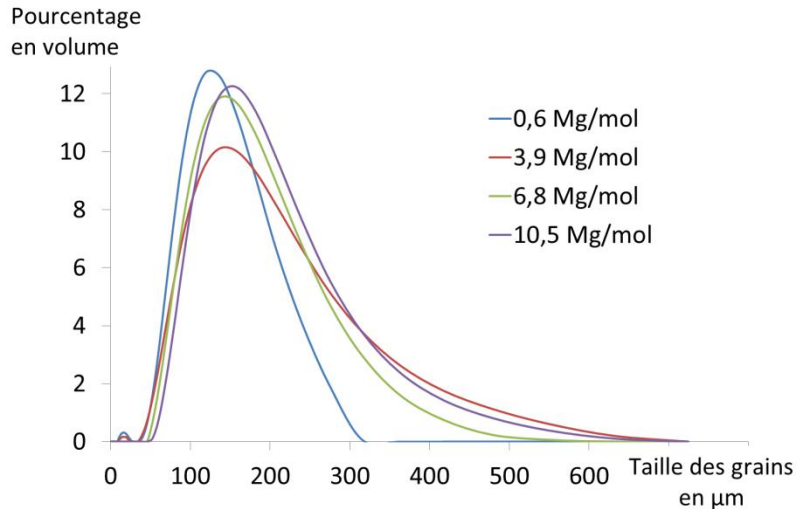


Figure 21: graphique représentant le pourcentage de grains en fonction de leur taille. La légende donne la masse molaire moyenne des différentes poudres utilisées.

Nous pouvons donc en conclure que la taille moyenne de nos grains est de 150 µm, et que la distribution de taille s'étend de 50 à 500 µm.

Diffraction des rayons X aux grands-angles

La technique de diffraction des rayons X aux grands-angles (WAXS pour Wide Angle X-ray Scattering) est utilisée pour caractériser la structure du polymère à l'échelle de son réseau cristallin.

Le principe de fonctionnement est le même que dans le cas de granulométrie, une onde électromagnétique est envoyée sur le matériau. Lorsque les rayons X vont « frapper » la matière, ils vont être diffusés par chacun des atomes. Ces rayons X interfèrent entre eux et si les atomes sont ordonnés (ce qui caractérise les cristaux) ces interférences vont être constructives dans certaines directions et destructives dans d'autres. Les angles caractéristiques des ondes diffractées permettent de caractériser la structure cristalline.

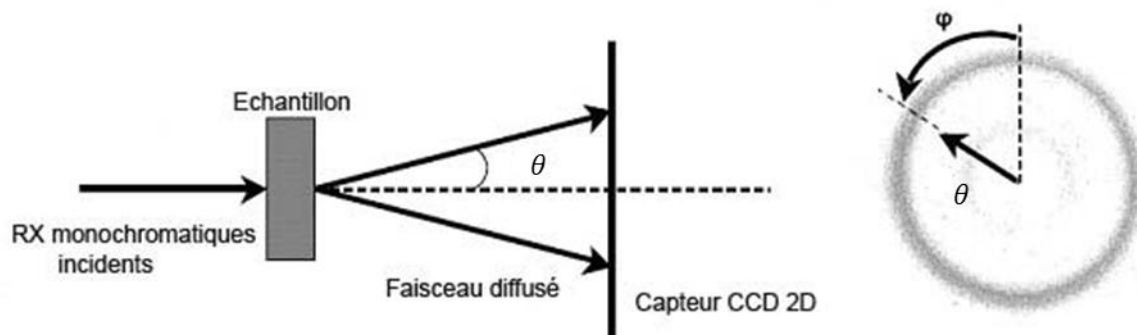


Figure 22: schéma de principe du montage de diffusion des rayons X

Le paramètre physique pertinent est le vecteur de diffusion q dont l'amplitude est donnée par la relation :

$$q = \frac{4\pi \sin(\theta/2)}{\lambda}, \quad (26)$$

Avec λ la longueur d'onde du rayonnement et θ l'angle de diffusion.

Dans le cas d'un système périodique donnant lieu à des interférences, le vecteur de diffusion du pic de corrélation est relié à la période d de la structure, par la relation de Bragg :

$$d = \frac{2\pi}{q}, \quad (27)$$

La diffraction se produit lorsque la condition de Bragg est réalisée. Pour un rayon incident de longueur d'onde, λ cette condition répond à $2d \sin\theta = k \cdot \lambda$ avec k le nombre d'onde (entier) et d l'espacement des plans lamellaires.

La diffusion des rayons X (SAXS pour Small Angle X-ray Scattering) concerne l'intensité aux petits angles de diffraction, le détecteur est alors reculé de la distance voulue en fonction de la taille des objets à observer. Cet outil devient intéressant en particulier pour la détection d'éventuelles porosités nanoscopiques, en raison du contraste de densité électronique élevé entre la matière et des cavités [72]. En effet, de façon générale, en SAXS, l'intensité diffusée est proportionnelle au carré de la différence de densité électronique entre l'objet diffusant et la « matrice ». Cette dernière sera utilisée en particulier pour confirmer l'absence de porosité importante dans nos matériaux frittés.

Le dispositif utilisé pour ces deux techniques assure l'émission d'un faisceau monochromatique de la raie K- α du cuivre ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) grâce à une anode tournante de Rigaku fonctionnant à 40 kV et 30 mA et équipée avec un point de focalisation optique multicouche XENOCs. Les images 2D sont enregistrées sur une caméra CCD de Princeton Instruments.

Imagerie par microscopie électronique

De nombreuses observations en microscopie électronique ont été effectuées à la fois sur les poudres, les matériaux frittés et les faciès de rupture. Nous avons utilisé un microscope électronique à balayage Zeiss, Supra 55VP. Ce microscope, équipé d'un canon à émission de champ, permet l'obtention d'images en mode électrons secondaires en basse tension ($\sim 1KV$) avec une résolution d'environ 2 nm. Le mode électrons secondaire est particulièrement bien adapté aux images que l'on souhaite faire, car il produit des images topographiques avec une profondeur de champ importante. De plus, l'utilisation de basse tension autorise l'observation d'échantillons isolants sans préparation préliminaire telle que la métallisation. Ceci permettant de préserver les caractéristiques originales de la surface observée.

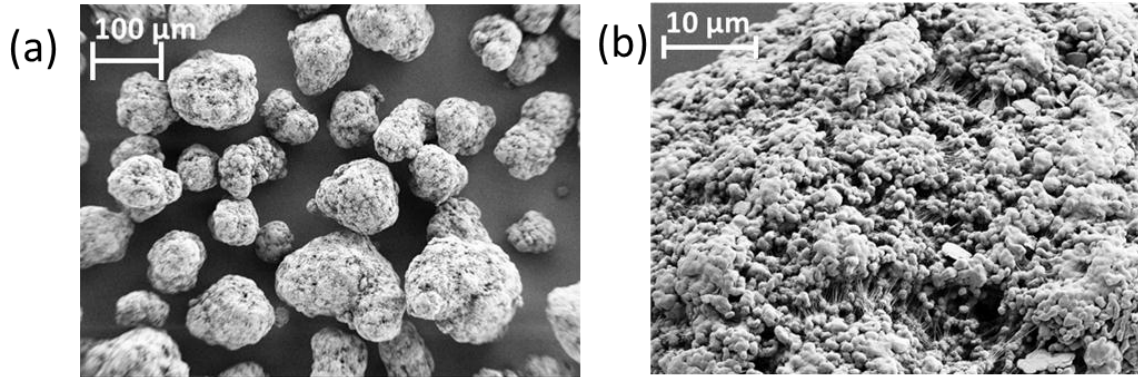


Figure 23: Poudre native d'UHMWPE ($3,9 \text{ Mg}\cdot\text{mol}^{-1}$). Observation au MEB à 0.9kV.

Comme nous pouvons le voir sur la **Figure 23** la poudre native d'UHMWPE se présente sous forme de particules d'environ $150 \mu\text{m}$ de diamètre qui sont vraisemblablement fortement poreuses. La surface des grains présente une structure nodulaire particulière plusieurs fois observée dans les publications [1, 73, 74].

La poudre native qui a été caractérisée par les méthodes présentées jusqu'à maintenant a été utilisée directement comme produit de départ pour sa mise en œuvre par frittage. Deux protocoles de frittage ont été développés, le premier pour des temps relativement longs sur une machine de compression et le second dans une « Gleeble » qui permettra, comme nous le verrons dans la suite, des frittages dans des temps extrêmement courts. Ces deux méthodes sont développées dans les deux parties qui suivent.

B. Protocole de frittage pour les temps longs

Il a été choisi de séparer le protocole de frittage en deux étapes distinctes de manière à pouvoir s'intéresser tout particulièrement aux mécanismes de diffusion au travers des interfaces. En effet, comme cela a été développé dans la partie bibliographique, le frittage des polymères peut être décrit en deux étapes distinctes : la première étant la densification conduisant au mouillage des interfaces entre les grains, et la seconde la consolidation de ces interfaces par diffusion des chaînes. Notre polymère étant semi-cristallin, le mode de refroidissement pourrait modifier la morphologie finale. Le refroidissement se fera donc toujours dans les mêmes conditions. Notre protocole de frittage sera donc séparé en trois étapes distinctes : la densification, la consolidation des interfaces par diffusion des chaînes et enfin la cristallisation.

Montage expérimental

Le frittage des poudres d'UHMWPE a été réalisé dans une machine de traction/compression sur laquelle est monté un four allant de 20 à 200 °C.

Les échantillons frittés se présentent sous la forme d'une pastille de 2 mm d'épaisseur et de 26 mm de diamètre. Pour cela un moule en inox a été réalisé, comme nous pouvons le voir sur la **Figure 24**. L'arrondi du piston supérieur permettra le rattrapage d'éventuels défauts d'alignement de la machine de compression. La bague a été réalisée en laiton de manière à faciliter le démoulage. Les perçages effectués sur le socle inférieur et le piston supérieur permettent le démoulage avec la machine de compression par insertion de goupilles dans ces emplacements.

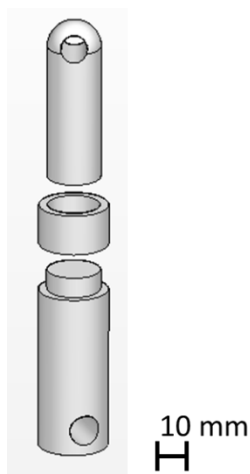


Figure 24: matrice de frittage.

Un système permettant la mise sous vide du moule de frittage a été réalisé, il est détaillé sur la **Figure 25**.

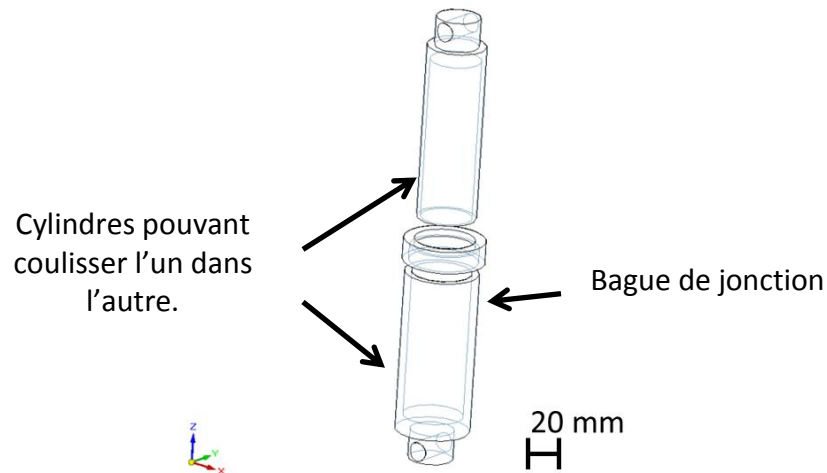


Figure 25: schéma de l'enceinte sous vide adaptable sur la machine de traction

La bague de jonction entre les deux cylindres coulissants est munie d'une gorge permettant l'insertion d'un joint en téflon. Elle est filetée sur une petite partie ce qui permet la jointure avec le cylindre inférieur et l'écrasement du joint. Le cylindre supérieur peut alors coulisser de manière à appliquer les cycles de charge et de décharge souhaités.

L'installation du montage de densification est présentée dans le schéma qui suit (Figure 26) :

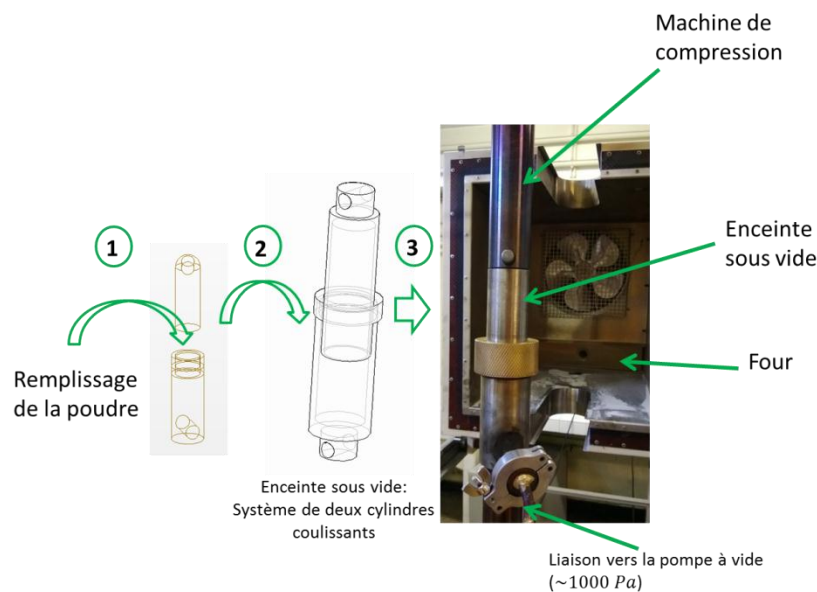


Figure 26: Schéma du montage de densification (1) remplissage de la poudre dans le moule, (2) insertion du moule dans le système de vide, (3) montage du système total sur la machine de traction.

Nous avons donc un système sous vide fixé sur une machine de compression (INSTRON 8561) à l'intérieur duquel nous pouvons mettre notre matrice. La machine de compression est munie d'un four (SERVANTIN) monté sur des rails. Ce four permet d'atteindre et de réguler à une température donnée.

Première étape : Densification

La première étape de notre frittage est, comme nous l'avons vu précédemment, la densification. Celle-ci se fait sous vide à une température inférieure à la température de fusion de manière à pouvoir négliger la diffusion des chaînes.

Conditions de densification

Le montage décrit précédemment nous permet de faire des cycles de charge et de décharge ainsi que des mises en température et refroidissement, le tout sous vide.

Les cycles de pressions et de températures sont présentés sur la **Figure 27**.

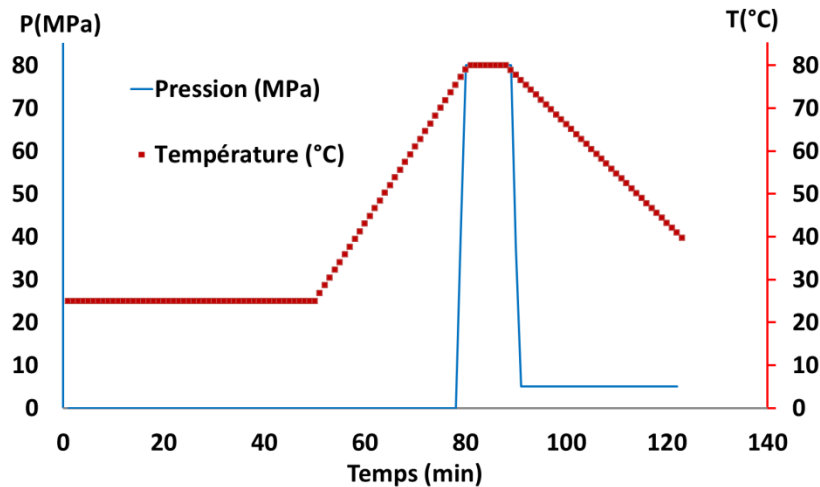


Figure 27: graphique présentant les conditions de la densification (première étape du protocole de frittage).

La poudre est donc placée dans le moule, puis un pompage est fait durant 45 min pour atteindre un vide autour de 1000 Pa. Ensuite le système est chauffé dans un four préalablement préchauffé, pendant 25 min de manière à atteindre une température dans la poudre de 80 °C. Cette température est maintenue durant 10 min sous une pression de 80 MPa.

Ces conditions de densification ont été optimisées grâce à des mesures de densité couplées à des mesures de taux de cristallinité par DSC. Avant de choisir les conditions décrites précédemment chacun des paramètres ont été testés :

- la durée du pompage initial a varié entre 15 minutes et 20 h et aucune différence de densité n'est observée entre 45 min et 20 h.
- la température a varié entre 50 °C et 120 °C et aucune différence de densité n'est observée entre 80 °C et 120 °C
- plusieurs pressions (5, 20, 50 et 80 MPa) ont été testées pendant 10 min, 30 min et 2 h et la pression de 80MPa pendant 10 min semble idéale (une pression plus importante est rendue impossible par les limites de la machine de compression).

Optimisation de l'étape de densification

Comme il a été dit précédemment le but de cette première étape de frittage est le mouillage des interfaces de manière à se concentrer par la suite sur la diffusion des chaînes. Cette étape est donc primordiale et a nécessité d'être validée par plusieurs expériences.

Plusieurs techniques ont donc été mises en place :

- Des mesures de densité couplées à la DSC, ce qui nous permet de déterminer un taux de porosité éventuel.
- Des mesures par diffusion des rayons X aux petits angles, ce qui permet de détecter d'éventuels pores dont les tailles sont comprises entre 1 et 60 nm.
- Les pores de taille micronique ou plus ne nous sont pas accessibles directement. Mais des images par microscopie électronique nous permettront néanmoins d'estimer si des pores de tailles importantes sont présents.

Dans un premier temps, les conditions de densification ont été optimisées par des mesures de densité en utilisant la méthode de la double pesée couplée à des mesures de DSC. Le tableau suivant récapitule les résultats obtenus par ces deux méthodes à l'issue de l'étape de densification, pour les différentes masses molaires à notre disposition.

Grade/Masse molaire	GHR 8110 0,6 Mg.mol ⁻¹	GUR 4113 3,9 Mg.mol ⁻¹	GUR 4130 6,8M g.mol ⁻¹	GUR 4170 10,5M g.mol ⁻¹
Masse volumique obtenue par double pesée ($\pm 5 \cdot 10^{-3} \text{ g.cm}^{-3}$)	0,935	0,925	0,92	0,925
Masse volumique obtenue par DSC ($\pm 5 \cdot 10^{-2} \text{ g.cm}^{-3}$)	0,94	0,93	0,93	0,92

Figure 28: tableau récapitulatif des densités mesurées par la méthode de la double pesée couplée aux mesures par DSC pour toutes les masses molaires étudiées

Comme nous avons pu le voir dans la description détaillée de la méthode de la double pesée, les écarts entre les deux types de mesures par DSC et par double pesée sont dans la marge d'erreur des mesures.

Ces résultats nous permettent de conclure que l'on obtient un matériau dans lequel le volume de la porosité n'excède pas 5%.

L'absence de trous visibles par mesure de diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) nous conforte dans l'idée d'une absence de porosité ou d'une porosité très faible et donc non détectable. En effet, l'absence de diffusion aux très petits angles confirme qu'il n'existe pas de porosité dans la gamme 1-60nm.

Ces différentes techniques permettent donc de supposer que la densification est efficace, mais les tailles de pores supérieurs à 60 nm restent inaccessibles.

L'imagerie électronique complète ce travail. On observe, sur cette image à l'issue de la pré-compaction Figure 29, des décohésions n'excédant pas 10 microns d'épaisseur. Les décohésions qui sont néanmoins visibles sont très certainement dues en grande partie au mode de rupture.

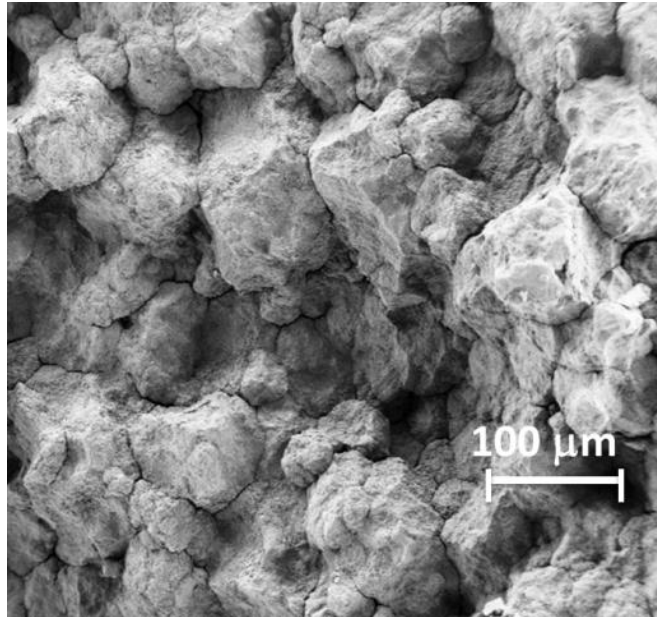


Figure 29 : matériau densifié après fracture. Observation au MEB à 0,9 kV.

En complément la **Figure 30**, montre une image MEB obtenue après cryofracture, à l'issue du frittage, qui se fait sous faible pression (5MPa très inférieurs à la pression de pré-compaction qui est de 80MPa). La taille des grains étant en moyenne de 150 microns, plusieurs interfaces sont nécessairement contenues dans cette image. Or aucun pore n'est visible.

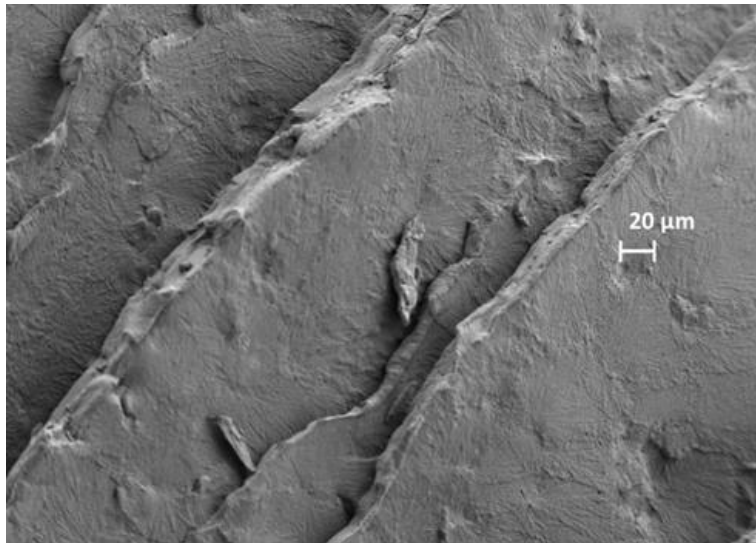


Figure 30: matériau après frittage complet après cryofracture. Observation MEB à 0,9 KV.

Ceci nous permet donc de conclure que la porosité du matériau à l'issue de l'étape de pré-compaction est vraisemblablement insignifiante. Par ailleurs, rien ne nous permet de croire qu'il existe des pores dont les tailles seraient uniquement supérieures à 60 nm, tout en conservant

un volume total inférieur à 5 %. Néanmoins, s'il reste quelques pores ils seront certainement résorbés rapidement lors de la fusion.

L'échantillon obtenu à l'issue de cette étape est très fragile (il n'y a pas de consolidation aux interfaces) et ne peut donc pas être testé par des essais de traction. Ce n'est qu'après la seconde étape de frittage que l'échantillon est prêt à être testé.

De plus, il a été vérifié par des mesures de DSC que la structure cristalline de la poudre native n'a pas été affectée par cette première étape du traitement. En effet les différences entre les deux courbes sont contenues dans les barres d'erreurs déterminées précédemment (la mesure du taux de cristallinité à $\pm 2\%$ et la température du pic de fusion à $\pm 1^\circ\text{C}$).

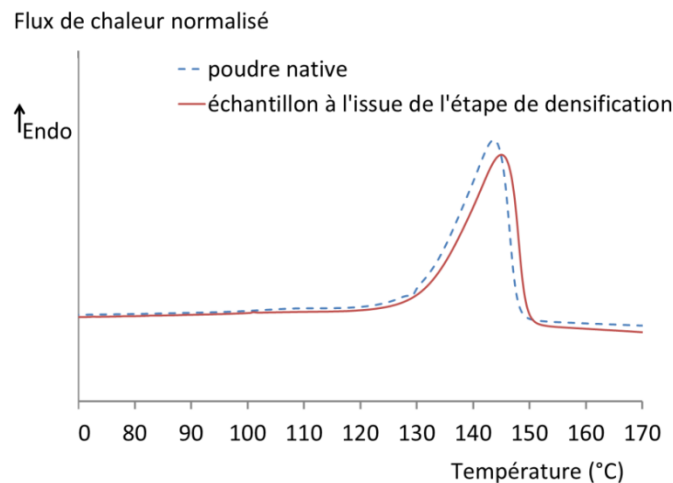


Figure 31: comparaison de la poudre native et de l'échantillon à l'issue de l'étape de densification (moyenne effectuée sur 4 essais pour chacune des masses molaires).

Seconde étape : diffusion des chaînes au travers des interfaces

Pour la seconde étape le système sous vide est retiré, comme on peut le voir sur la **Figure 32**, ceci permet une chauffe plus rapide (de l'ordre de 15 minutes, dont 5 minutes passées au-dessus du point de fusion).

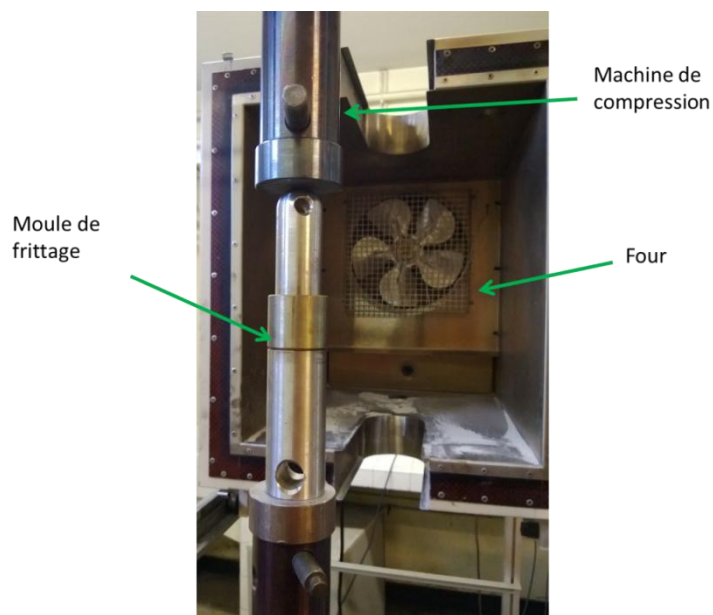


Figure 32: montage pour la seconde étape du frittage.

La seconde étape du frittage est la diffusion des chaînes au travers des interfaces. Cette étape se fera au-dessus de la température de fusion pour permettre aux chaînes de se mouvoir. Durant cette étape, les paramètres variables seront la température (toujours supérieure à la température de fusion) et le temps passé à cette température. Un cycle de pression identique pour tous les échantillons a été choisi, ce qui permettra, comme nous le verrons plus tard, de séparer les effets de la cocrystallisation de ceux du réenchevêtrement. Une pression de 5MPa est maintenue durant la phase de chauffe et de maintien de la température. Puis, lors du refroidissement, une pression de 20MPa est appliquée pour empêcher les retassures lors de la cristallisation/cocrystallisation.

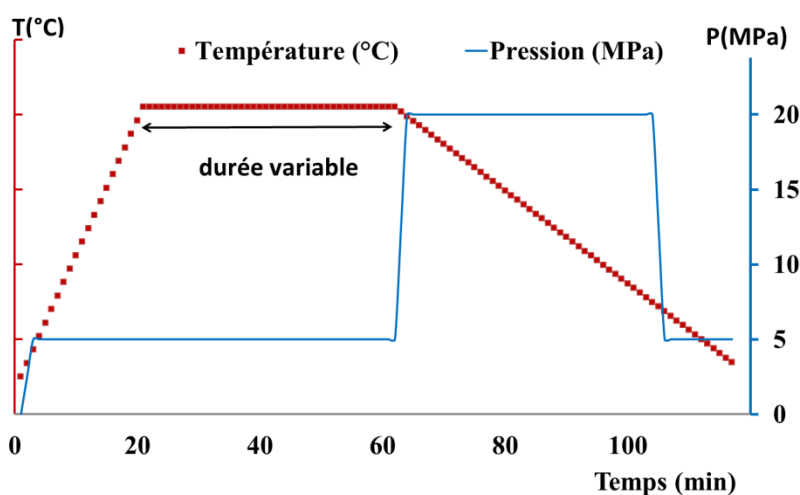


Figure 33: graphique présentant les conditions lors des deux dernières étapes de frittage que sont la diffusion des chaînes aux interfaces et la cristallisation lors du refroidissement.

De plus, grâce à la séparation des deux étapes densification/diffusion des chaînes aux interfaces, la seconde étape peut se faire sans le système sous vide. Ceci permet de diminuer le temps de mise en température. Le temps passé entre la température de fusion (140°C) et la température choisie (au maximum 200°C) est alors ramené à 5 min au maximum.

Il est alors possible d'utiliser une autre machine, en l'occurrence une presse, ce qui donne accès à des températures plus élevées (entre 200 °C et 250 °C) températures qui étaient inaccessibles avec le four monté sur la machine de compression. Une matrice plus petite peut alors être utilisée, ce qui permet de minimiser le temps de chauffe qui a été réduit à 5 minutes pour atteindre 150 °C, et 3 minutes entre 140 °C et 250 °C dans le cas d'un frittage à 250°C.

Étant donné ces durées de mise en température importantes, les temps de frittage accessible par cette technique ne peuvent pas être inférieurs à 15 minutes. Pour permettre des temps de frittage de l'ordre de la minute, une autre technique a été mise en place, elle sera présentée par la suite.

Récapitulatifs des différentes étapes du protocole de frittage

Le schéma qui suit récapitule toutes les étapes du frittage :

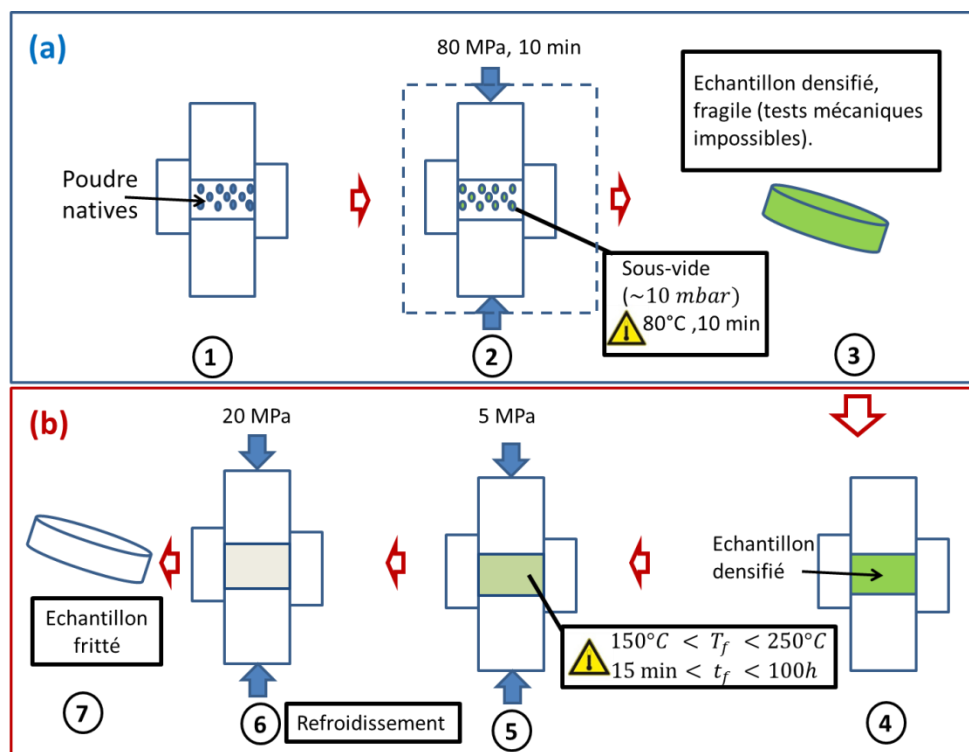


Figure 34: Schéma récapitulatif des différentes étapes du protocole de frittage. (a) densification en dessous du point de fusion, (b) chauffage au-dessus du point de fusion et refroidissement

La **Figure 35** présente des images de microscopie électronique à balayage à différentes étapes du frittage.

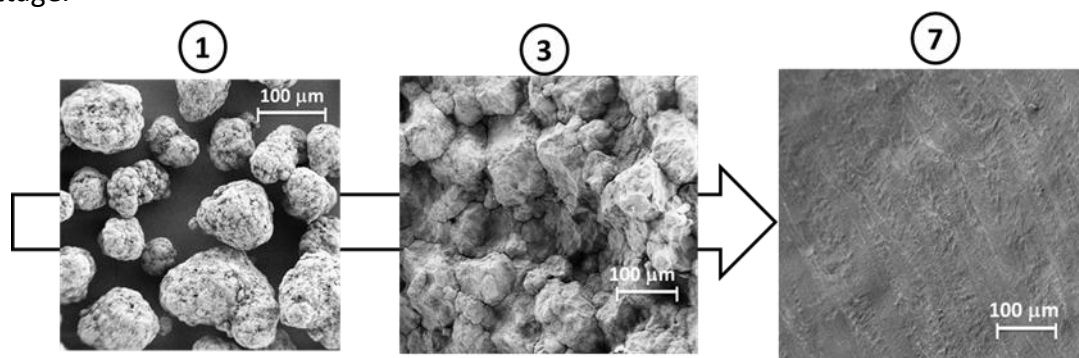


Figure 35: Observations des différentes étapes de frittage par microscopie électronique à balayage en basse tension. Les numéros correspondent aux étapes présentées dans la Figure 34.

C. Frittage dans des temps courts : La Gleeble

Présentation générale de la machine

La Gleeble a été imaginée pour permettre la simulation de procédés de soudage. Utilisée en général pour des essais sur des métaux, elle permet de reproduire des cycles de pression et de températures extrêmes. Lors des essais réalisés avec la Gleeble, l'échantillon est placé entre deux mors, à l'horizontale, puis le chauffage de l'échantillon se fait par circulation d'un courant électrique dans les mors via des pièces de cuivre. Les séquences de chauffe et de refroidissement sont totalement paramétrables, grâce un système de chauffe par effet joule contrôlé par des thermocouples soudés directement sur l'échantillon (dans le cas d'un matériau conducteur). Elle permet de monter jusqu'à 1000 °C par seconde lors d'essai effectué sur des aciers. Il est également possible de faire des trempes à l'air ou à l'eau. L'enceinte sous atmosphère contrôlée permet de faire des essais sous vide réalisés par une pompe primaire dans un premier temps, puis aux alentours de 100 Pa, c'est une pompe à diffusion qui prend le relais pour aller jusqu'à 0,1 Pa.

En plus de ces traitements thermiques, la Gleeble permet de réaliser des traitements mécaniques via un bras mobile qui peut appliquer des forces allant jusqu'à 100 kN, avec des vitesses allant de 0,1 mm.s⁻¹ à 1 m.s⁻¹.

Grâce à son système de chauffe par circulation de courant, ce dispositif devrait permettre de faire des frittages en des temps extrêmement courts (de l'ordre de la minute) ce qui était inaccessible avec la méthode présentée précédemment.

Adaptation au frittage de l'UHMWPE

La Gleeble a été imaginée, comme il a été dit précédemment pour reproduire des cycles de compression/traction et de chauffe sur des matériaux conducteurs. Dans notre cas, il sera donc nécessaire d'adapter ce dispositif à un matériau isolant. Pour cela une matrice conductrice est nécessaire.

Le matériau choisi pour cette matrice est un alliage de titane (TA6V) avec une résistance élastique élevée (830MPa) et une température d'utilisation (800 °C) supérieure à celle de la dégradation du UHMWPE (400 °C), les pistons seront également faits dans ce matériau. De plus ce matériau à l'avantage de ne pas « gripper » contrairement à l'inox. En effet, lors d'études préliminaires, le « grippage » des pistons contre la matrice a conduit à des arc-boutements des pistons à l'intérieur de la matrice ce qui peut abimer définitivement la matrice et tordre les pistons au point qu'ils ne soient plus utilisables.

Le diamètre des échantillons est de 5 mm de manière à minimiser les gradients thermiques. En effet, le chauffage de l'échantillon se fait uniquement par l'intermédiaire de la matrice dans laquelle passe un courant électrique (effet joule). Donc plus le diamètre de l'échantillon de polymère est grand, plus le gradient de température risque d'être important. La longueur de l'échantillon est limitée par la place disponible dans la machine ce qui le ramène à 27 mm à l'issue du frittage. Les échantillons sont donc des cylindres de 5 mm de diamètre et de 27 mm de longueur.

Le contrôle de la température dans cette machine se fait généralement en soudant des thermocouples de consigne directement sur l'échantillon. Ceci est possible dans le cas de matériau métallique, mais devient impossible dans notre cas. Les thermocouples seront donc soudés sur la matrice en son centre.

La **Figure 36** récapitule les différents éléments du montage de frittage dans la Gleeble.

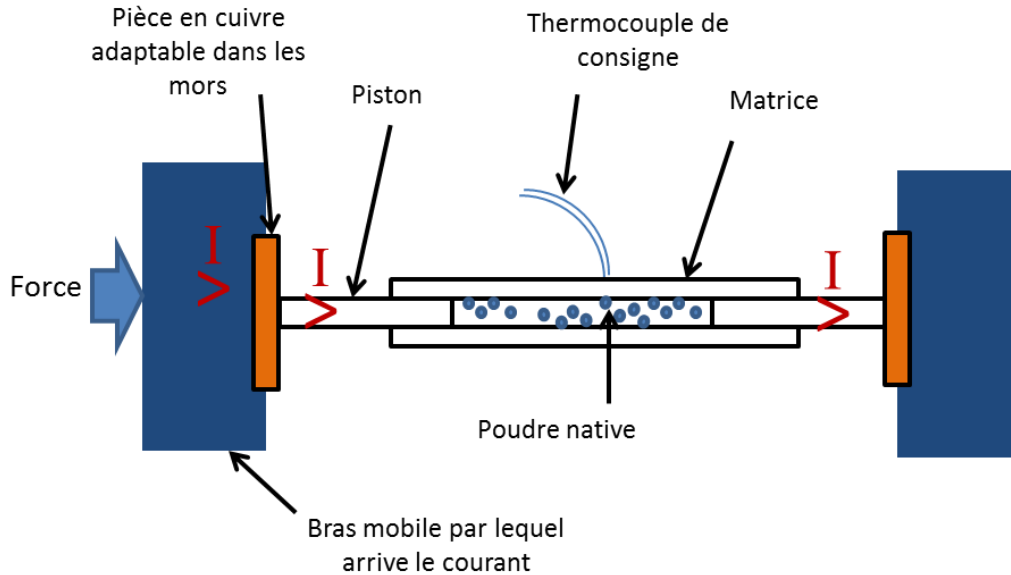


Figure 36: Schéma du premier montage de frittage dans la Gleeble.

Un des points délicats de ce système a été découvert à nos dépens. Les pistons qui sont en contact avec les plaques en cuivre et donc au travers desquels passe le courant coulisent dans la matrice et sont donc en contact « fluctuant » avec la matrice dans laquelle circule également le courant électrique. Des arcs électriques peuvent alors se produire ce qui peut conduire au soudage des pistons sur la matrice. Pour éviter cela, une dérivation au niveau des mors de la machine a été faite de la manière suivante : des plaques de cuivre s'insèrent dans les mors adaptés à ce dispositif. Un fil en cuivre gainé est enfilé dans des cosses elles-mêmes soudées sur la plaque en cuivre. De l'autre côté, la cosse est encastrée et soudée dans une bague en cuivre fileté qui se monte sur la matrice. Le courant circule donc des mors de la Gleeble à la matrice par ce système. L'isolation entre les pistons et la plaque en cuivre se fait ensuite par l'ajout de plaques en polymère. Pour éviter l'encastrement des pistons dans la plaque en polymère, de plaques en aluminium ont été ajoutées pour répartir les forces de pression comme nous pouvons le voir sur la **Figure 37**.

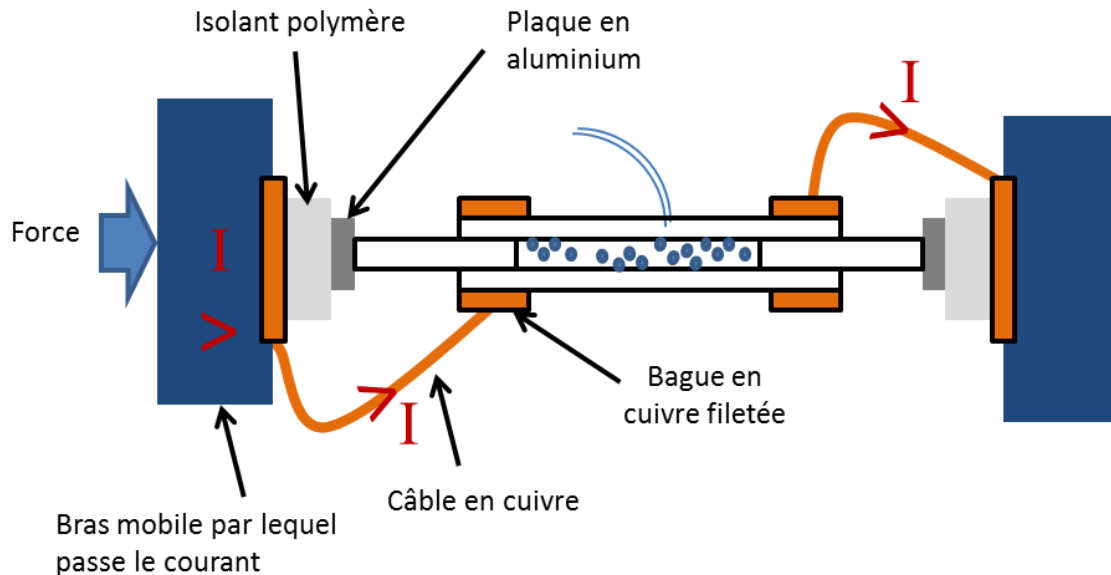


Figure 37: Schéma du montage de frittage dans la Gleeble, déviation du courant au niveau des pistons.

Le démoulage est toujours une étape délicate, en particulier dans le cas d'échantillons « mal frittés » et donc fragiles. Nous avons donc choisi de faire une matrice en deux parties. Elle se ferme en vissant les bagues en cuivre dont nous avons parlé précédemment. Le problème rencontré ensuite concerne les fuites, en effet après un échec avec une matrice en 2 parties nous avons choisi de faire une matrice emboîtable (**Figure 38**). Pour éviter la déformation de la matrice en son centre, due aux pressions importantes lors du frittage, une longue bague a été ajoutée permettant de maintenir les deux parties collées sans pour autant perturber la thermique. Les trous dans la bague permettent de souder les thermocouples directement sur la matrice.

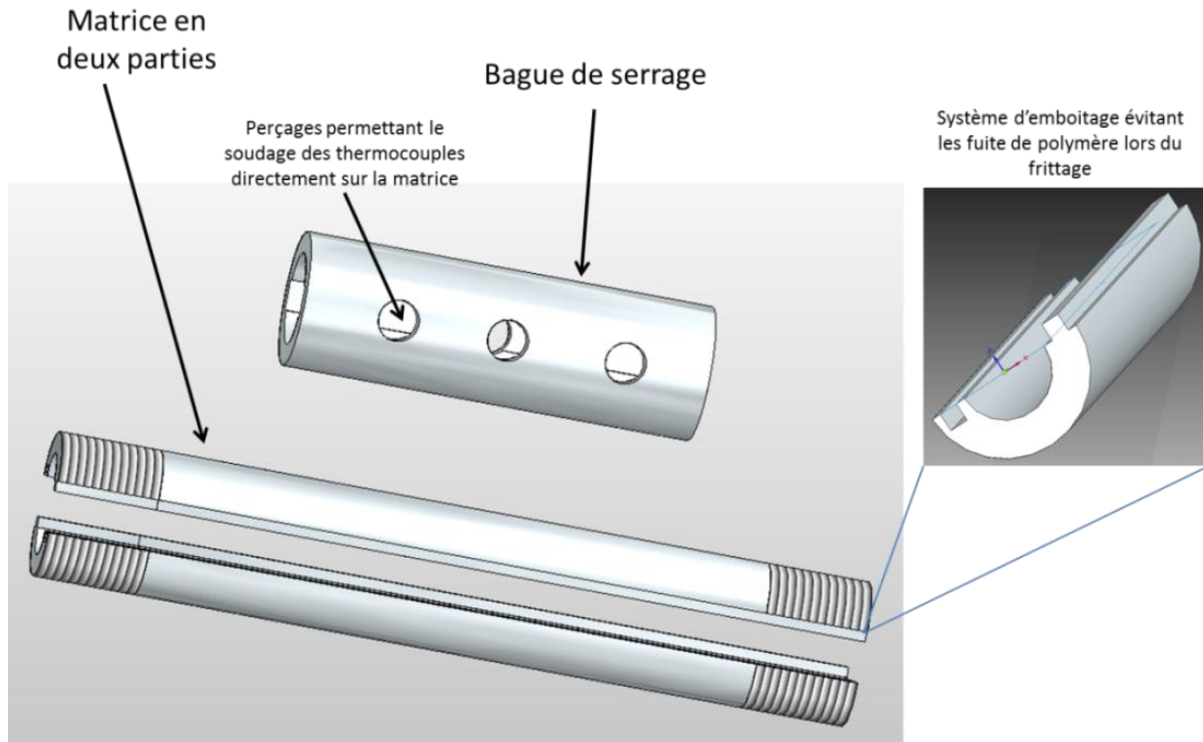


Figure 38: Schéma du moule final choisi pour le frittage dans la Gleeble

Grâce à ce dispositif, nous avons donc pu explorer des temps courts de frittage allant de la minute à une trentaine de minutes. La photo suivante montre le dispositif final utilisé pour le frittage dans la Gleeble.

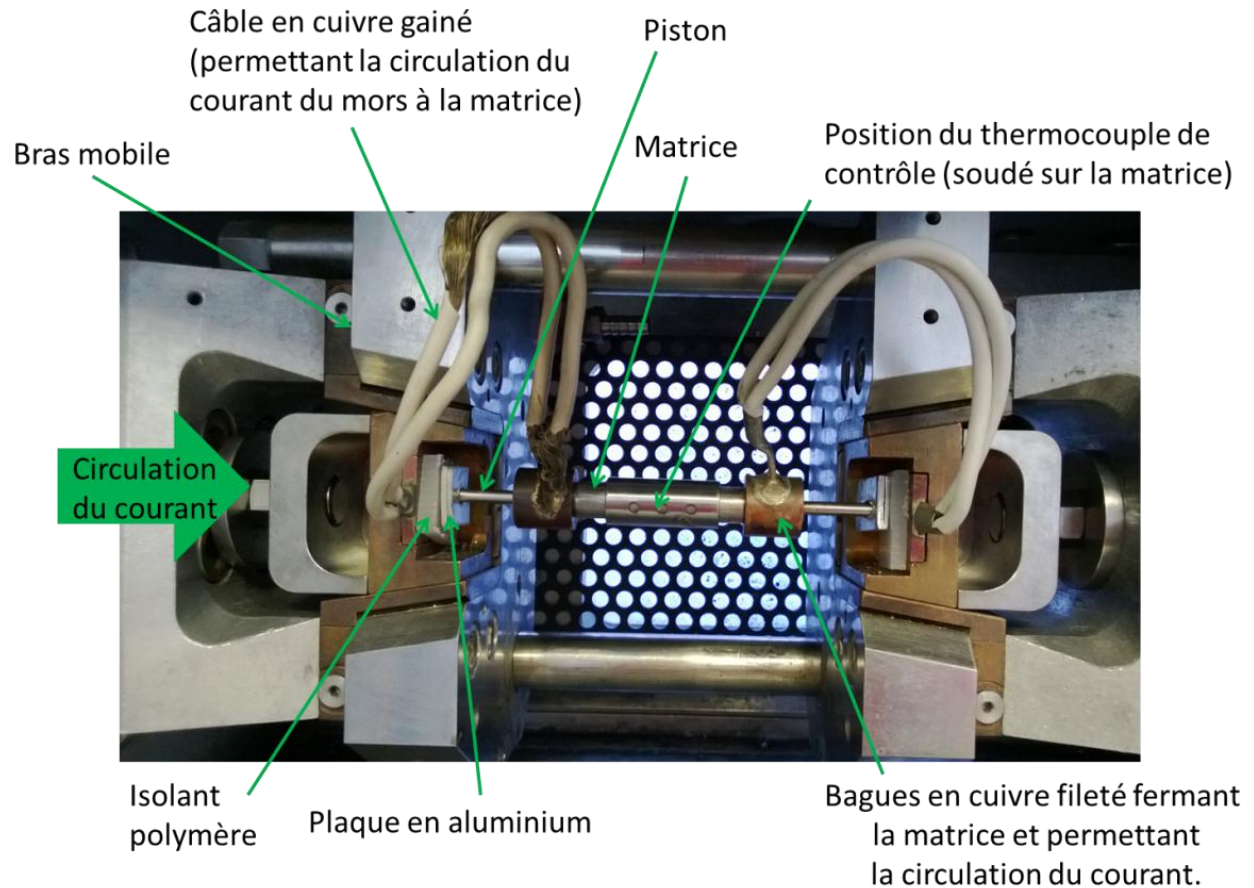


Figure 39: Photo du montage de frittage dans la Gleeble.

Protocole de frittage adapté à cette machine et calibration des températures

Le protocole de frittage a demandé quelques adaptations en particulier pour tirer parti de la rapidité du système de chauffe, mais également parce que la cellule de force est beaucoup moins précise que dans celle de la machine de traction. Les conditions sont détaillées dans la **Figure 40**. La densification se fait sous les mêmes conditions (80 °C, 80MPa), mais le vide se fait plus rapidement (15min) et la chauffe également (2 minutes). Cette étape a également été validée par des mesures de densité par double pesée.

Dans ce cas, il n'est pas nécessaire de sortir l'échantillon après densification, le fait d'être sous vide ne ralentissant pas la chauffe, la diffusion des chaînes se fait donc également sous vide. La température choisie pour réaliser ces essais est de 200 °C. Le temps de chauffe a été ramené à 2 minutes, dont 30 secondes passées au-dessus du point de fusion. La durée de maintien varie entre 1 min et 15 min. Puis, de manière à accélérer le refroidissement et pour se rapprocher le plus possible des conditions de frittage dans la machine de traction, le vide est coupé et une pression de 50 MPa est maintenue jusqu'à une température de 40 °C.

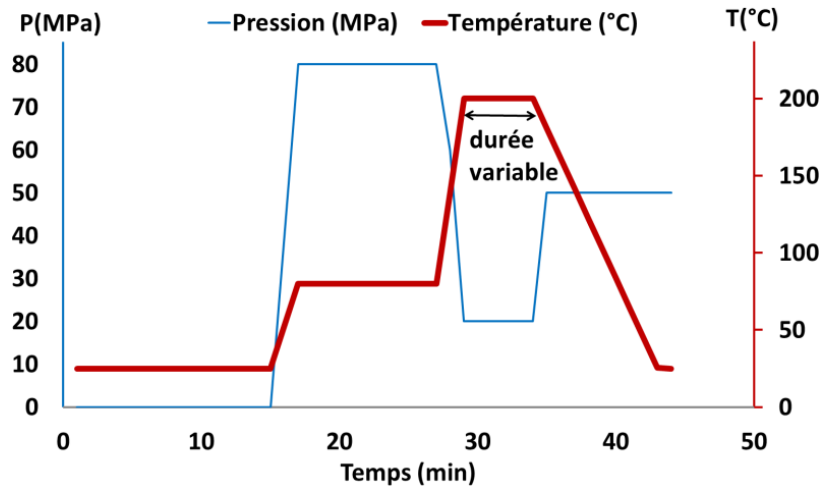


Figure 40 : graphique présentant les conditions de frittage dans la Gleeble (y compris la densification).

Ce protocole a été validé par des mesures directes de températures (**Figure 41**) dans la poudre grâce à des pistons percés dans lesquels sont introduits des thermocouples. Un thermocouple a également été soudé sur la matrice en plus du thermocouple de consigne de manière à vérifier l'absence de gradient.

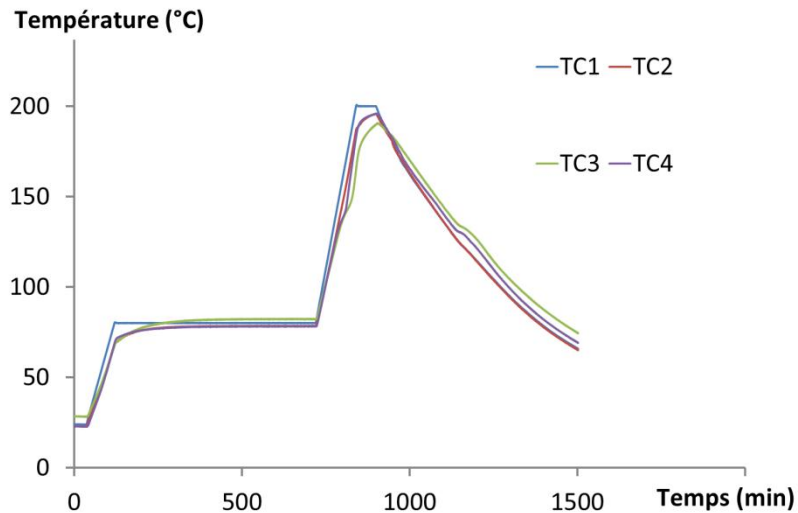


Figure 41: évolution des températures mesurées sur la matrice (TC2) et à l'intérieur de la poudre par grâce à des pistons percés (TC 3 et 4). TC1 correspond au thermocouple de consigne.

Les échantillons obtenus sont ensuite testés mécaniquement par des essais de traction à différentes températures.

D. Essais mécaniques choisis pour la caractérisation des matériaux frittés

La caractérisation des polymères peut se faire par deux grandes familles d'essais mécaniques : les essais aux petites déformations avec la DMA (pour « Dynamic mechanical analyzer ») ou aux grandes déformations avec des essais de traction. Notre choix s'est donc porté sur ces deux types d'essais :

- Un pendule de torsion et un rhéomètre pour les petites déformations
- Des essais de traction à différentes températures pour les essais aux grandes déformations.

Pendule

Les propriétés en fondu de l'UHMWPE ont été mesurées à l'aide d'un pendule de torsion ou DMA développé au laboratoire MATEIS [75]. Le principe est le suivant, une sollicitation mécanique sinusoïdale en torsion est imposée à l'échantillon par l'intermédiaire d'un champ magnétique et d'une tige équipée d'un aimant. La déformation est mesurée grâce à un système composé d'un réflecteur et de deux lasers.

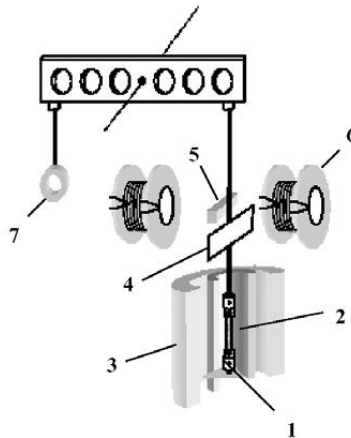


Figure 42: Schéma du pendule de torsion. (1) Échantillon. (2) Four. (3) Cryostat. (4) Réflecteur. (5) Aimant. (6) Bobine de Helmholtz. (7) Contre poids.

Les mesures ont été faites en torsion à 1 Hz avec une rampe de températures allant de 25 °C à 350 °C à 1° C.min⁻¹. La dimension des échantillons est de 10 × 3 × 1 mm. Cette expérience nous permet donc de suivre le module de cisaillement en fonction de la température à 1 Hz.

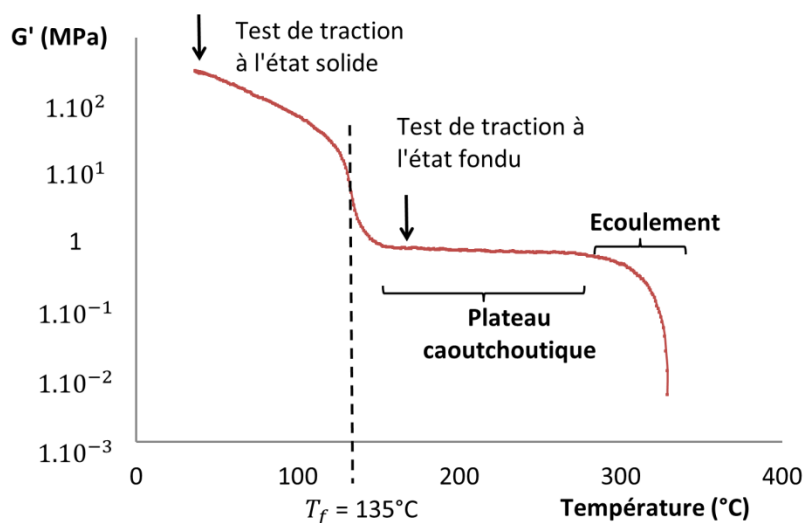


Figure 43: DMA en cisaillement du GUR 4113: balayage en températures à une fréquence de 1 Hz

Le plateau caoutchoutique de l'UHMWPE de masse molaire moyenne de $3,9 \text{ Mg.mol}^{-1}$ s'étend de 135 °C à plus de 300 °C . La viscosité de ce matériau à l'état fondu lui confère un module en cisaillement de l'ordre du MPa sur ce plateau. Il est alors possible de réaliser des essais de traction à la fois au-dessus et en dessous de la température de fusion (comme schématisé sur la **Figure 43**).

Essais de traction (grandes déformations)

Les essais de traction ont été réalisés avec une machine MTS 1/ME sur laquelle est monté un four MTS CE412. Cette machine est munie d'une cellule de force de 5 kN utilisée pour la traction à température ambiante et d'une cellule de 100 N utilisée pour les essais à des températures supérieures à la température de fusion (150 °C et 160 °C).

À partir d'une pastille frittée dans la machine de compression (26 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur) deux éprouvettes de traction peuvent être découpées à l'aide d'un emporte-pièce, les dimensions de ces éprouvettes sont données sur la **Figure 44**. Les têtes ne sont pas complètes, mais des mors grippant permettent de s'affranchir de ce problème.

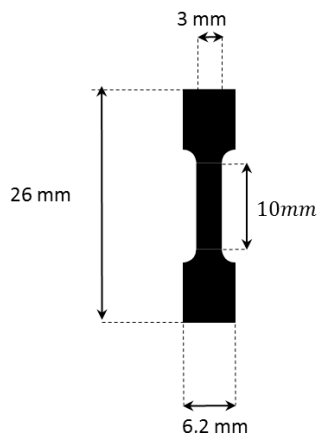


Figure 44: dimension des éprouvettes de traction obtenue à partir des pastilles frittées dans la machine de compression.

Adaptation du montage de traction aux échantillons frittés dans le Gleeble

Les échantillons obtenus dans la Gleeble ont une géométrie très différente de ceux obtenus par frittage dans la machine de compression. En effet les échantillons de la Gleeble se présentent sous forme de cylindre de 5 mm de diamètre et ont une longueur comprise entre 25 et 30 mm. Il est donc, dans ces conditions impossible d'obtenir des éprouvettes à l'aide d'un emporte-pièce.

Il a donc été nécessaire de faire un usinage consistant à réduire la section au centre de l'éprouvette. On obtient alors une éprouvette cylindrique sous forme d'haltère dont les dimensions sont présentées dans la **Figure 45**.

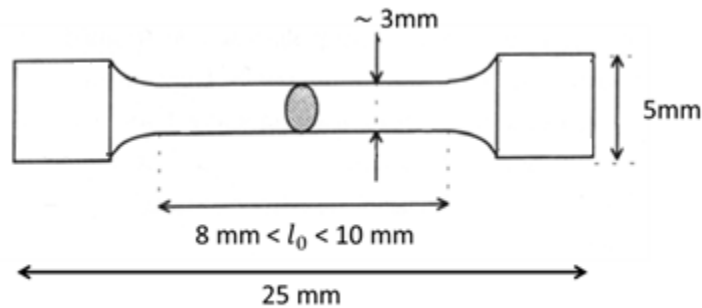


Figure 45: dimension des éprouvettes frittées dans la Gleeble après usinage.

Des mors ont également été réalisés de manière à s'adapter à la géométrie de nos éprouvettes.

Le temps de chauffe dans le cas des essais de traction à 150 °C a été optimisé, mais n'a pas pu être ramené à un temps inférieur à 10min (dont 5 minutes passées entre 135 °C et 150 °C) malgré le préchauffage du four. Ce temps peut être accepté lorsque le frittage le plus court est de 15 minutes, mais devient extrêmement long lorsqu'il est comparé à des temps de frittage de l'ordre de la minute (réalisés dans la Gleeble).

Pour diminuer ce temps de chauffe, le montage de traction a été placé dans un bain d'huile. Les forces mises en jeu étant très faibles dans le cas de la traction au-dessus du point de fusion, le bain d'huile a pu être posé directement sur la partie inférieure de la machine de traction et un aimant a été déposé au fond. Le mors inférieur a été fabriqué dans un matériau aimanté de manière à être attiré par l'aimant lors de la descente de l'échantillon dans le bain d'huile.

Le temps de chauffe est alors ramené à 1minutes et 30 secondes (dont 30 secondes entre 135 °C et 150 °C), ce qui est compatible avec les temps de frittage réalisé dans la Gleeble.

Partie 3 : Résultats et Discussions

Dans cette partie, l'avancement de la compréhension des mécanismes permettant le frittage du UHMWPE sera étudié sous quatre aspects :

- L'influence du temps et de la température de frittage dans le cas d'une masse molaire de $3,9 \text{ Mg.mol}^{-1}$ sera détaillée sous forme d'article.
- Puis le cas du frittage durant des temps très courts sera abordé.
- L'influence de la masse molaire sera ensuite étudiée.
- Pour finir, la déformation locale (grain/interface) sera étudiée.

Dans chacun des cas soulevés, la dualité cocristallisation/réenchèvement, qui sont les deux principaux mécanismes permettant le frittage des polymères déterminés lors de l'étude bibliographique, sera étudiée à travers des essais de traction au-dessus et en dessous de la température de fusion.

A. Diffusion Versus Cocrystallization of Very Long Polymer Chains at Interfaces: Experimental Study of Sintering Of UHMWPE Nascent Powder

T. DEPLANCKE,¹ O. LAME,¹ F. ROUSSET,^{2,3} I. AGUILI,¹ R. SEGUELA,¹ G. VIGIER¹

- 1) MATEIS, CNRS INSA Lyon UMR5510, Bat. Blaise Pascal, 69621 Villeurbanne, France.
- 2) Univ-Lyon, CNRS INSA Lyon UMR5008, CETHIL, Bat. Sadi Carnot, 69621 Villeurbanne, France.
- 3) Univ-Lyon1, 69622 Villeurbanne, France.

Abstract

Ultra High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE) has been processed by means of sintering of a nascent powder. Particular attention was paid to the pre-compaction of the powder just below the melting point (T_m) under vacuum. The particle welding was subsequently carried out under pressure at various temperatures above T_m for various durations. Tensile drawing experiments performed either at room temperature or above T_m enabled to discriminate the role of chain interdiffusion through the particle interfaces from that of cocrystallization in the mechanism of particle welding. It turned out that efficient welding occurred within a very short time. The very weak influence of sintering time gave evidence that chain interdiffusion was not governed by a reptation process. The entropy-driven melting explosion of the non-equilibrium crystals in the nascent powder is suggested to be the main mechanism of the fast chain re-entanglement and particle welding. Cocrystallization is so much efficient in the interface consolidation in the solid state that it significantly hides the kinetics of chain intertwining that occurred in the melt.

Keywords : UHMWPE; sintering; chain diffusion; cocrystallization; melting explosion.

Corresponding authors : olivier.lame@insa-lyon.fr

Introduction

Conventional processing of Ultra High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE) is nearly impossible due to its extremely high viscosity. As a consequence, processes inspired from powder metallurgy such as sintering have been developed. The sintering of polymer powders involves healing of the particle interfaces, a process that is often described in two stages.¹ The first one is the densification of the powder associated with the wetting of the grains. It can be efficiently performed below the melting temperature in the case of semi-crystalline polymers.² The second stage is the diffusion of the chains across interfaces leading to the consolidation of the interfaces by chain re-entanglement.³ At this stage, the polymer is necessarily melted and two parameters play a major role, namely time and temperature. In polymer melts, diffusion mechanisms are generally described using the reptation theory.^{4,5} Reptation proved to be the relevant mechanism of polymer chain diffusion that allowed interpreting the experimental results concerning the consolidation of polymer interfaces in the case of crack healing or welding.⁶⁻⁹

Two main features of the kinetics of reptation have to be noticed. First, it strongly depends of the molecular mass of the polymer which is responsible for the huge viscosity of UHMWPE. Secondly, reptation kinetics exhibits an equivalent dependence on time and temperature in contrast to Arrhenian phenomena. It can be easily shown that the interpenetration distance of a chain during healing or welding process (*i.e.* the distance covered by a molecule across the initial interface) varies as $(Tt)^\gamma$ where T and t are respectively the temperature and the time. This relationship will be detailed further in the *Discussion* section. The re-entanglement rate in the interfacial region is then expected to be proportional to $(Tt)^\gamma$ as well. Depending on time scale, the γ value can be either $\frac{1}{2}$ or $\frac{1}{4}$ as given in Wool¹ and Bousmina.³ The mechanical properties of welded or healed polymer interfaces are generally supposed to mainly depend on the re-entanglement density in the interfacial region.⁶⁻⁹ Therefore, mechanical properties of sintered materials should evolve similarly with time and temperature of sintering.

In addition, for semi-crystalline polymers, it is also possible to promote the interface consolidation by cocrystallization of the chains after interdiffusion.¹⁰⁻¹³ Cocrystallization consists in the growth of new crystallites across the interface binding the initial powder particles. Recent studies on UHMWPE have even shown that very short diffusion time is sufficient to give a rather high ductility to welded interfaces¹⁴ and sintered powders as well.¹⁵⁻¹⁷ It is quite clear that the final mechanical properties of a sintered semi-crystalline polymer such as UHMWPE are the result of both the reconstitution of an entanglement network and the buildup of a crystalline network in the interfacial regions of the sintered powder.

In this paper, we take benefit from the exceptional temperature extent of the rubbery plateau of UHMWPE beyond its melting point to perform tensile tests in the molten state. In such circumstances, crystallites are eliminated so that UHMWPE behaves like a rubber. Its mechanical properties are then essentially governed by the entanglement network that should strongly depend on the sintering conditions. First we address the issue of the time/temperature equivalence predicted by the reptation theory by performing a series of tensile tests above the melting point for different sintering conditions. Secondly, by comparing tensile tests at room temperature and tensile tests above the melting point, we address the question of the

respective contributions of the entanglement network and the crystalline network, and their evolution as a function of the sintering conditions.

Experimental

Material: Structural and Physical Characterization

The UHMWPE under investigation is a nascent reactor powder produced by Ticona (Oberhausen, Germany) under trade name GUR4113. The molecular mass deduced from viscosity measurements is 3900 kg/mol. The average grain size is 150 μm and the statistical distribution extends from 50 μm to 500 μm , as measured by laser scattering technique. The crystallinity ratio was measured by DSC using a Perkin Elmer Pyris apparatus at a heating rate of 10°C/min. The temperature and heat flow scales were calibrated using high purity indium.

Density measurements were performed using the buoyancy method based on Archimedes' principle. Density data were compared with those computed from the DSC crystal ratio in order to estimate the remaining porosity of the sintered materials taking $\rho_a = 0.855 \text{ g/cm}^3$ and $\rho_c = 1.000 \text{ g/cm}^3$ for the densities of the amorphous and the crystalline phases, respectively.

Small-Angle X-ray Scattering (SAXS) is a powerful tool for detection of nanoscopic porosities due to the high electron density contrast between matter and cavities. Measurements were performed on a laboratory bench using the Cu- α radiation of a Rigaku rotating anode equipped with point focusing multilayer optics from Xenocs. The 2D frames were recorded on a CCD camera from Princeton Instruments.¹⁸

Thermo-gravimetric measurements were carried out on a Netzsch apparatus model TG209F3 in order to control thermo-degradation under nitrogen atmosphere. Samples about 10 mg in weight were heated at a scanning rate of 5 °C/min up to 600 °C for complete degradation.

Morphological investigations were performed by Scanning Electron Microscopy (SEM) using a Carl Zeiss SUPRA 55VP apparatus operated at 1 kV. No metal coating was applied to the samples prior to the SEM observations.

Dynamic Mechanical Analysis (DMA) was performed using a home-made torsion pendulum¹⁹ at a frequency of 1 Hz, with sample dimensions 10 × 3 × 1 mm. Data were recorded at a heating rate of 1 °C/min over the temperature range 25-350 °C for computing the shear modulus G' .

Sintering Protocol

Sintering classically operates via two stages. In a first stage, the pre-compaction or densification of the powder aims at achieving the wetting of the surfaces of the powder grains. As already pointed out by several authors,^{1,8,12-14} this stage is crucial for the efficiency of welding or healing of polymer interfaces. In a second stage, consolidation of the interfaces takes place via chain diffusion and chain re-entanglement. This second stage is the one which controls the interface consolidation, i.e. the completion of sintering.

Sintering of the present UHMWPE nascent powder was performed in an Instron compressive testing machine equipped with a Servantin oven. For a better control of the molecular mechanisms of sintering, the two main stages of the process were carried out separately as described on Figure 1. In a 1st stage, densification (Figure 46a) was performed in a

stainless steel cell equipped with an air-tight vacuum device to rule out air porosities. This apparatus allowed to simultaneously apply compressive stress and vacuum. The sample powder was introduced into the cell between the two pistons (step 1). It was then heated up at 80 °C for 10 min under compressive stress of 80 MPa and vacuum of about 10 mbar (step 2). The fact of maintaining the temperature below the temperature of fusion, T_f , enabled ensuring negligible chain diffusion across the particle interfaces. The densification conditions were empirically optimized and validated by density measurements. Occasionally, samples were extracted from the cell (step 3) for controlling perfect densification by comparing the measured density to that computed from the DSC crystallinity. The samples were yet very brittle after this 1st stage.

The 2nd stage of the process (Fig.1b) is the consolidation of interfaces by chain diffusion. Using the same compaction cell without its vacuum device (step 4), the densified sample was heated up beyond the melting point under a constant pressure of 5 MPa during variable lapses of time (step 5). The pressure cycle was the same for all samples, whereas the sintering temperature and time varied in the ranges $150^\circ\text{C} < T_s < 250^\circ\text{C}$ and $15 \text{ min} < t_s < 100 \text{ h}$, respectively. Hereafter, the sample was cooled down to room temperature under 20 MPa (step 6) in order to prevent shrinkage cavities. The sintered sample was finally ejected from the cell (step 7).

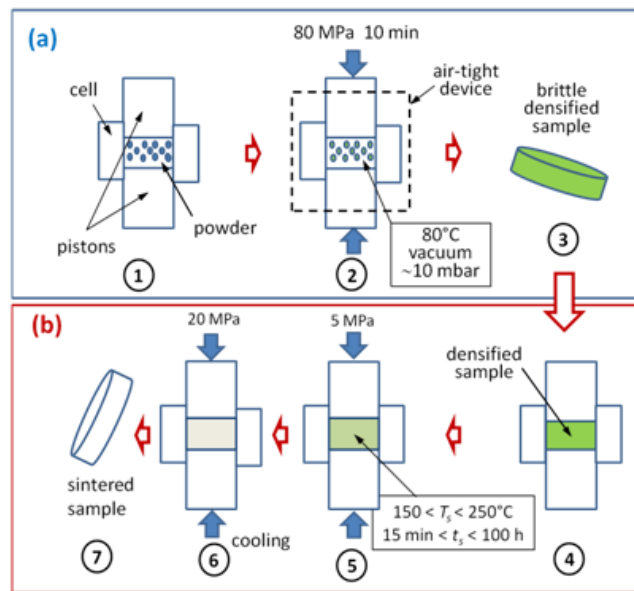


Figure 46: Sketch of sintering protocol: (a) 1st stage - densification; (b) 2nd stage - consolidation.

The temperatures and durations of sintering used in this study are summarized in Table 1. It was not possible to perform sintering experiments with $t_s < 15 \text{ min}$ due to the minimum time necessary for heating the sintering device. Absence of degradation during sintering in the range $150^\circ\text{C} < T_s < 250^\circ\text{C}$ was checked by thermo-gravimetric analysis: the present UHMWPE material displayed not any degradation before 350°C under nitrogen atmosphere. No measurable degradation occurred as well when holding the sample for 20 h at 200°C .

$T_s(^{\circ}\text{C})$ $t_s(\text{h})$	150	170	180	190	200	220	250
0.25							
1							
2							
5							
20							
100							

Table 1: Temperature (T_s) and time (t_s) of sintering used in the present work. The tested conditions are indicated by the grey cells.

Discs 2 mm in thickness and 25 mm in diameter were obtained. Dumbbell-shaped specimens having 22 mm in gauge length and 5 mm in width were punched out with a die from the discs for tensile tests.

Mechanical Characterization of Sintered Materials

Borrowing from Xue et al.,¹⁴ tensile tests have been carried out both below and above the melting point, namely in the solid state at room temperature, RT, and in the rubbery state at 150 °C. The main interest of this dual mechanical approach is to discriminate the two contributions to the particle welding, i.e. chain re-entanglement and cocrystallization. All tensile tests were performed using a tensile machine MTS 1/ME equipped with an oven MTS CE412. The tensile machine was fitted with two kinds of load cells, one having a 5 kN range for tensile tests at RT and the other one having a 100 N range for tensile tests at 150 °C.

For the tensile tests at RT the cross-head speed was 2 mm/min, so that the initial strain rate was $3.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. For the tensile tests at 150 °C, the cross-head speed was 6 mm/min, thus the initial strain rate was 10^{-2} s^{-1} . The sample temperature was checked by means of a thermocouple glued to the head of the tensile specimen. The temperature gradient over the sample length did not exceed 3 °C. The time necessary for heating the tensile grips and sample was 15 min, the holding time of the sample above T_f being about 5 min. These conditions were fairly repeatable, so that the results from different sintering treatments can be compared.

Considering the nearly homogeneous deformation of all samples irrespective of sintering and drawing conditions, the true strain was computed as $\varepsilon = \ln(L/L_0)$, where L_0 the initial sample gauge length and L its length under straining. The true stress was defined as $\sigma = F\lambda/S_0$ where F is the tensile force, $\lambda = L/L_0$ is the draw ratio, and S_0 the initial sample cross-section. This computation assumes isovolumic strain, neglecting Poisson's effect and cavitation. The elastic modulus was computed from a linear regression on the experimental data in the strain range $0.01 < \varepsilon < 0.03$ to avoid experimental errors from both strain onset determination and viscoplastic deformation.

In addition to tensile measurements, the entropic strain recovery after tensile drawing up to rupture in the rubbery state at 150 °C was determined according to the following relation:

$$R = \frac{L_s - L_r}{L_s - L_0}, \quad (1)$$

where L_s is the sample length at rupture, L_0 is the initial sample gauge length and L_r the sample length after recovery.

Tensile and recovery tests were repeated four times for every sintering conditions.

Results and Data Analysis

Structural and Physical Properties of the Material

The DSC curves displayed on of Figure 2 show the melting endotherm of the nascent powder and that of the re-crystallized material following the first heating run. The much higher crystallinity and melting point of the present powder are characteristic of UHMWPE nascent reactor powders.²⁰⁻²⁷ The surprisingly high melting temperature has been assigned to non-equilibrium chain conformations but the actual origin is not clearly understood: the presence of chain-extended crystals^{20,21} as well as constrained chain-folded crystals^{25,26} has been proposed.

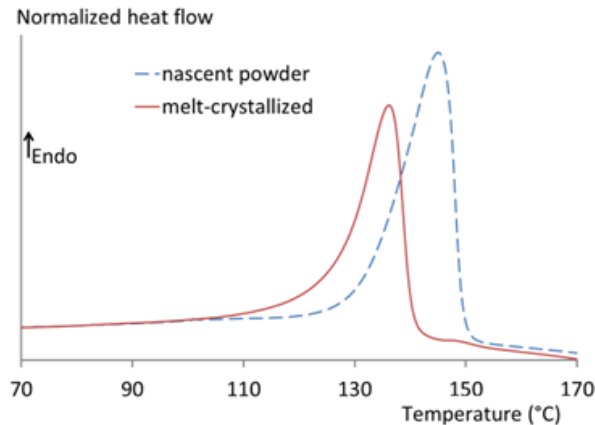


Figure 2 : DSC curves of the nascent powder and the melt-crystallized material.

Nonetheless, one of the non-ambiguous characteristics of the chain topology of UHMWPE nascent powders is the low level of chain entanglement compared to their melt-crystallized parents. Indeed, the in-situ crystallization of individual chains during slurry catalytic polymerization prevents entanglement with the neighbor chains.²¹⁻²³ This applies to the UHMWPE nascent powder under consideration in this study. However, the phenomenon is more or less pronounced depending on the polymerization temperature that is unknown in the present case. Thereby, we may assume that the present UHMWPE nascent powder is actually in a non-equilibrium and disentangled state, without quantitative assessment yet.

This material was chosen because of its very high viscosity in the melt that results in an extremely broad rubbery plateau as can be seen on the shear modulus versus temperature plot displayed on Figure 3. This exceptional property enables to perform tensile drawing experiments below as well as above the melting point. This enables to split studies of the two main mechanisms of sintering, i.e. chain re-entanglement and cocrystallization.

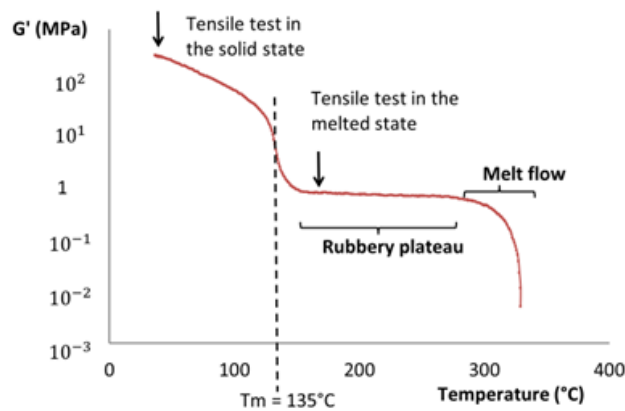


Figure 3: Elastic shear modulus of UHMWPE versus temperature ($f = 1\text{Hz}$)

The SEM micrographs of Figure 4 show that the particle morphology is fairly spherical. During the stage of densification, the powder grains exhibit excellent surface contact that will be next corroborated by density and SAXS measurements. The faceted grains reveal a high level of plastic deformation that is mandatory to rule out porosity and insure perfect surface contact and wetting of the powder particles. However, the brittle-like fracture propagating along the grain interfaces clearly show that these grains kept their integrity during the densification stage below the melting point, with no molecular diffusion at interfaces.

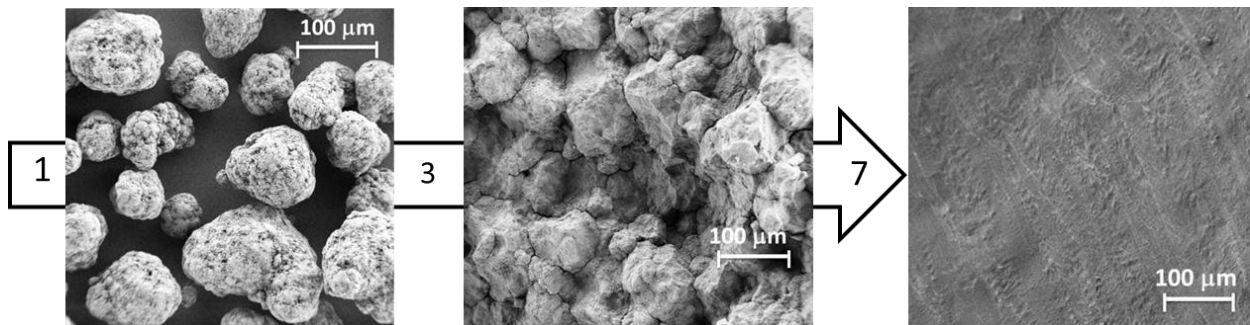


Figure 4: SEM micrographs at 3 steps of sintering: (left) nascent powder prior to compaction at step 1; (center) fracture surface of a densified sample at step 3; (right) fracture surface of a sintered sample at step 7 (15 min, 150 °C).

Density measurements after pre-compaction were very close to 0.93 g/cm^3 . Considering that crystallinity was about 58 %, according to DSC data, this result indicates insignificant remaining porosity, i.e. densification was correctly performed to insure good wetting of the powder grains.

The missing of small-angle X-ray scattering at very low scattering angle about the beam stop confirmed the absence of porosities in the size range 1 - 60 nm.

Considering the above conclusions from density, SAXS and SEM, it is assumed that the powder particle wetting after the pre-compaction stage is nearly perfect without any chain interdiffusion. Thereby, only the effect of the sintering time and temperature on the particle welding has been studied via tensile tests, the pressure cycle during the sintering process being the same for all the samples.

Tensile Testing Above the Melting Point

Figure 5 and Figure 6 display plots of true stress-strain curves for various sintering conditions. Every stress-strain curve displayed on these plots is a representative curve among four independent tensile tests.

Figure 5 shows the true stress-strain tensile curves at the draw temperature $T_d = 150\text{ °C}$ for a sintering time $t_s = 2\text{ h}$ for different values of the sintering temperature, T_s . These tensile curves exhibit two different types of behavior:

- without strain hardening for sintering performed at low temperature (curves a-c),
- with strain hardening for sintering performed at higher temperature (curves d-g).

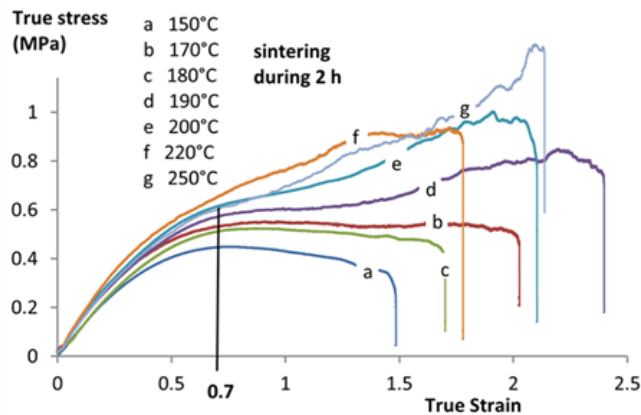


Figure 5: True stress-strain tensile curves at a draw temperature $T_d = 150\text{ °C}$ for a sintering time $t_s = 2\text{ h}$ for different values of the sintering temperature, T_s , given in the legend.

Moreover, the elastic modulus and the elongation at break also exhibit an increasing trend with increasing T_s , the dispersion being rather great on the 2nd parameter. This is a qualitative hint of an improvement of the interparticle cohesion associated with chain interdiffusion including chain re-entanglement at the interface of the powder particles.

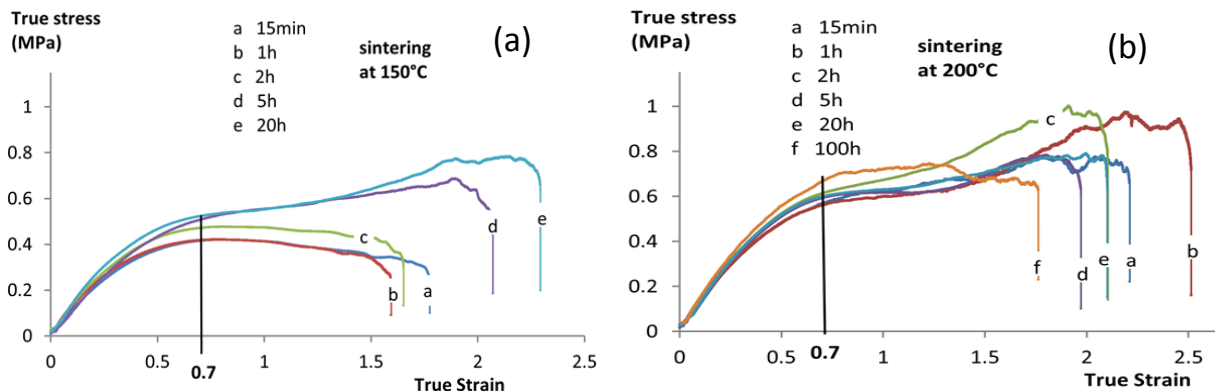


Figure 6: True stress-strain curves at $T_d = 150\text{ °C}$ for a sintering at (a) $T_s = 150\text{ °C}$ And (b) $T_s = 200\text{ °C}$ during different sintering times, t_s , given in the legend.

Figure 6 shows the true stress-strain curves for samples sintered at $T_s = 150\text{ °C}$ and $T_s = 200\text{ °C}$ for different sintering times, t_s . For the sintering at $T_s = 150\text{ °C}$ (Fig.6a), the evolution of the stress-strain curves is similar to that of the preceding case with two types of behavior:

without strain-hardening for the short sintering times and with strain-hardening for long sintering times. In contrast, for a sintering at $T_s = 200$ °C (Fig.6b), all stress-strain curves exhibit strain-hardening, regardless of t_s . Moreover, all curves are surprisingly almost superposed for sintering durations in the range $15 \text{ min} < t_s < 100 \text{ h}$. Figures 6a and 6b show that t_s has a rather weak influence on sintering compared with temperature: the higher T_s , the lower the t_s influence.

Three mechanical parameters have been analyzed for probing more specifically the evolution of chain interdiffusion as a function of sintering time and temperature, the pressure cycle during the process being the same for all samples (see Fig.1): the elastic modulus, E , the stress at a strain level $\varepsilon = 0.7$ in the pseudo-plateau region, σ_{pp} , and the strain recovery after rupture, R .

Experimental data regarding the elastic modulus and the stress at pseudo-plateau are reported on Figure 7 and Figure 8 for every sintering and drawing conditions. The data are plotted on \ln/\ln graphs in consideration of a theoretical approach involving a power law that will be later discussed in the *Discussion* sub-section. The data points refer to average values of 4 independent measurements. The error bars hold for the extent of the data dispersion between the highest and the lowest experimental values. A rather high dispersion of the data can be observed that makes difficult the determination of evolution trends, more particularly regarding the modulus data. This data dispersion is supposed to result from some statistical welding defects due to very local imperfect wetting of the powder particles. Moreover, elastic modulus measurements are rather tricky due to difficulties in the clamping and pre-loading of the samples that introduce non-systematic uncertainties in the stress-strain curves at the onset of straining.

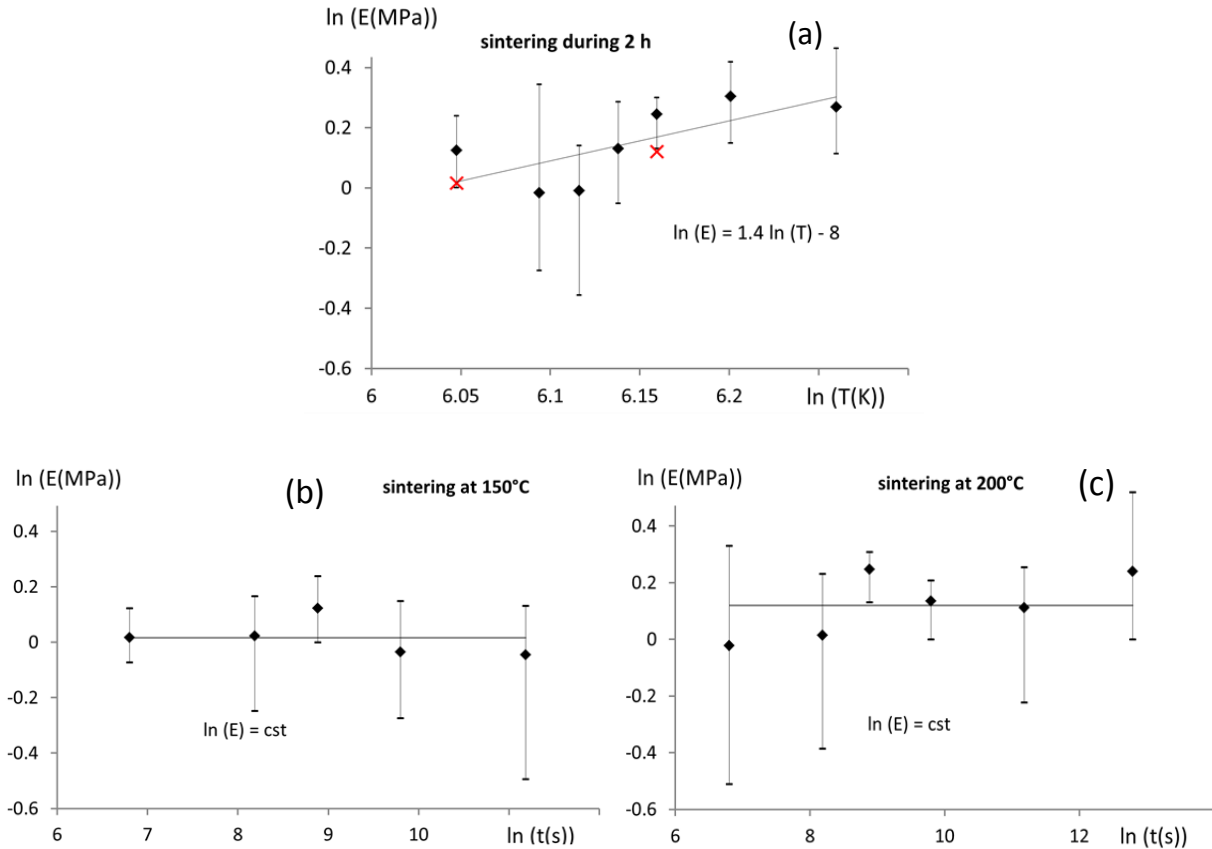


Figure 7: Elastic modulus (a) as a function of temperature of sintering for $t_s = 2$ h, and as a function of sintering time (b) for $T_s = 150$ °C and (c) for $T_s = 200$ °C (data from Figs. 4 and 5). Note that the two red crosses are average values taken from (b) and (c).

For that reason, the data have been analyzed by means of statistical tests in order to determine the regression lines and the corresponding slopes on Figure 7 and Figure 8. Detailed description of this method is given in a *Supporting Information*.

In the present approach, the elastic modulus, E , is a relevant parameter of the UHMWPE deformation in the molten state since it can be directly related to the entanglement density of the macromolecular network in the framework of the theory of rubber elasticity via the following equation:²⁸

$$E = 3 \frac{\rho RT}{M_e}, \quad (2)$$

where ρ is the material density, R the gas constant and M_e the molecular mass between entanglements.

Figure 7a shows that the elastic modulus follows a clearly positive evolution with the increase of the sintering temperature despite significant dispersion of the experimental data. In contrast, Figures 7b and 7c show no evolution of the elastic modulus with sintering time for both values of the sintering temperature.

The average elastic modulus data taken from Figures 7b and 7c are 1.0 MPa and 1.3 MPa for the T_s values of 150 and 200 °C, respectively. According to Eq.2 and taking $\rho = 0.855$ g/cm³

as the density of molten PE, these modulus data reveal a decrease of M_e from 8500 to 6500 g/mol with increasing T_s . This is a piece of evidence of (1) an actual chain re-entanglement during the sintering process and (2) a benefiting effect of increasing T_s far beyond the melting point. However, comparing these data with the reported value $M_e \approx 2500$ g/mol for molten PE at equilibrium²⁹⁻³¹ clearly indicates that chain re-entanglement is only partial for UHMWPE for sintering 2 h above the melting point. Moreover, the non-dependence on time is a quite surprising observation with regard to the common processes of polymer diffusion. This point will be further discussed in the *Discussion* sub-section.

The stress, σ_{pp} , measured at a true strain $\varepsilon=0.7$ in the pseudo-plateau region is another relevant parameter in this study. Besides to be more easily measurable than the elastic modulus, this parameter displays lower data dispersion as can be seen on Figure 8 despite very low values in the range 0.4 - 0.7 MPa, depending on the sintering and drawing conditions. According the rubber elasticity theory, this parameter should obey the following relation:²⁸

$$\sigma = \frac{\rho RT}{M_e} \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) \quad (3)$$

which means that, at given strain and draw temperature, an increase of stress can be assigned to a M_e decrease, i.e. an increase of chain re-entanglement in relation to processing conditions.

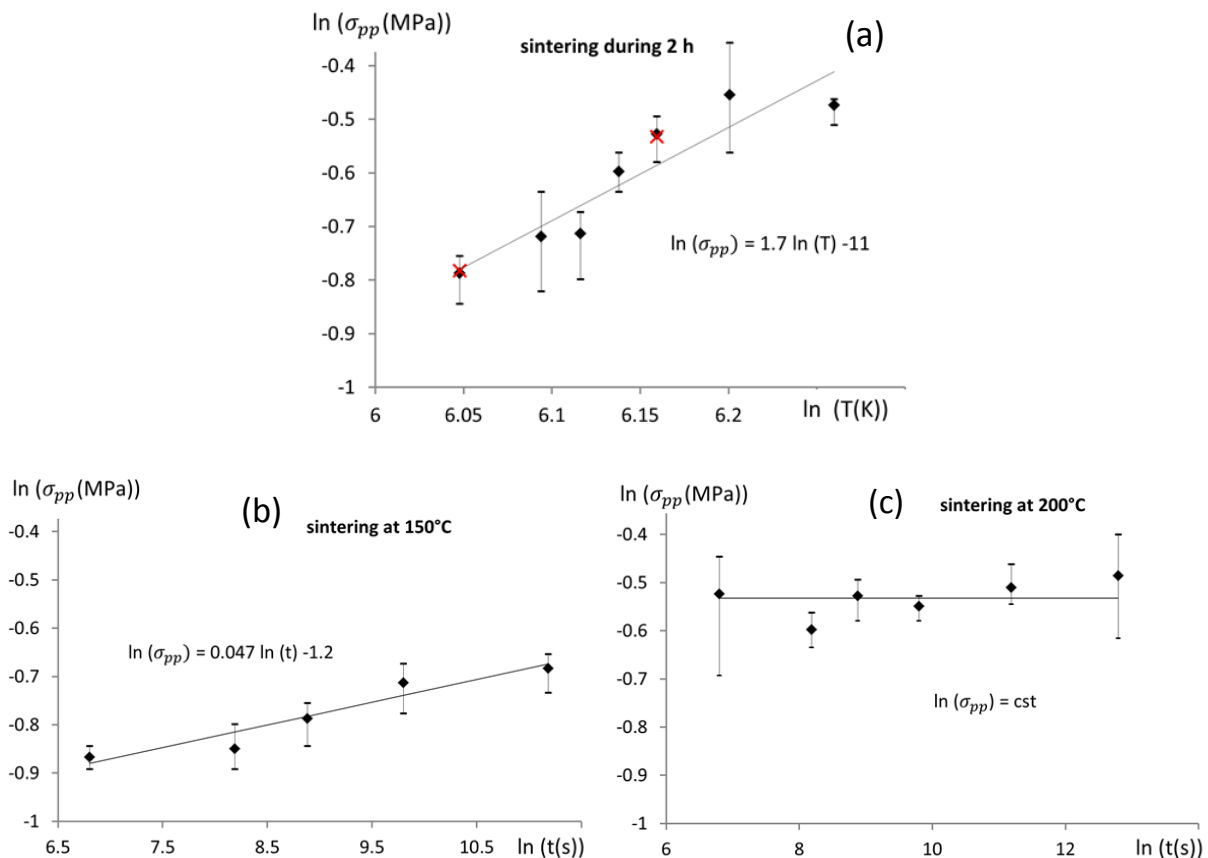


Figure 8: Stress at pseudo-plateau (a) as a function of temperature of sintering for $t_s = 2$ h, and as a function of time of sintering (b) for $T_s = 150$ °C and (c) for $T_s = 200$ °C (data from Figs. 4 and 5). Note that the two red crosses are values taken from interpolations on figures (b) and (c).

However, during the tensile tests, some chain disentanglement is likely to occur in the sintered samples. Therefore, the stress at pseudo-plateau cannot be directly connected to the actual entanglement density, but it is worth being used as a qualitative and comparative indicator of chain re-entanglement during sintering.

The data displayed on Figure 8 show a very clear increase of σ_{pp} with the increase of sintering temperature (Fig.8a) and sintering time (Fig.8b and Fig.8c). This finding perfectly corroborates the observation from the tensile modulus data of a significant increase of chain re-entanglement with increasing T_s (Fig.8a). In Figure 8b σ_{pp} seems to weakly increase with increasing t_s for $T_s = 150$ °C whereas Figure 8c shows no evolution of σ_{pp} with t_s for $T_s = 200$ °C.

At first sight, the σ_{pp} evolution with time seems to be different for the two sintering temperatures, in contrast to the elastic modulus. However, the statistical analysis (see *Supporting Information*) enables to affirm that the σ_{pp} evolution with T_s is much different from that with sintering time at 150 °C. As a matter of fact, the slope of the T_s dependence regression is about 36 times higher than that of the t_s dependence (see Figs.8a and 8b).

It results from the statistical analysis that the pseudo-plateau stress is sintering temperature depend but displays no or very low sensitivity to sintering time, at T_s close to the melting point. Besides, the σ_{pp} increase with increasing T_s thoroughly confirms the conclusion from the modulus data analysis of an improvement of chain re-entanglement.

Strain recovery was the 3rd mechanical parameter to be used for checking the state of entanglement of the molecular network. Indeed, upon unloading, an uncrosslinked rubber network is likely to undergo two contradictory phenomena, i.e. entropic strain recovery and liquid-like flow. This should result in a dependence of strain recovery on entanglement density. The statistical analysis of the unreported data regarding the sintered sample recovery after stretching up to rupture showed a positive dependence on sintering temperature, i.e. the higher T_s the better the recovery. This gives clear indication of an increase of chain re-entanglement with increasing T_s . However, no significant dependence on the sintering time was observed.

The three mechanical parameters, i.e. elastic modulus, pseudo-plateau stress and strain recovery exhibit a clear dependence on the sintering temperature but no significant sensitivity to the sintering time up to 100 h. This finding surprisingly disagrees with the classical reptation theory which has been often claimed to account for the welding or healing of polymers interfaces⁶⁻¹⁰ and which predicts similar dependence on time and temperature. This point will be further discussed in the *Discussion* sub-section.

Tensile Testing at Room Temperature

Mechanical tests of the solid sintered materials give information on the strength of the particles interface including the contributions of both the interdiffusion of the chains emanating from the jointing particles and the cocrystallization of these chains. Even though a major role has been attributed to cocrystallization on the efficiency of polymer welding,¹¹⁻¹³ it is to be noticed that very few direct experimental evidences have been provided.³²

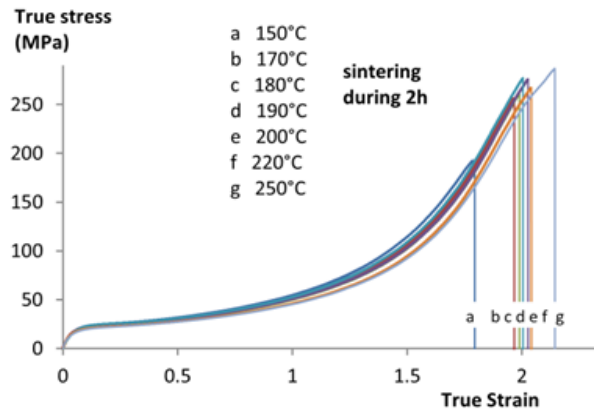


Figure 9: True stress-strain tensile curves at room temperature for a sintering time $t_s = 2$ h at different sintering temperatures given in the legend.

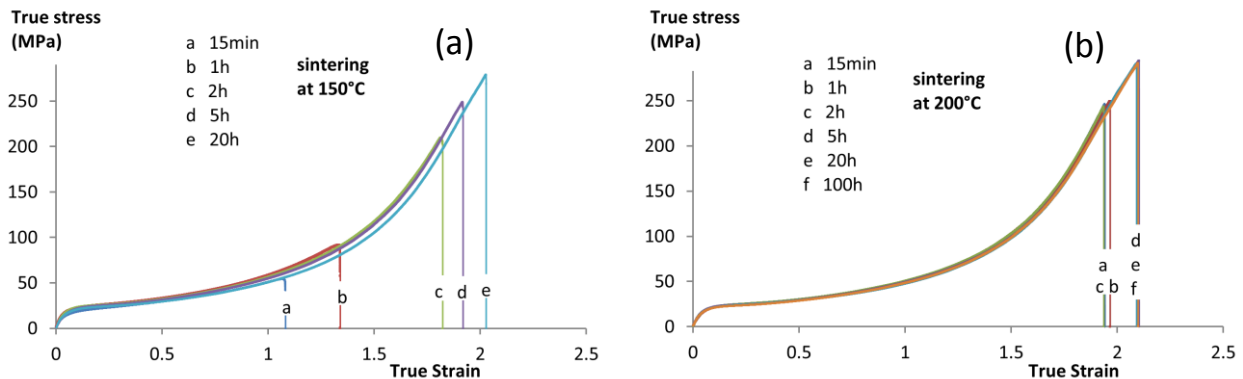


Figure 10: True stress-strain curves at RT for a sintering at (a) $T_s = 150$ °C and (b) $T_s = 200$ °C during different sintering times given in the legend.

The stress-strain curves recorded at RT are reported in Figures 9 and 10. It is worth noticing that the tensile modulus and the yield stress are little dependent of sintering conditions. This may be understood by the fact that both parameters are mainly dependent on the crystallinity index of semi-crystalline polymers that is very similar for all the sintered samples of the present study, irrespective of sintering conditions. This observation emphasizes the huge role of cocrystallization at the particle interface that significantly hides the much fainter mechanical effect of re-entanglement. As a matter of fact, cocrystallization can take place after chain interdiffusion over distances shorter than that required for re-entanglement. Note that similar conclusions has been made by Doucet et al.¹⁶ Besides, the enthalpic cohesion of crystals requires much higher stress level for deformation compared to the entropic like forces involved in network stretching.

Notwithstanding, the elongation at break in the solid state seems to depend on the sintering time for $T_s = 150$ °C (Fig.10a), whereas it does not depend for $T_s = 200$ °C (Fig.10b). It is well known²⁸ that the strain at break of crosslinked polymer networks in the rubbery state is directly connected to the entanglement density through the relation $\lambda_{max} \propto N_e^{1/2}$ where N_e is the chain length between entanglements (including crosslinks) given in number of random links. This was shown to fairly apply to the elongation at break of various semi-crystalline polymer networks including UHMWPE.³³⁻⁴⁰ In the present study, it is likely that for sintering at 150 °C, healing by interface re-entanglement would not be completed at 150 °C. As a consequence the crystalline network could hide any difference until fracture, but near the fracture the material is expected to be more sensitive to the possible weakness of the entanglement network.

To sum up, the tensile data at RT corroborate the previous observations from the drawing behavior at $T_d = 150$ °C that sintering is only slightly sensitive to sintering time at $T_s = 150$ °C and no longer at $T_s = 200$ °C.

Discussion on the Re-entanglement Kinetics

The dual mechanical approach of tensile testing above and below the melting temperature was aimed at discriminating the role on the interfacial cohesion due to the chain-re-entanglement from the contribution of cocrystallisation. It appeared that cocrystallization has a tremendous role on the mechanical strength at room temperature even for very short sintering time. This point has been claimed in studies dealing with welding or interface healing of semi-crystalline polymers, yet with very few if any experimental evidences. On the other hand, the mechanical tests carried out above the melting point enabled us to focus on the very mechanism of chain intertwining during the sintering process.

Welding of polymer parts or sintering of polymer powders is a diffusive process that has been theoretically approached by assuming that the polymer chains have to diffuse across the interface(s) following a mechanism analogous to polymer reptation⁶⁻⁹ as depicted on Figure 11. Indeed, the kinetics for the interfacial strength to reach the bulk material property is supposed to be identical to that of chains to restore their reptation tube. The characteristic reptation time of a polymer chain, τ_{rep} , that is the time necessary for the chain to completely escape from its initial tube^{3,4} is given by the following relation:⁵

$$\tau_{rep} = \frac{\zeta N^3 b^4}{\pi^2 e^2 k_B T} \quad (4)$$

where ζ is the monomeric friction coefficient, N the number of monomers, b the effective bond length, e the mesh size of the entangled network, k_B the Boltzmann's constant and T the temperature. The memory of the initial conformation is then completely lost and the chain enters randomly in a new tube. In this theory, the chains are modeled by a series of entropic springs whose restoring force is proportional to temperature. The reptation time is thus inversely proportional to the temperature.

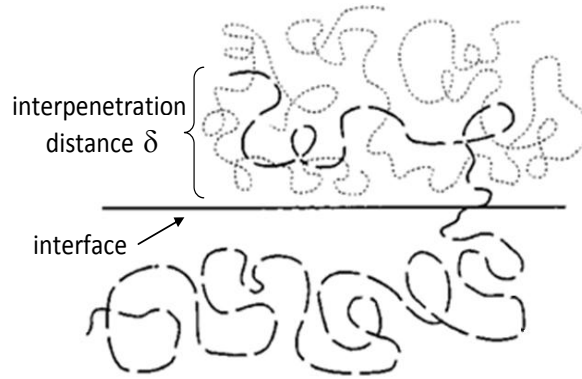


Figure 11: Sketch of chain diffusion across an interface according to ref.3.

In the framework of this theory, the dependence on time, t , of the interpenetration distance of a chain across an interface, δ , obeys the following relation:^{1,3}

$$\delta \propto \left(\frac{t}{\tau_{rep}}\right)^{\nu}. \quad (5)$$

By combining Equations 4 and 5, and assuming constant ζ , it comes that:

$$\delta \propto (tT)^{\nu}, \quad (6)$$

which means that the δ distance has the same dependence on time and temperature.

The first striking experimental observation is that a highly cohesive molten material is obtained within about a dozen of minutes even for the lowest temperature. It seems to be in contradiction with the classical reptation theory. Indeed, at 150 °C the reptation time is $\tau_{rep} \approx 2$ h for chains having a molecular mass of 3900 kg/mol,⁴¹ so that the healing should be very imperfect in the present case. To explain this observation, it has first to be noticed that it is likely that chains do not need to diffuse completely over their whole length to provide good mechanical properties to the material. In a recent theoretical approach of polymer fracture based on a rigidity percolation model, Wool⁴² predicted that fracture by chain disentanglement of glassy or semicrystalline polymers will only occur in the molecular weight range $M_c < M < 8 M_c$, where $M_c \approx 2 M_e$ is the critical molecular weight of entanglement. In this M range, G_{1C} scales as $[(M/M_c)^{1/2} - 1]^2$. For $M > 8 M_c$, fracture will occur by chain scission at constant value $G_{1C} = G^{\circ}_{1C}$. This applies to the healing of polymer interfaces as well. It means that polymers having chains longer than $8 M_c$ would only have to diffuse over a distance close to $8 M_c$ along their reptation tube for the completion of the healing or the welding of polymer interfaces. In the present case of PE, the threshold value is $8 M_c \approx 40000$ g/mol.²⁸⁻³⁰

However, if this limitation could possibly justify the time scale of interface healing, it does not seem to be sufficient to explain the mechanical properties. Indeed, if we consider that a typical UHMWPE ($\tau_{rep} \approx 2$ h) could diffuse by chain-end motion over a distance of about $8 M_c$ within a very a short sintering time, and if we consider the optimistic hypothesis that all the chain-ends are able to diffuse in an adjacent powder particle, then the two segments of $8 M_c$ per chain binding two adjacent particles represent only 1% of the volume of the material of an UHMWPE of 3900 kg/mol according to the scheme of Figure 12. Therefore, only 1% of the matter in the interfacial region would contribute significantly to transfer the forces through the interface, which would lead to a stress concentration of at least a factor 100. Significant cracks would appear between the anchoring points and would entail brittleness.

It is then more realistic to imagine that the whole part of the chain between chain-ends could also intertwine with neighbor chains by diffusion mechanisms and then could contribute, at least partially, to the interface reinforcement even for short sintering time. Indeed, the present experimental results are quite consistent with previous studies regarding the welding of

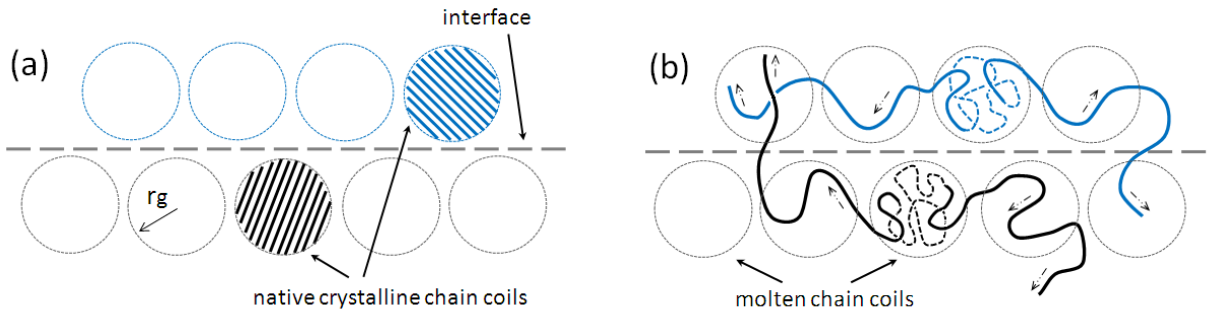


Figure 12: Schematic of the interfacial chain diffusion via chains ends : (a) after pre-compaction polymer chains are densely packed along the particle interface in the form of highly crystalline entities (native crystals) with a characteristic $r_g \ll R_g$ (random coil); (b) during sintering the molten chain coils undergo a slow reptation-like diffusion that allows intertwining with the neighboring coils; some of the chain ends may experience migration through the interface.

disentangled UHMWPE solution-crystallized samples which showed that bulk properties are recovered much faster than predicted by the polymer reptation theory, according to Barham & Sadler⁴¹ as well as Bastiaansen et al.⁴³ and Xue et al.¹⁴ These authors suggested that the relevant mechanism of chain re-entanglement is likely to involve “sideways motions” or “segmental rather to macromolecular mobility”, that could be associated to Rouse motions. The mechanism of chain intertwining via *melting explosion* is sketched in Figure 13 for the present situation of native powder sintering.

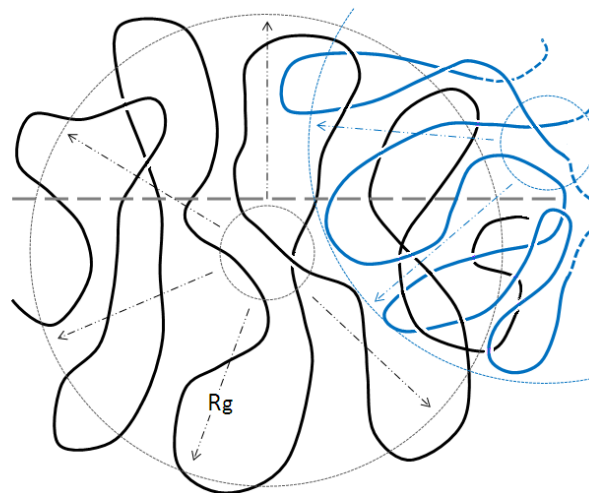


Figure 13 : Schematic of the interfacial chain diffusion via melting explosion : the chain coils undergo a sudden change of gyration radius from r_g to R_g ; very quick migration of some chain loops and chain ends through the interface enables chain overlap over a distance largely exceeding $8 Mc$.

The kinetics of such motions could be moreover very quick. Indeed, these specific materials can take benefit from their non-equilibrium initial state. It has been proposed that chain intertwining from disentangled solution-crystallized samples of UHMWPE essentially relies on the phenomenon of *melting explosion*.^{14,41,43} The regular chain-folded structure of UHMWPE single crystals grown from solution is such that the radius of gyration, R_g , is much lower than that of the corresponding random coil. However, after quick melting for only a few seconds and subsequent re-crystallization, R_g of the re-crystallized chain proved to be close to the value predicted from the conventional statistics of polymer chains as demonstrated by Barham & Sadler.⁴¹ This means that the chains having a compact non-equilibrium conformation in solution-crystallized UHMWPE can reach an equilibrium trajectory in a time scale considerably shorter than the reptation time. This entropy-driven phenomenon has been called *melting explosion* owing to both the huge R_g change and the fastness of the phenomenon.⁴⁴ The thermodynamic force for *melting explosion* is even stronger as the chain is well folded in the disentangled crystal and the chain length is high (great R_g difference between crystal and melt). Even for bulk material this thermodynamic force exists and helps chains to intertwine at the interfaces. In the present study, UHMWPE nascent powders are known to be partially disentangled, highly crystalline and the chains are very long. In these circumstances, chain diffusion would occur in a time scale much shorter than predicted from a reptation regime, which is actually observed.

In order to verify the assumption that *melting explosion* is of prior importance for nascent powder sintering, a part of nascent powder has been pre-melted prior to sintering, taking care that the powder grains remain separated one from each other during the melting treatment. The aim was to decrease strongly the *melting explosion* thermodynamic force by achieving a prior re-entangling in each powder particle so that subsequent melting will not entail significant *melting explosion*. This experimental approach borrows from experiments reported by Xue et al.¹⁴ regarding solution-crystallized UHMWPE. Sintering was thus performed using the so-called pre-melted powder for 15 minutes at 150 °C, i.e. the sintering conditions that enable to produce a fairly cohesive material in very short time in the case of the nascent powder. The stress-strain curves of Figure 14 show that the material produced by sintering of the pre-melted powder has considerably lower mechanical characteristics than the one produced with the nascent powder. This means that if *melting explosion* is achieved prior to the sintering process it prevents efficient welding of the powder particles. This experiment provides a piece of evidence that *melting explosion* does play a determining role in the efficiency of the nascent powder sintering.

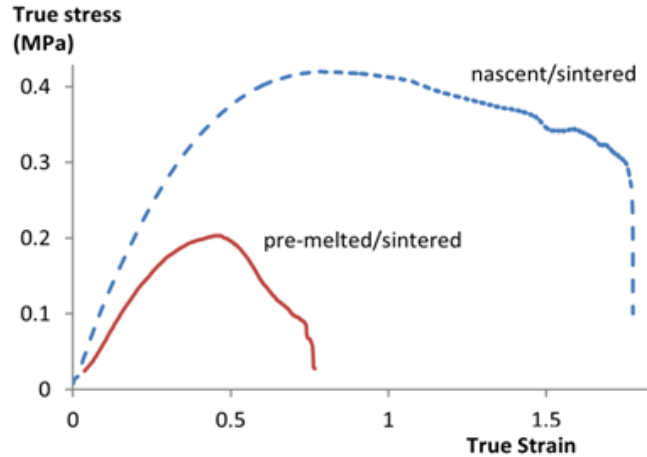


Figure 14: Stress-strain curves at 150 °C of UHMWPE sintered samples using either a nascent or a pre-melted powder.

The second surprising observation concerns the relative influence of sintering time and temperature on the mechanical properties. The experimentally observed variations with time and temperature of the elastic modulus, the pseudo-plateau stress and the strain recovery are quite different: the slopes of the \ln/\ln plots of Figures 7a and 8a show that the power factor of Eq.6 is $\gamma = 1.4$ or 1.7 regarding the temperature dependence of E or σ_{pp} , respectively, and is $\gamma \leq 0.05$ for the time dependence. This finding is again contradictory with a classical reptation-governed diffusion process (Eq.6) during sintering.

After melting explosion chain segments have been rapidly expelled in all directions from the initial crystal. It is then likely that chain segments that have diffused across the interfaces are only partially entangled. Moreover the interpenetration distance could remain still insufficient. Then the perfect interface healing should be reached when both the interpenetration distance is high enough and when the chain segments are well re-entangled. This evolution towards equilibrium takes places via chain motions which were observed to be much more sensitive to temperature than time as if it was thermally activated. This observation could be accounted for in the framework of reptation considering the temperature dependence of the friction coefficient of Eq.4 that was assumed to be constant in Eq.6. Indeed, several authors have clearly pointed out the strong ζ -dependence on temperature^{45,46} that is unfortunately often ignored.⁵ This ζ temperature-dependence that applies for reptation should also apply for “sideways motions” or “segmental rather to macromolecular mobility” which are likely to contribute to interface healing after melting explosion.

Conclusion

A sintering protocol of UHMWPE nascent powder was developed with two variable parameters: time and temperature. The sintered samples were mechanically tested at room temperature and in the rubbery temperature domain that allowed studying separately the role on the consolidation process of re-entanglement and cocrystallization. We have clearly shown that at room temperature the crystalline network is the dominant parameter compared to entanglement network. Indeed, in the solid state, the cocrystallization enables to quickly reach good mechanical properties at rather short sintering time close to the melting point. Besides, solid state properties reach roughly constant value at much shorter sintering time than in the case of the molten state. This can be assigned to the high cohesiveness of the crystals that bridles the macromolecules network even in the case of very little interfacial diffusion of chains.

Regarding the behavior above the melting point, the first striking result is that the mechanical properties in the rubbery state (without any cocrystallization) reach significant value even for very short sintering time compared to reptation time. This result appears to be in contradiction with classical interdiffusion theory based on reptation concepts. In the case of UHMWPE, this can be explained by considering the role of the *melting explosion* phenomenon that strongly enhanced the diffusion of chain segments. This phenomenon has been firstly proposed for solution-crystallized samples, and in the present work, it was shown to occur also for nascent UHMWPE powders. During the *melting explosion* process, the intertwining of chains from neighbor particles by sideways motions of initially disentangled chain loops is much faster than the reptation of chains by both ends along their tube. This mechanism promotes the recovery of bulk properties within a time scale much shorter than the reptation time in the case of very long chains. It does not exclude yet the contribution of reptation at very long sintering times.

It has also been given evidence that the mechanism of sintering is much more dependent on temperature than time. This does not agree with classical reptation theory that predicts the same dependence on both parameters, and which is known to apply for the welding or crack healing of short chain polymers. Diffusion by chain-ends as well as sideways motions are probably involved in the healing of very long chains polymer interfaces to reach a sufficiently high entanglement density in the interfacial zone. It is our hypothesis that whatever the diffusion mechanisms, i.e. reptation or sideways motions, it should be strongly sensitive to the friction coefficient that is much sensitive to temperature but for which no explicit formulation exists in literature.

Acknowledgements

The authors are indebted to Ticona (Oberhausen, Germany) for the generous supply of the UHMWPE sample together with its molecular characteristics.

References

- (1) Kim, Y. H.; Wool, R. P. *Macromolecules* **1983**, *16*, 1115-1120. *A theory of healing at a polymer interface.*
- (2) Al Jebawi, K.; Sixou, B.; Vigier, G.; Seguela, R. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *102*, 1274-1284. *Hot compaction of polyoxymethylene. Part 1: Processing and mechanical evaluation.*
- (3) Bousmina, M.; Qiu, H.; Grmela, M.; Klemberg-Sapieha, J. E. *Macromolecules* **1998**, *31*, 8273-8280. *Diffusion at polymer/polymer interfaces probed by rheological tools.*
- (4) a) de Gennes, P.-G. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 572-579. *Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles.* b) de Gennes, P.-G. *Scaling concepts in polymer physics*; Cornell University Press: Ithaca, NY, 1979.
- (5) Doi, M.; Edwards, S. F. *The Theory of polymer Dynamics*; Oxford science publications; Oxford UK, 1986.
- (6) Jud, K.; Kausch, H.-H.; Williams, J. G. *J. Mater. Sci.* **1981**, *16*, 204-210. *Fracture mechanics studies of crack healing and welding of polymers.*
- (7) Prager, S.; Tirrell, M. *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 5194-5198. *The healing process at polymer-polymer interfaces.*
- (8) Wool, R. P.; O'Connor, K. M. *J. Appl. Phys.* **1981**, *52*, 5953-5963. *A theory of crack healing in polymers.*
- (9) a) de Gennes P.-G. *C. R. Acad. Sci. Paris Ser.B* **1980**, *291*, 219-221. b) de Gennes P.-G. *Tribology Series* **1982**, *7*, 355-367. *The formation of polymer/polymer junctions.*
- (10) Yuan, B.-L.; Wool, R. P. *Polym. Eng. Sci.* **1990**, *30*, 1454-1464. *Strength development at incompatible semicrystalline polymer interfaces.*
- (11) Gent, A. N.; Kim, E.-G.; Ye, P. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **1997**, *35*, 615-622. *Auto-adhesion of crosslinked polyethylene.*
- (12) Xue, Y.-Q.; Tervoort T. A.; Rastogi, S.; Lemstra, P. J. *Macromolecules* **2000**, *33*, 7084-7087. *Welding behavior of semicrystalline polymers. 2. Effect of cocrystallization on auto-adhesion.*
- (13) Frederix, C.; Beauchene, P.; Seguela, R.; Lefebvre, J.-M. *Polymer* **2013**, *54*, 2755-2763. *Kinetics of the fusion-welding of unlike ethylene-copolymers over a wide crystallinity range.*
- (14) Xue, Y.-Q.; Tervoort, T. A.; Lemstra, P. J. *Macromolecules* **1998**, *31*, 3075-3080. *Welding Behavior of Semicrystalline Polymers. 1. The effect of nonequilibrium chain conformations on autoadhesion of UHMWPE.*
- (15) Jauffres, D.; Lame, O.; Vigier, G.; Dore, F. *Polymer* **2007**, *48*, 6374-6383. *Microstructural origin of physical and mechanical properties of ultra high molecular weight polyethylene processed by high velocity compaction.*
- (16) Doucet, N., Lame, O.; Vigier, G. ; Dore, F. ; Seguela, R. *Eur. Polym. J.* **2013**, *49*, 1654-1661. *Sintering kinetics of UHMWPE nascent powders by high velocity compaction: Influence of molecular weight.*
- (17) Jauffrès, D.; Lame, O.; Vigier, G.; Doré, F.; Douillard, T. *Acta Mater* **2009**, *57*, 2550-2559. *Sintering mechanisms involved in high-velocity compaction of nascent semicrystalline polymer powders.*

- (18) Xiong, B; Lame, O.; Chenal, J.-M.; Rochas, C.; Seguela, R.; Vigier, G. *Polymer* **2013**, *54*, 5408-5418. *In-situ SAXS study and modeling of the cavitation/crystal-shear competition in semi-crystalline polymers: Influence of temperature and microstructure in polyethylene.*
- (19) Etienne, S.; Cavaille, J.-Y.; Perez, J.; Point, R.; Salvia, M. *Rev. Scient. Instrum.* **1982**, *53*, 1261-1266. *Automatic system for analysis of micromechanical properties.*
- (20) Chanzy, H. D.; Bonjour, E.; Marchessault, R. H. *Colloid Polym. Sci.* **1974**, *252*, 8-14. *Nascent structures during the polymerization of ethylene. II. Calorimetric study.*
- (21) Smith, P.; Chanzy, H. D.; Rotzinger, B. P. *J. Mater. Sci.* **1987**, *22*, 523-531. *Drawing of virgin ultrahigh molecular weight polyethylene: an alternascent route to high strength/high modulus materials. Part 2. Influence of polymerization temperature.*
- (22) Rotzinger, B. P.; Chanzy, H. D.; Smith, P. *Polymer* **1989**, *30*, 1814-1819. *High strength/high modulus polyethylene: synthesis and processing of ultra-high molecular weight virgin powders.*
- (23) Loos, J.; Arndt-Rosenau, M.; Weingarten, U.; Kaminsky, W.; Lemstra, P. J. *Polym. Bull.* **2002**, *48*, 191-198. *Melting behavior of nascent polyolefins synthesized at various polymerization conditions*
- (24) Joo, Y. L.; Han, O. H.; Lee, H.-K.; Song, J. K. *Polymer* **2000**, *41*, 1355-1368. *Characterization of ultra high molecular weight polyethylene nascent reactor powders by X-ray diffraction and solid state NMR.*
- (25) Rastogi, S.; Lippits, D. R.; Peters, G. W. M.; Graft, R.; Yao, Y.; Spiess, H. W. *Nature Materials* **2005**, *4*, 635-641. *Heterogeneity in polymer melts from melting of polymer crystals.*
- (26) Rastogi, S.; Lippits, D. R.; Höhne, G. W. H.; Mezari, B.; Magusin, P. C. M. *J. Phys. Condens. Matter* **2007**, *19*, 205122/1-21. *The role of the amorphous phase in melting of linear UHMWPE : Implications for chain dynamics.*
- (27) Jauffrès, D. ; Lame, O. ; Vigier, G. ; Doré, F. *Macromolecules* **2008**, *41*, 9793-9801. *How nascent structure of semicrystalline polymer powders enhances bulk mechanical properties.*
- (28) Treloar, L. R. G. *The Physics of Rubber Elasticity*, 2nd Edition; Oxford University Press: Oxford UK, 1975.
- (29) Porter, R. S.; Johnson, J. F. *Chem. Rev.* **1966**, *65*, 1-27. *The entanglement concept in polymer systems.*
- (42) a) Wool, R. P. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **2005**, *43*, 168-183. *Rigidity percolation model of polymer fracture.* b) Wool, R. P. *C. R. Chimie* **2006**, *9*, 25-44. *Adhesion at polymer-polymer interfaces: a rigidity percolation approach.*
- (43) Bastiaansen, C. W. M.; Meyer, H. E. H.; Lemstra, P. J. *Polymer* **1990**, *31*, 1435-1440. *Memory effects in polyethylenes: influence of processing and crystallization history.*
- (44) de Gennes, P.-G. *C. R. Acad. Sci. Ser.2 : Mécanique, Physique, Chimie, Astronomie* **1995**, *321*, 363-365. *Explosion à la fusion (Explosion upon melting).*
- (45) McCrum N. G., Read B. E., Williams G., *Anelastic and Dielectric Effect in Polymeric Solids*; John Wiley & Sons: New York, 1967.
- (46) Tomba, J. P.; Carella, J. M.; Pardo, E.; Lopez, S.; Pastor, J. M. *Macromol. Rapid Com.* **2000**, *21*, 983-989. *A generalized method to calculate diffusion rates in polydispersed systems. Further results on Rouse dynamics in the concentrated regime.*

Supporting Information

The pseudo-plateau stress σ_{pp} parameter (cf. **Figure 8**) is chosen to illustrate the statistical methods performed in the present paper.

As a first step, one has to determine whether $\ln(\sigma_{pp})$ varies linearly with the logarithm of the studied parameter. For so doing, a classical Student's t -test (see reference below) with a standard level of significance of 5% was carried out to test whether the slope of the regression line differs significantly from zero.

On **Figure 8a** the slope of $\ln(\sigma_{pp})$ versus $\ln(T)$ is found to be significantly different from zero. For that reason the point estimate of the slope is displayed on this figure: slope = 1.7 in that case. The corresponding confidence interval is found to be between 1.3 and 2.1. The reliability of the estimate is shown on **Figure A** thanks to the mean prediction bands with a standard level of confidence of 95%.

On **Figure 8b** the slope of $\ln(\sigma_{pp})$ versus $\ln(t_s)$ for $T_s = 150$ °C is also found to be significantly different from zero. The same statistical analysis as above was carried out leading to a slope in the range 0.034 - 0.060 as shown in **Figure B**.

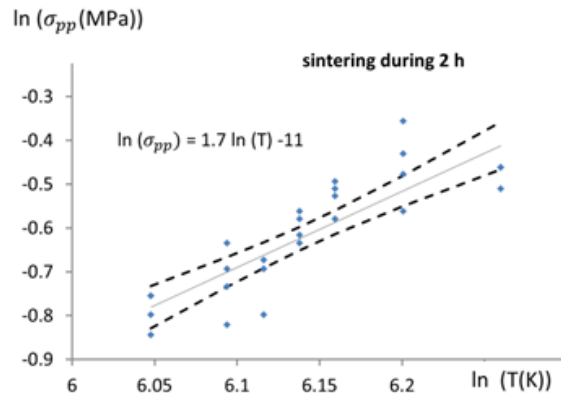


Figure A: Mean prediction bands associated to **Figure 8a**.

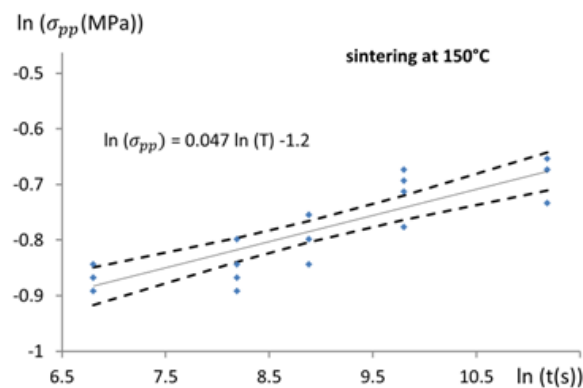


Figure B: Mean prediction bands associated to **Figure 8b**.

On **Figure 8c** the slope of $\ln(\sigma_{pp})$ versus $\ln(t_s)$ for $T_s = 200$ °C is found to be not significantly different from zero. For that reason on **Figure 8c**, $\ln(\sigma_{pp})$ is said to be constant. The corresponding mean prediction bands are given on **Figure C**.

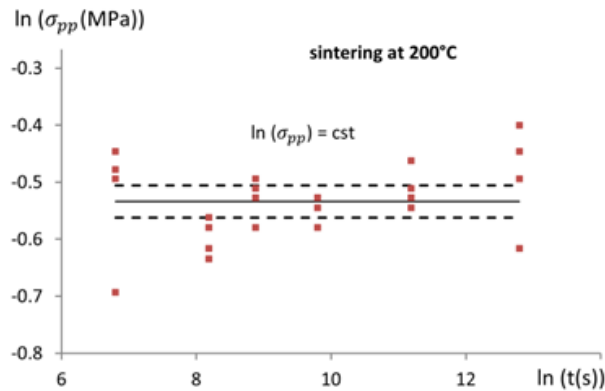


Figure C: Mean prediction bands associated to **Figure 8c**.

As the second step, when two slopes are found to be significantly different from zero one can wonder whether they are significantly different one from the other. At first glance, the evolutions of $\ln(\sigma_{pp})$ with $\ln(T)$ and with $\ln(t_s)$ at 150 °C (displayed on **Figures 8a** and **8b** respectively) seem different. In order to confirm that trend a test has been carried out to determine whether the slope of the two regression lines differ significantly from one another. In a first time the hypothesis that the two populations have the same variance has been tested thanks to a Snedecor's test (see reference). As the variances have been found to be significantly different, the hypothesis that the two slopes are equal has been tested thanks to a Welch's test (see reference). The result of the latter test shows that the two slopes are significantly different. From a physically standpoint, it means that the evolution of $\ln(\sigma_{pp})$ is different with $\ln(T)$ and with $\ln(t)$.

All the procedures described in the previous illustrative examples on σ_{pp} have been applied to each set of data regarding the Young's modulus and recovery.

Reference

Lomax, R.G. *An introduction to statistical concepts*; Oxford University Press: Oxford UK, 2007.

Résumé de l'article

Un protocole de frittage de la poudre native de UHMWPE (de masse molaire $3,9 \text{ Mg}\cdot\text{mol}^{-1}$) a été développé avec deux paramètres variables : le temps et la température (supérieure au point de fusion).

Une attention particulière a été accordée au pré-compactage de la poudre réalisé juste en dessous du point de fusion sous vide afin de s'affranchir de la porosité, d'assurer un contact parfait des particules de poudre et de ne pas modifier la morphologie cristalline et la topologie des chaînes spécifiques du matériau natif.

Les échantillons frittés ont été testés mécaniquement à température ambiante et à l'état fondu, dans le domaine caoutchoutique, ce qui a permis d'étudier séparément le rôle du réenchevêtrement et de la cocrystallisation sur le processus de consolidation.

Les travaux présentés dans l'article montrent clairement qu'à température ambiante, le réseau cristallin est le paramètre dominant par rapport au réseau d'enchevêtrement. En effet, à l'état solide, la cocrystallisation permet d'accéder rapidement à de bonnes propriétés mécaniques pour des frittages plutôt courts et à des températures proches du point de fusion. En outre, les propriétés mécaniques de l'état solide atteignent des valeurs à peu près constantes, quelles que soient les conditions de frittage, la cocrystallisation est donc tellement efficace dans la consolidation de l'interface, qu'elle cache la cinétique de réenchevêtrement que l'on observe à l'état fondu.

En ce qui concerne le comportement au-dessus du point de fusion, le premier résultat frappant est que les propriétés mécaniques à l'état caoutchoutique (sans cocrystallisation) atteignent une valeur considérable même pour un temps de frittage très court par rapport au temps de reptation. Ce résultat semble être en contradiction avec la théorie de l'interdiffusion classique basée sur la reptation par les bouts de chaînes. Dans le cas du UHMWPE, il peut être expliqué en considérant le rôle du phénomène *d'explosion à la fusion* qui favorise fortement la diffusion des segments de chaîne. Ce phénomène a tout d'abord été proposé dans le cas d'échantillons cristallisés en solution diluée et donc très peu enchevêtrés ce qui semble être le cas des poudres natives de UHMWPE. Pendant le processus d'explosion, le réenchevêtrement des chaînes de particules voisines par des mouvements des boucles entières, initialement peu enchevêtrées, favorise la récupération des propriétés mécaniques dans des temps très inférieurs au temps de reptation. Ceci n'exclut pas, pour des temps plus longs de frittage, une contribution des mécanismes de type reptation par les bouts de chaînes pour le réenchevêtrement du matériau final. Les expériences de traction au-dessus du point de fusion ont néanmoins mis en évidence que la température de frittage joue un rôle beaucoup plus important que le temps de frittage. Ceci n'est pas non plus en accord avec la théorie de la reptation classique qui prédit la même dépendance en temps et en température, et qui est appliquée au soudage ou à la *guérison des fissures* des polymères à chaînes courtes. Après *l'explosion à la fusion*, des mouvements latéraux sont probablement impliqués dans la guérison des interfaces de polymères à très longues chaînes, avant d'atteindre une densité suffisamment élevée d'enchevêtrement dans la zone interfaciale. Notre hypothèse est que tous les mécanismes de mouvement, que ce soit la

reptation ou des mouvements latéraux, devraient être fortement sensibles au coefficient de frottement qui dépend fortement de la température, mais pour lequel aucune formulation explicite n'existe dans la bibliographie.

La partie qui suit complète l'étude de *l'explosion à la fusion* par la comparaison de matériaux préfondus avant frittage et de matériaux frittés à partir de la poudre native ; et quelques ordres de grandeur sont rappelés.

Les cristaux de polyéthylènes ont une taille caractéristique de l'ordre de la dizaine de nanomètres [76]. Par ailleurs, le rayon de giration peut être calculé à partir de l'équation suivante :

$$R_g = \sqrt{\frac{Nb^2}{6}}, \quad (28)$$

Avec R_g le rayon de giration, b la longueur de Kuhn et N le nombre de segment de Kuhn par chaîne. Dans le cas du polyéthylène, la longueur de Kuhn représente 10 groupements CH₂ [6].

Pour une masse molaire de 3,9 Mg.mol⁻¹, le rayon de giration est de 87 nm.

L'explosion à la fusion peut alors être illustrée, comme l'ont fait Barham et Sadler [13], par le passage d'un cristal à chaîne repliée (en orange sur la **Figure 47**) à une pelote statistique qui va occuper un espace beaucoup plus important caractérisé par un rayon de giration environ 8 fois plus grand. Il est également à remarquer que la chaîne seule dans sa « sphère » de giration ne représente qu'environ 1/500^{ème} de la densité du matériau massif fondu, donc l'explosion simultanée et l'interpénétration mutuelle d'un très grand nombre de chaînes sont nécessaires pour reconstituer la densité en segment du matériau à l'équilibre.



Figure 47: Illustration de l'explosion à la fusion d'une chaîne de poudre native ou d'un monocristal de UHMWPE [13].

L'explosion à la fusion a été mise en évidence grâce à une expérience de frittage sur un matériau préalablement fondu à 250°C dans une étuve. La partie qui suit complète ce travail sur les matériaux préfondus avant frittage.

Complément de l'article

Comme cela a été développé dans l'article, les chaînes dans un matériau fritté à partir de poudre préalablement fondue sont moins bien réenchevêtrées que celles d'un matériau fritté à partir des poudres natives après un frittage dans les mêmes conditions. Le mécanisme *d'explosion à la fusion*, permettant une interpénétration des chaînes au travers des interfaces dans des temps très inférieurs au temps que pourrait mettre une chaîne parfaitement réenchevêtrée pour diffuser [13, 34, 77], est donc présent uniquement dans le cas des poudres natives.

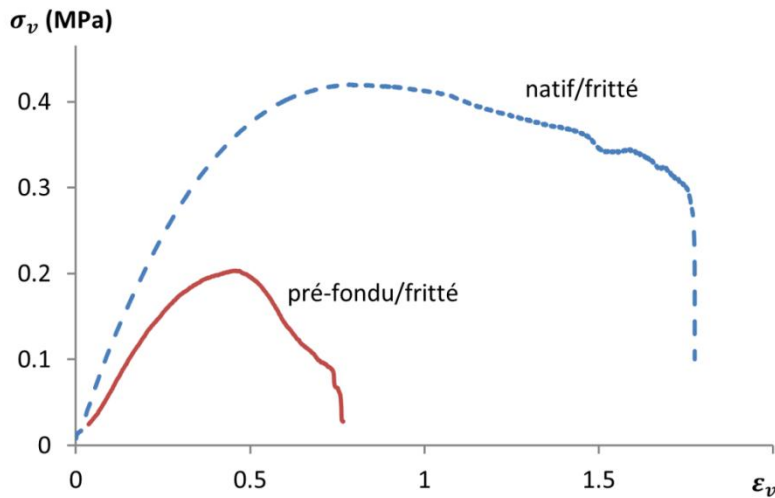


Figure 48 : Courbe de traction à 150°C en contrainte et déformation vraie pour un matériau fritté à 150°C durant 15 minutes. Comparaison d'un matériau préalablement fondu (avant frittage) et d'un matériau fritté à partir de la poudre native.

De la même manière que les courbes de traction présentées dans l'article, les courbes présentées ici sont des courbes représentatives de 4 essais.

Si les interfaces sont bien en contact, ce qui a été vérifié par plusieurs méthodes qui sont détaillées dans la partie 2, *l'explosion à la fusion* va permettre une interpénétration des chaînes sur de grandes distances dans des temps très inférieurs au temps de reptation. *L'explosion à la fusion* permet donc d'obtenir un matériau partiellement réenchevêtré sur de grandes distances. Rappelons également que les chaînes à l'état natif sont « condensées » dans un espace restreint très inférieur à l'espace que ces chaînes occuperaient à l'équilibre à l'état fondu. Les chaînes dans les poudres préalablement fondues occupent certainement un espace moins éloigné de l'équilibre du fondu. Donc, en fondant préalablement la poudre native les mécanismes d'interdiffusion aux interfaces lors du frittage ne bénéficient plus de *l'explosion à la fusion* puisque le matériau préfondu est plus enchevêtré qu'un matériau natif. De plus les chaînes dans la poudre préfondu se trouvent dans une conformation plus proche de celle de l'équilibre, car leur rayon de giration est alors plus proche du rayon de giration des chaînes à l'équilibre dans un matériau fondu. La cinétique de diffusion aux interfaces est alors beaucoup plus lente.

C'est ce que montrent les courbes de traction à 150°C (**Figure 48**) : les propriétés mécaniques d'un matériau préfondu sont très inférieures à celles d'un matériau fritté à partir du natif (un allongement à la rupture pratiquement divisé par 5 par exemple).

Le même travail a été effectué pour la traction à température ambiante et les courbes sont présentées dans la **Figure 49**.

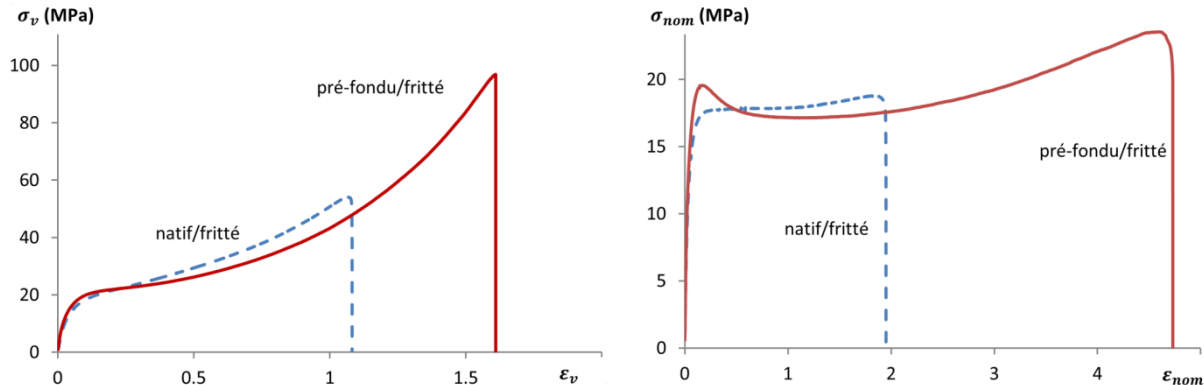


Figure 49 : Courbe de traction à température ambiante en contrainte et déformation vraie (a) et nominale (b) pour un matériau fritté à 150°C durant 15 minutes. Comparaison d'un matériau préalablement fondu (avant frittage) et d'un matériau fritté à partir de la poudre native.

Dans ce cas, et contrairement à la traction à 150°C, l'échantillon fondu avant frittage a un allongement à la rupture multiplié par deux (en nominal). De plus, les propriétés à faible déformation sont différentes, en particulier une instabilité plastique apparaît dans le cas de la poudre pré-fondu (crochet de traction au seuil de plasticité).

L'allongement à la rupture à température ambiante plus importante du matériau préfondu avant frittage contraste avec le comportement à 150°C. On assiste ici à un équilibre complexe entre le renforcement par enchevêtrement et celui par cocrystallisation au niveau de l'interface. En effet, chaque chaîne est ancrée à ses voisines par des enchevêtrements et/ou des cristaux. De façon générale, le nombre de points d'ancrage contrôle l'allongement à la rupture. Il faut suffisamment de points d'ancrage pour que les chaînes tiennent entre elles durant l'étirage, mais l'allongement à la rupture passe par un maximum puis diminue lorsqu'il y a trop de points d'ancrage. C'est ce qui semble se produire ici. Il est possible de faire un parallèle avec les travaux de Smith et Lemstra relatifs à l'étirage de gels secs de UHMWPE en fonction de la dilution [57]. Les auteurs ont observé que l'allongement à la rupture augmente avec le désenchevêtrement jusqu'au point où le matériau casse à faible élongation lorsque la densité d'enchevêtrement est insuffisante pour assurer la cohésion du réseau macromoléculaire.

La présence d'une instabilité plastique est plus complexe, dans le cas du matériau préfondu avant frittage. Cette instabilité dénote d'une morphologie cristalline différente de celle du matériau. La contrainte d'écoulement est souvent reliée au taux de cristallinité [18, 51], mais dans le cas qui nous intéresse le taux de cristallinité est le même comme nous pouvons le voir sur la courbe de DSC **Figure 50**, que le matériau soit fritté à partir du natif ou à partir d'une poudre préalablement fondue. Un léger décalage en température (de trois degrés) est néanmoins observable et dénote peut-être d'une morphologie différente.

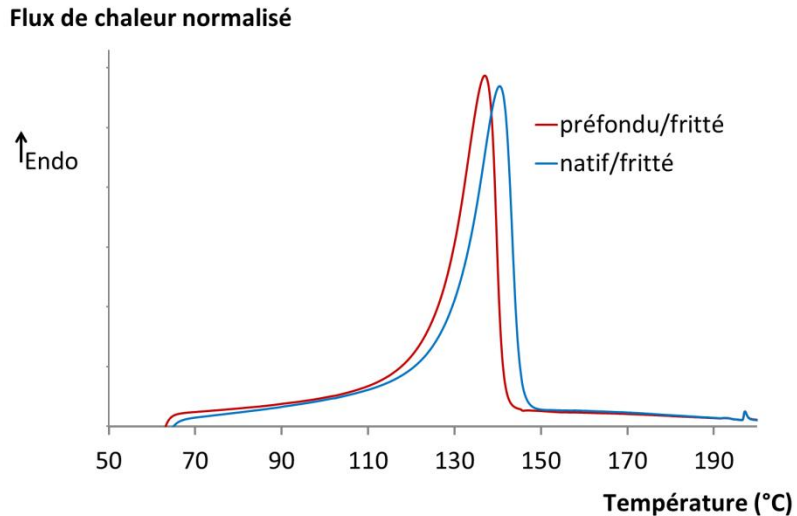


Figure 50 : graphique de DSC des matériaux fritté à partir des poudres natives et des poudres préfondues.

Rappelons les mécanismes de frittage, qui sont certainement à considérer ici :

- Lors du frittage du matériau natif, l'explosion à la fusion permet un réenchevêtrement rapide à la fois du cœur du grain et de l'interface, puis le matériau cristallise à la fois à l'intérieur du grain et à l'interface.
- En revanche en ce qui concerne le matériau fritté à partir d'une poudre préalablement fondue, le réenchevêtrement au niveau de l'interface ne bénéficie pas de l'explosion à la fusion. En effet lors de la préfusion de la poudre, les chaînes à l'intérieur des grains se réenchevêtrent en bénéficiant de l'explosion à la fusion et atteignent donc une conformation plus proche de l'équilibre que celui des chaînes dans la poudre native. Puis lors du frittage, des mécanismes plus lents que l'explosion à la fusion permettent un plus faible réenchevêtrement des chaînes aux interfaces. L'interface casse donc très rapidement lors de la traction à 150°C (**Figure 48**). En revanche les courbes de traction à température ambiante montrent que les interfaces, dans le cas d'un matériau préfondu avant frittage, ont été renforcées par des cristaux et donc ne cassent pas aussi rapidement.

Il y a donc un contraste, en termes de réenchevêtrement, entre l'interface et le cœur du grain dans le cas du matériau préfondu avant frittage.

Des études ont montré que le couplage mécanique entre la phase amorphe et la phase cristalline joue alors un rôle crucial lors de la transition responsable de l'instabilité plastique [78-81], de plus la taille des cristaux peut également avoir une influence [81] sur la contrainte au seuil d'écoulement. Le couplage mécanique entre la phase amorphe et cristalline est assuré par les transmetteurs de contrainte qui sont les enchevêtrements et les molécules liens (portions de chaînes liant directement deux lamelles cristallines).

La présence d'un contraste en termes de nombre d'enchevêtrements entre l'interface et le cœur des grains, plus important dans le cas du matériau préfondu avant frittage, pourrait être une piste pour expliquer les différences de comportements observées au niveau de l'instabilité plastique. Les différences en termes de taille de cristallites, si elles existent entre le matériau préfondu avant frittage et celui fritté à partir du natif, sont certainement très locales puisque les

expériences de DSC ne montrent aucune différence significative en termes de taux de cristallinité. Mais le comportement mécanique pourrait être fortement influencé par les propriétés de l'interface puisque c'est cette phase qui est percolante, son couplage en « parallèle » devrait lui conférer un rôle important sur les propriétés macroscopiques malgré une fraction volumique faible.

La densité d'enchevêtrement plus faible aux interfaces, dans le cas d'un matériau profond avant frittage, pourrait permettre la croissance de plus grosses cristallites au niveau des interfaces.

À ce stade nous ne pouvons qu'émettre des hypothèses et des études complémentaires seront nécessaires pour une compréhension plus poussée de ce phénomène.

B. Frittages rapides ou répondre à la question de la cinétique de l'explosion à la fusion

Comme nous avons pu le mettre en évidence dans la partie précédente, l'*explosion à la fusion* est un phénomène particulièrement rapide puisqu'il intervient dans des temps inférieurs à 15 min et particulièrement efficaces quant à la distance d'interpénétration estimée de l'ordre de R_g .

La question qui reste en suspens est la cinétique du mécanisme d'explosion. En effet, de Gennes dans son article décrivant l'*explosion à la fusion* suppose que le phénomène procède par un débobinage des cristaux par les bouts [77] dans un matériau désenchevêtré.

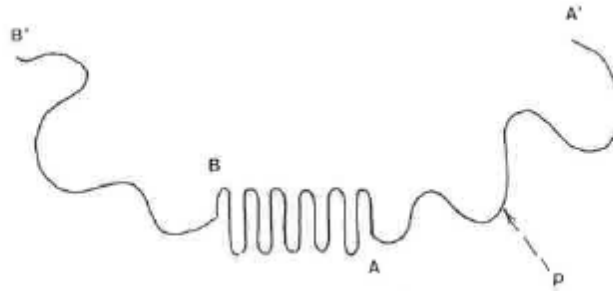


Figure 51: Illustration de l'explosion à la fusion selon de Gennes [77]

Le temps de débobinage calculé est alors donc très inférieur au temps de reptation d'où le terme d'explosion, mais il ne s'agit pas, dans sa description, d'un phénomène instantané. Des temps expérimentaux d'environ 30 secondes ont été déterminés par Barham et Sadler pour l'*explosion à la fusion* dans le cas d'un PE de masse molaire de $400\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Un nouveau protocole de frittage a donc été développé de manière à diminuer au maximum le temps de frittage, dans une machine Gleeble dédiée au départ aux essais sur des alliages métalliques. La chauffe se fait dans ce cas par conduction électrique et donc par effet joule, contrairement au protocole de frittage qui a été utilisé précédemment.

L'adaptation de cette machine aux essais de frittage de matériau isolant a été détaillée dans la partie 2 et est rappelée sur la **Figure 52**.

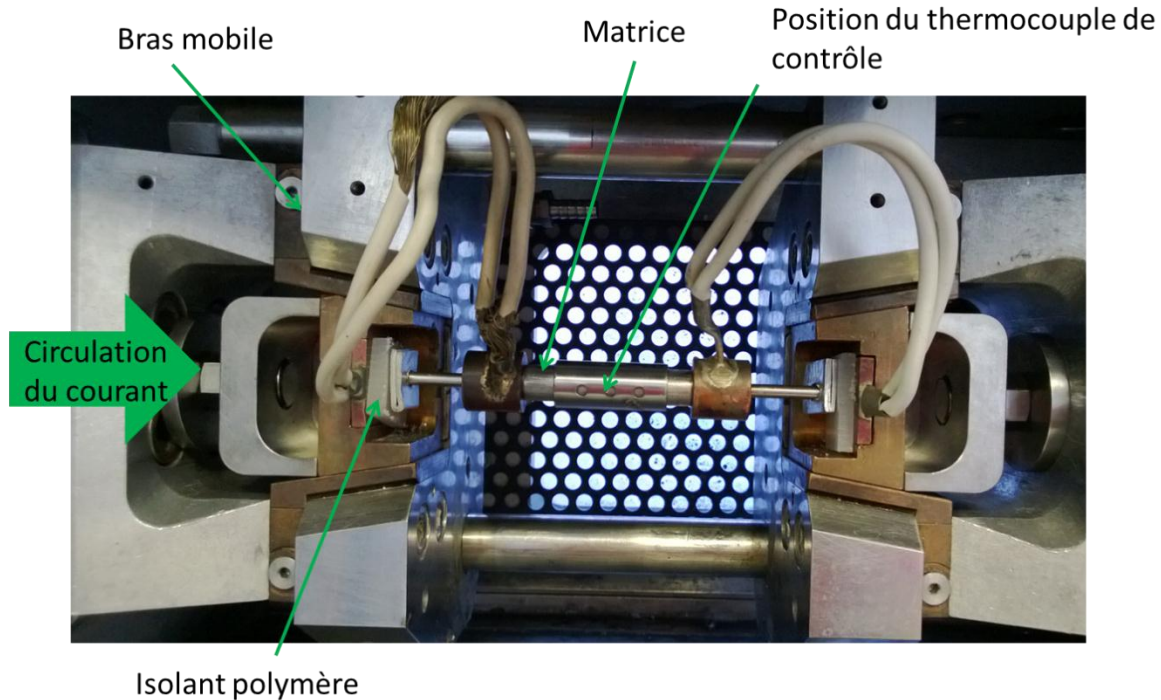


Figure 52: photo du montage de frittage dans la Gleeble.

Cette machine nous permet donc de diminuer les temps de frittage que nous avons choisis entre 1 et 15 minutes. La température choisie pour ces essais est de 200°C.

La stratégie de caractérisation mécanique des échantillons frittés est la même que dans la partie 3.À, c'est-à-dire des essais à température ambiante et au-dessus du point de fusion de manière à s'affranchir des effets des cristaux.

Les courbes de traction à température ambiante et en dessous de la température de fusion en fonction du temps de frittage seront présentées de la même manière que lors de l'étude précédente et les courbes de traction sont tracées en contrainte et déformation vraies. Les trois paramètres mécaniques choisis précédemment sont à nouveau étudiés (module, contrainte au pseudo-plateau et recouvrance après rupture). Les dépendances de ces paramètres avec le temps ou la température de frittage ont, de la même manière que dans la partie précédente, été validées par le traitement statistique présenté dans le « Supporting Information » (page 84).

Technique de caractérisation mécanique

La géométrie des échantillons frittés par cette technique, des cylindres de 5 mm de diamètre, rend l'usinage d'éprouvette de traction délicat. Dans le cas précédent, une simple découpe grâce à un emporte-pièce était possible. Dans le cas d'un cylindre, un usinage est nécessaire, ce qui peut éventuellement influencer sur la microstructure de la surface, en particulier à cause d'une température qui peut être localement élevée. Ceci peut fragiliser certaines zones.

De plus, la comparaison de courbes de traction faites avec des éprouvettes de géométries différentes peut s'avérer délicate.

Pour permettre néanmoins le lien avec les travaux présentés dans l'article, le frittage à 200°C pendant 15 min est commun aux deux méthodes de frittage.

Le dispositif de traction a dû être adapté lui aussi à la nouvelle géométrie des matériaux frittés (cf. partie 2). En effet, le temps de chauffe dans le four de la machine de traction devient extrêmement long lorsqu'il est comparé à des temps de frittage de l'ordre de la minute. Pour le diminuer, le montage de traction a été placé dans un bain d'huile. Le temps de chauffe est alors ramené à 1 minute et 30 secondes (dont 30 secondes entre 135 °C et 150 °C).

Caractérisation mécanique au-dessus du point de fusion

Rappelons que les essais au-dessus du point de fusion permettent de s'affranchir de la contribution des cristaux pour se concentrer sur celles des réenchevêtrements dans le processus de consolidation des interfaces.

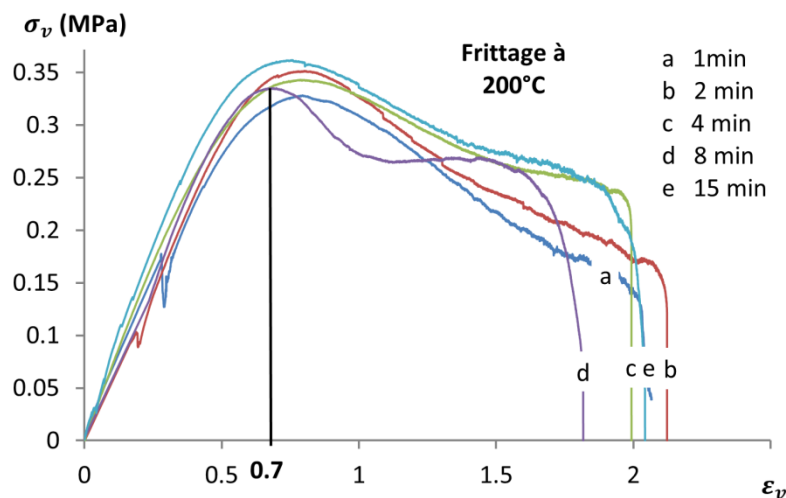


Figure 53: Comportement en traction à 150°C pour un frittage à 200°C durant différents temps.

La **Figure 53** montre le comportement d'un matériau fritté à 200°C pendant différentes durées. Nous pouvons d'ores et déjà remarquer qu'aucune évolution n'est visible en fonction du temps de frittage.

Le module s'avère délicat à mesurer étant donné le fait que les courbes sont très bruitées en particulier dans le début de l'essai.

Nous avons donc choisi d'étudier l'évolution de la contrainte au pseudo-plateau (à 0.7 de déformation vraie) et la recouvrance après rupture.

Comme cela a été développé dans la partie 3(A), ces deux paramètres peuvent être supposés dépendre du taux de réenchevêtrement à l'issue du frittage.

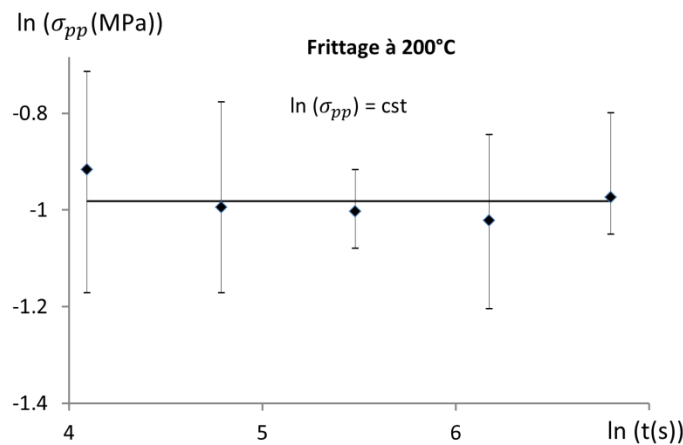


Figure 54: Évolution de la contrainte au pseudo-plateau en fonction du temps de frittage pour un frittage à 200°C (étirage à 150°C).

Sur la **Figure 54**, la contrainte au pseudo-plateau ne montre aucune évolution en fonction du temps de frittage.

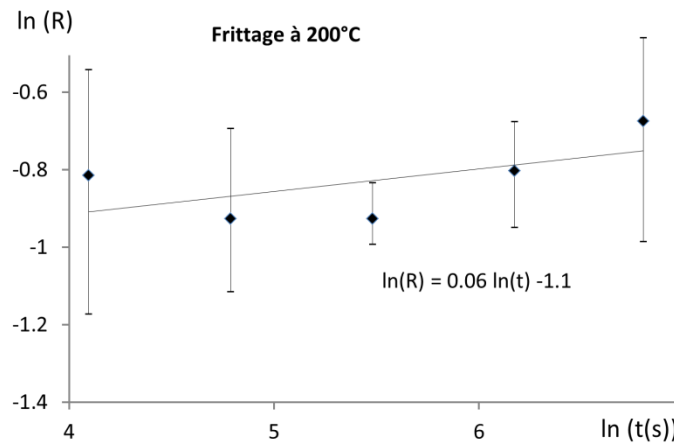


Figure 55 : Évolution de la recouvrance en fonction du temps de frittage pour un frittage à 200°C (étirage à 150°C).

Sur la **Figure 55** l'évolution de la recouvrance est très légèrement positive.

Nous pouvons donc en conclure que l'*explosion à la fusion* se produit dans des temps inférieurs à la minute et que les 14 minutes supplémentaires ne semblent pas jouer un rôle important.

Caractérisation mécanique en dessous du point de fusion

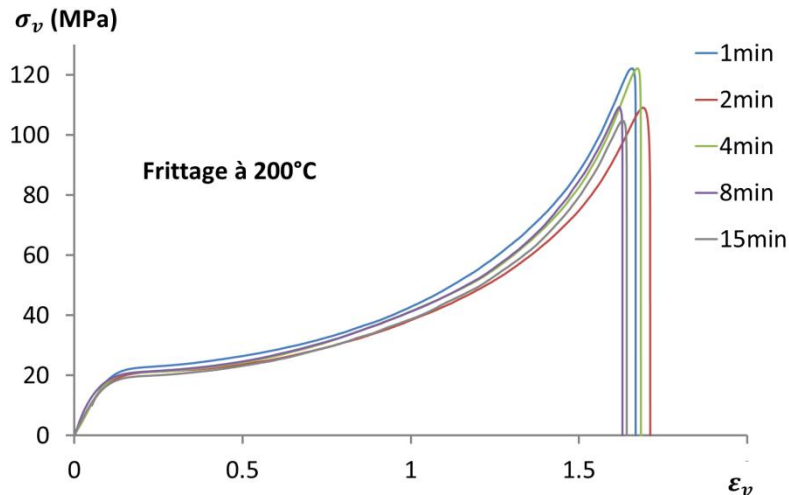


Figure 56: Courbes contrainte-déformation vraies à Température ambiante pour un frittage à 200°C, en fonction de la durée de frittage.

De la même manière que lors des essais précédents, la **Figure 56** montre que grâce à la cocrystallisation les courbes de traction à température ambiante sont confondues, et cela quel que soit le temps de frittage.

Conclusion

Un protocole de frittage a été développé qui permet des frittages dans des temps de l'ordre de la minute et cela dans le but de déterminer le temps que met la chaîne pour « exploser » lors de la fusion.

Ces expériences nous permettent de conclure que ce « temps d'explosion » est inférieur à la minute dans le cas de matériaux dont la masse molaire est de $3,9 \text{ Mg.mol}^{-1}$, puisqu'aucune évolution des propriétés mécaniques n'est observée, que cela soit à l'état semi-cristallin ou à l'état fondu.

Ces expériences pourraient être étendues à des matériaux de différentes masses molaires.

Remarque : La machine utilisée ici permet de configurer chacun des paramètres (temps, température et pression) les uns par rapport aux autres, ce qui ouvre de nouvelles possibilités inaccessibles avec le protocole précédent. En particulier celle de jouer sur la cristallisation par l'application de pression aux températures adéquates.

C. Comparaison des différentes masses molaires

Les études précédentes ont mis en lumière plusieurs aspects :

- Le réenchevêtrement ne suit pas les théories classiques, en particulier grâce au phénomène d'*explosion à la fusion* qui permet une interpénétration des chaînes au travers des interfaces dans des temps extrêmement courts en comparaison avec le temps de reptation.
- La cocrystallisation est efficace dès les temps courts et les températures basses de frittages et qu'elle n'est que très peu influencée par les conditions de frittage. De plus, l'explosion à la fusion ne semble pas être nécessaire à la cocrystallisation puisque son effet est visible même dans le cas d'un matériau préfondu avant frittage (cf. partie 3.A-page 86).

Il sera donc intéressant de vérifier ces hypothèses pour d'autres masses molaires.

La stratégie de cette étude est la même que lors de l'étude de la masse molaire de $3,9 \text{ Mg.mol}^{-1}$. C'est-à-dire, d'une part des essais des frittages pour lesquels le temps et la température varient de manière à déterminer l'influence de ces deux paramètres. D'autre part des essais de traction au-dessus et en dessous de la température de fusion, de manière à séparer l'influence de la cocrystallisation et du réenchevêtrement sur les propriétés mécaniques des échantillons frittés.

Stratégie expérimentale

Quatre UHMWPE de masses molaires différentes ont été choisis : $0,6 \text{ Mg.mol}^{-1}$ une masse molaire plutôt classée dans la catégorie des polyéthylènes de haute densité [1], $3,9 \text{ Mg.mol}^{-1}$ la masse qui a été étudiée dans la partie précédente, $6,8 \text{ Mg.mol}^{-1}$ une masse intermédiaire et enfin $10,5 \text{ Mg.mol}^{-1}$ la masse la plus importante à notre disposition.

Le protocole de frittage est le même que dans la partie 3(A) à savoir dans une machine de traction munie d'un four, avec validation de l'étape de densification par les trois techniques présentées dans la partie 2.

Néanmoins, nous avons choisi de diminuer le nombre d'échantillons et en particulier l'évolution en fonction du temps de frittage à 200°C ne sera pas étudiée. Les conditions choisies sont donc une évolution en temps à 150°C à travers trois temps : 15 minutes, 2 heures et 20 heures ; et une évolution en température pour un frittage de 2 heures : à 150°C , 200°C et 250°C .

Les essais et traitements seront les mêmes que dans les parties précédentes : les courbes de traction à température ambiante et en dessous de la température de fusion, en fonction du temps ou de la température de frittage seront présentées de la même manière que lors des études précédentes; les trois paramètres mécaniques choisis précédemment seront à nouveau étudiés (module, contrainte au pseudo-plateau et recouvrance après rupture). Les dépendances de ces paramètres avec le temps ou la température de frittage ont été validées par le traitement statistique présenté dans le « *Supporting Information* » (page 84).

Il est important de garder à l'esprit que la conformation des chaînes dans les poudres natives de UHMWPE sont très éloignée de celles qu'elles auraient dans un matériau à l'équilibre à l'état fondu. De plus, pour toutes les masses molaires étudiées, la température du pic de fusion et le taux de cristallinité diminue après une première fusion de la poudre native. Ceci est la marque

d'une topologie cristalline particulière des poudres natives qui sont supposées très peu enchevêtrées [60-63].

Caractérisation mécanique à l'état fondu

Cas des différentes masses molaires

Comme cela a été développé dans la partie 3(A) les essais mécaniques au-dessus du point de fusion nous permettent de nous focaliser sur le réenchevêtrement aux interfaces entre les grains de poudre.

Avant de comparer les différentes masses molaires, la partie qui suit détaille le comportement de chacune d'entre elles.

Ce comportement sera présenté en contrainte et déformation vraie (σ_v et ε_v).

Ceci se justifie par le fait que la déformation du matériau ne présente pas de striction et semble macroscopiquement homogène.

Pour la masse de $0,6 \text{ Mg.mol}^{-1}$ les résultats sont présentés sur la **Figure 57**.

La traction à 150°C pour cette masse molaire s'avère assez délicate. En effet, la courbe obtenue est très bruitée ce qui est dû au fait que le polymère a tendance à se déchirer et que les forces mises en jeu sont très faibles (quelques dixièmes de newtons) et donc proches des limites de la cellule.

Néanmoins, ces courbes nous donnent des informations qui nous permettront de comparer le comportement de ce polymère aux autres :

- Il n'y a jamais de durcissement, le polymère se désenchevêtre au cours de l'essai (flue);
- Aucune évolution n'est visible que cela soit en fonction du temps ou de la température de frittage.

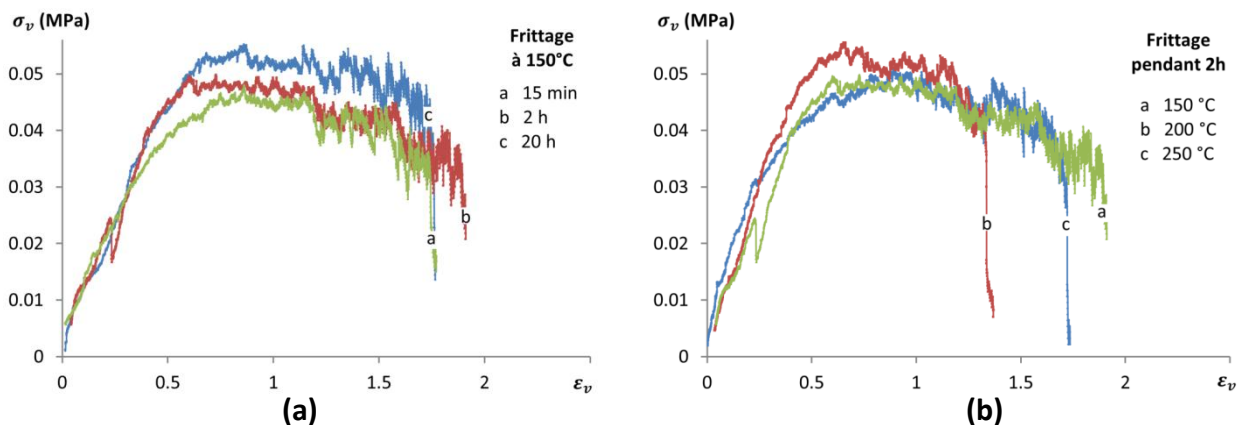


Figure 57: Comportement en traction à 150°C du polymère fritté ayant une masse molaire de $0,6 \text{ Mg.mol}^{-1}$: (a) pour un frittage à 150°C durant différents temps et (b) pour un frittage de 2h à différentes températures.

La **Figure 58** présente les résultats obtenus dans le cas de la masse molaire de $6,8 \text{ Mg.mol}^{-1}$.

Le comportement de ce polymère est très proche du comportement observé précédemment dans le cas d'une masse molaire de $3,9 \text{ Mg.mol}^{-1}$ (partie 3(A)). En effet, ces courbes de traction présentent deux types de comportements :

- Une absence de durcissement dans le cas des frittages à basse température et dans le cas des temps courts.
- Un durcissement apparaît ensuite dans le cas de frittages à température plus élevée ou durant des temps plus grands.

Les courbes de traction mettent donc en évidence une évolution avec le temps de frittage (**Figure 58 (a)**) pour un frittage à 150°C et une évolution avec la température de frittage (**Figure 58 (b)**).

Cette évolution se traduit en particulier par la présence ou pas d'un « durcissement » et une augmentation de l'allongement à la rupture pour les paramètres visibles directement sur les courbes. Ces résultats sont des indicateurs de l'amélioration de la cohésion entre les grains frittés, qui est associée à un réenchevêtrement des chaînes à travers l'interface. L'évolution de certains paramètres mécaniques avec le temps et la température de frittage sera détaillée par la suite.

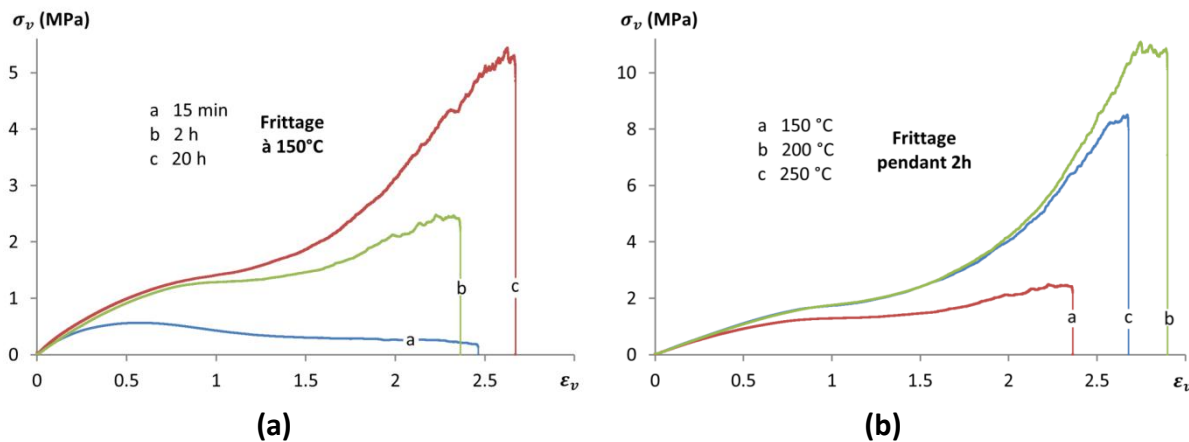


Figure 58: Comportement en traction à 150°C du polymère fritté ayant une masse molaire de $6,8 \text{ Mg.mol}^{-1}$: (a) pour un frittage à 150°C durant différents temps et (b) pour un frittage de 2h à différentes températures.

La dernière masse molaire que nous avons choisi d'étudier est celle de $10,5 \text{ Mg.mol}^{-1}$ (**Figure 59**). Dans ce cas, un durcissement est observable dès les temps courts et les températures basses de frittages. Les conditions de frittage ne semblent avoir que peu d'influence sur les propriétés mécaniques (les différences entre les courbes s'expliquent par une dispersion importante des résultats et elles ne sont jamais orientées dans l'ordre de températures ou des durées croissantes de frittage). Ces résultats seront vérifiés à travers l'évolution avec le temps et la température de frittage des paramètres mécaniques choisis.

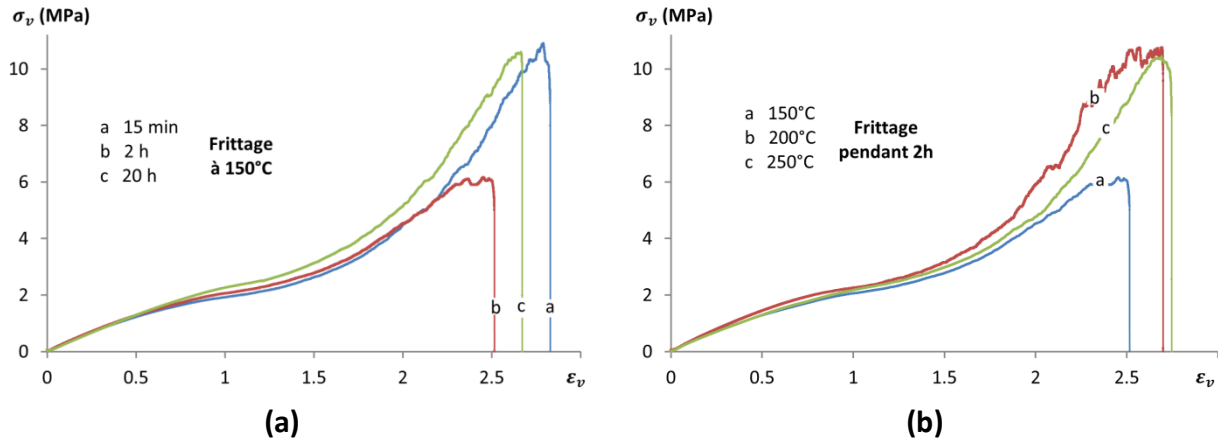


Figure 59: Comportement en traction à 150°C du polymère fritté ayant une masse molaire de 10,5 Mg.mol⁻¹ : (a) pour un frittage à 150°C durant différents temps et (b) pour un frittage de 2h à différentes températures.

Comparaisons des différentes masses molaires

Pour quantifier ces résultats, deux paramètres mécaniques ont été choisis : la contrainte au pseudo-plateau σ_{pp} (à 0,7 de déformation vraie) et la recouvrance après la rupture. Ces deux paramètres sont considérés, comme cela a été développé dans la partie 3(A), comme représentatifs du taux de réenchevêtrement du réseau.

En effet, l'élasticité caoutchoutique peut s'écrire comme suit :

$$\sigma = \frac{\rho RT}{M_e} \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right), \quad (29)$$

Cette équation peut se traduire par le fait que, pour une déformation donnée, la contrainte augmente si le taux d'enchevêtrement augmente (c'est-à-dire si la masse entre enchevêtrements diminue).

Le second paramètre choisi, la recouvrance du matériau, peut également être relié à un réenchevêtrement plus ou moins bon. En effet, ce paramètre mesure la capacité d'un matériau à retrouver sa forme initiale après une déformation, ce qui est directement relié au réseau d'enchevêtrements qui permet ou pas au matériau de revenir à sa forme initiale.

$$R = \frac{L_s - L_r}{L_s - L_0}, \quad (30)$$

Avec L_s la longueur de l'échantillon après rupture, L_0 la longueur initiale de l'échantillon et L_r la longueur de l'échantillon après recouvrement.

Ce paramètre dépend également du désenchevêtrement qui a pu se produire au cours de l'essai de traction, il n'est donc pas une mesure directe du taux d'enchevêtrement à l'issue du frittage. L'évolution de ce paramètre, qui caractérise la résistance du réseau d'enchevêtrement à la traction, nous donne néanmoins des informations précieuses sur l'évolution du réenchevêtrement en fonction des conditions de frittage.

Le module élastique étant impossible à mesurer dans le cas de la masse molaire la plus faible ($0,6 \text{ Mg.mol}^{-1}$), ce paramètre ne sera pas utilisé ici.

De la même manière que dans la partie 3(A), les résultats présentés dans la suite et en particulier les pentes ont été confirmés par le traitement statistique détaillé dans le « *Supporting Information* » (page 84).

Les théories classiques de diffusion des chaînes au travers des interfaces, de type reptation, qui ont été développées dans la partie bibliographique, supposent une dépendance en $(Tt)^\gamma$ de la distance d'interpénétration des chaînes au travers des interfaces (voir page 23). Pour plus de facilité, et de la même manière que précédemment, les courbes d'évolution des paramètres mécaniques en fonction du temps ou de la température de frittage sont présentées en ln/ln de manière à obtenir des droites.

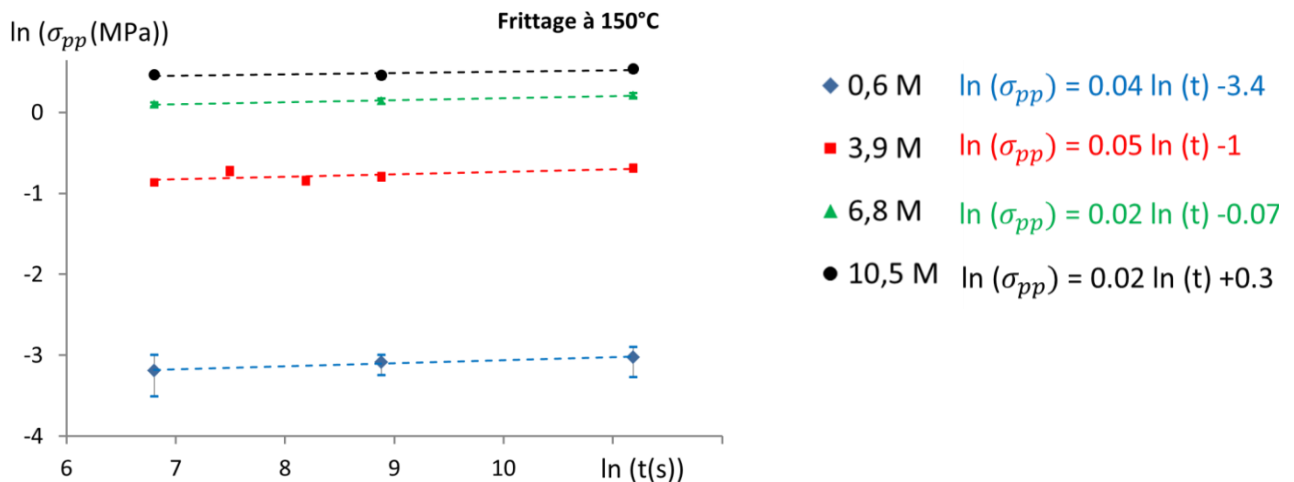


Figure 60: Évolution de la contrainte au pseudo-plateau en fonction du temps de frittage pour un frittage à 150°C pour différentes masses molaires (étrirage à 150°C). Les essais ont été répétés 4 fois et les barres d'erreurs donnent les maximums et minimums de ces 4 essais et ne sont pas toujours visibles.

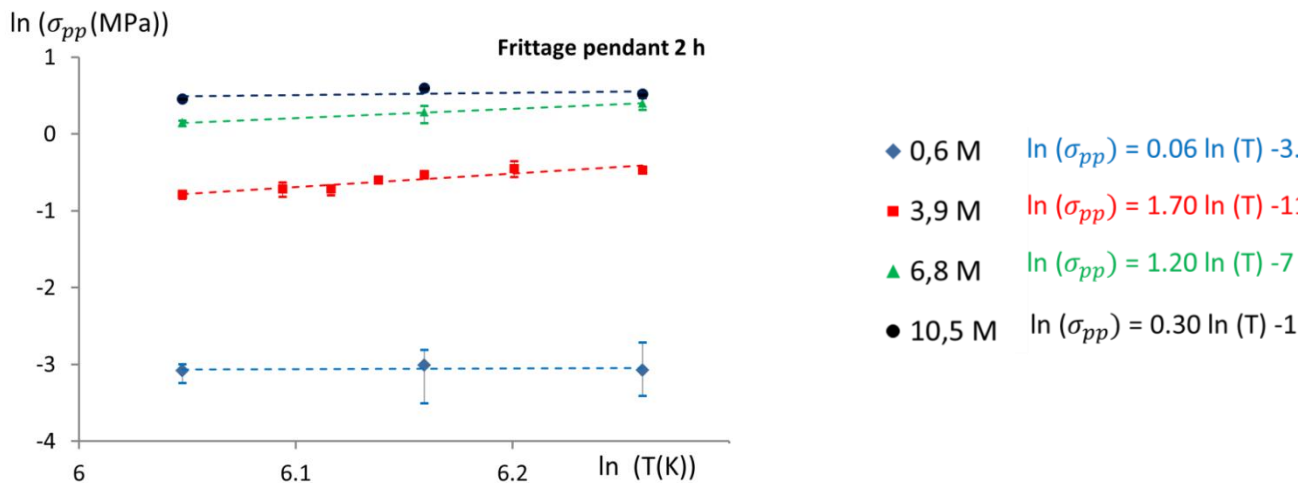


Figure 61: Évolution de la contrainte au pseudo-plateau en fonction de la température de frittage pour une durée de 2h pour différentes masses molaires (étrirage à 150°C).

La **Figure 60** montre que l'évolution de la contrainte au pseudo-plateau en fonction du temps de frittage est très faible, quelle que soit la masse molaire.

En revanche, la **Figure 61** montre que l'évolution en fonction de la température de frittage est importante dans le cas des deux masses molaires intermédiaires (3,9 et 6,8 $\text{Mg}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Pour les matériaux dont la masse molaire est la plus faible, le matériau semble réenchevêtré très rapidement puisque la contrainte au plateau n'évolue ni en fonction du temps ni en fonction de la température de frittage. Dans le cas de la masse molaire la plus importante, 10,5 $\text{Mg}\cdot\text{mol}^{-1}$, l'évolution en fonction de la température de frittage est faible. Ceci peut certainement s'expliquer par le fait que ce matériau est plus visqueux et que donc le réenchevêtrement complémentaire à l'explosion à la fusion est plus lent que dans le cas des autres matériaux.

Les **Figure 62 et Figure 64** montrent l'évolution de la recouvrance avec le temps puis avec la température de frittage. Ces courbes sont plus difficiles à interpréter étant donné la distribution importante des résultats (représentée par les barres d'erreur). Mais les vérifications des pentes par les méthodes statistiques développées dans le « *Supporting Information* » de la partie 3(A) (page 84), nous permettent d'accorder une certaine confiance aux résultats présentés dans les figures qui suivent.

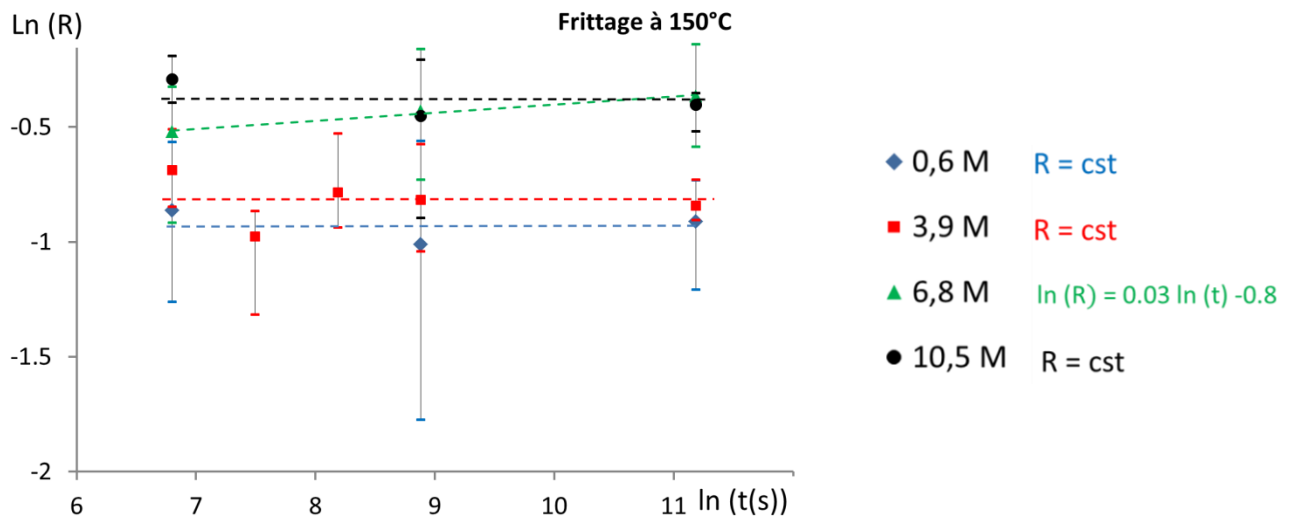


Figure 62: Évolution de la recouvrance en fonction de la température de frittage pour une durée de 2h pour différentes masses molaires (étirage à 150°C).

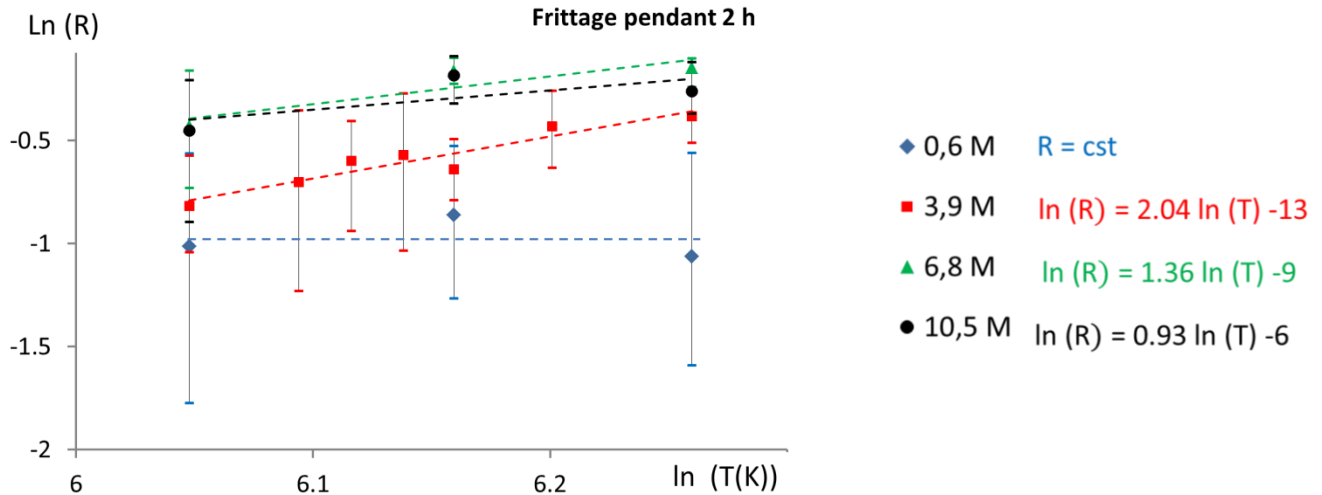


Figure 63: Évolution de la recouvrance en fonction du temps de frittage pour un frittage à 150°C pour les différentes masses molaires (étirage à 150°C).

Manifestement, et de la même manière que lors des études précédentes, le temps de frittage ne semble pas jouer de rôle important. Les évolutions de la recouvrance en fonction de la température de frittage sont en accord avec les observations précédentes concernant la contrainte au pseudo-plateau.

Les tableaux de la **Figure 64** récapitulent les évolutions des deux paramètres mécaniques choisis en fonction respectivement du temps et de la température de frittage, pour les différentes masses molaires étudiées. Les échelles ont volontairement été conservées sur le même axe de manière à faciliter la comparaison. Les dépendances en fonction du temps de frittage sont donc très peu visibles puisqu'elles sont, dans tous les cas étudiés ici, très faibles ou nulles.

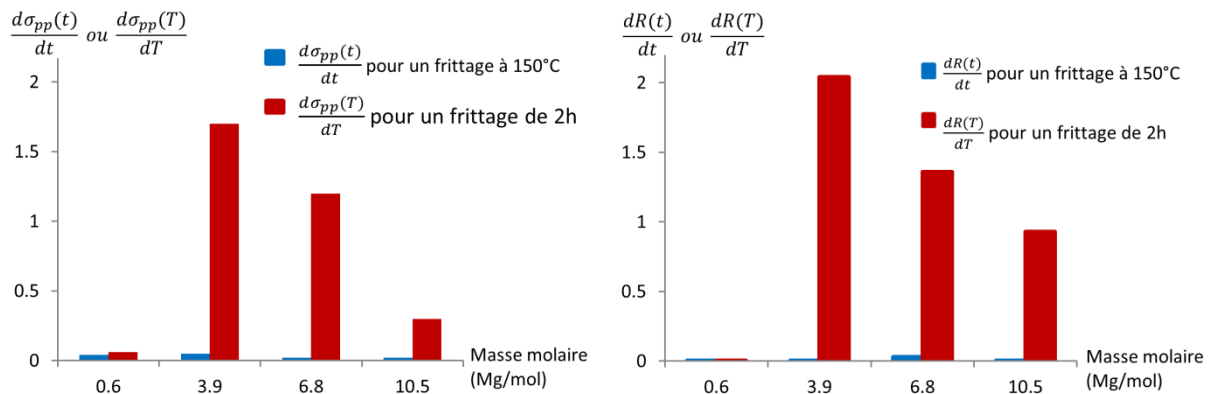


Figure 64 : Histogramme récapitulatif des pentes de la contrainte au pseudo-plateau et de la recouvrance en fonction du temps et de la température de frittage (tiré des Figure 62Figure 63) en fonction de la masse molaire (étirage à 150°C).

Nous pouvons observer, dans le cas des deux masses intermédiaires (6,8 et 3,9 $\text{Mg}\cdot\text{mol}^{-1}$) que la température a plus d'effet que le temps pour le renforcement des interfaces par réenchevêtrement. La masse molaire de 10,5 $\text{Mg}\cdot\text{mol}^{-1}$ semble faire exception puisque σ_{pp}

évolue peu aussi bien avec le temps et la température de frittage tandis que la recouvrance montre une évolution plus importante avec la température de frittage.

En revanche, les conditions de frittage n'ont pratiquement aucune influence sur les propriétés mécaniques étudiées dans le cas de la masse molaire de $0,6 \text{ Mg}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Interprétations des mécanismes de réenchevêtrements à l'état fondu (comparaisons des différentes masses molaires)

Comme cela a été développé précédemment, l'évolution des propriétés mécaniques avec les conditions de frittage diffère en fonction de la masse molaire. Particulièrement si on compare les courbes de traction des différentes masses molaires entre elles, à l'état fondu, pour les deux frittages extrêmes (**Figure 65**).

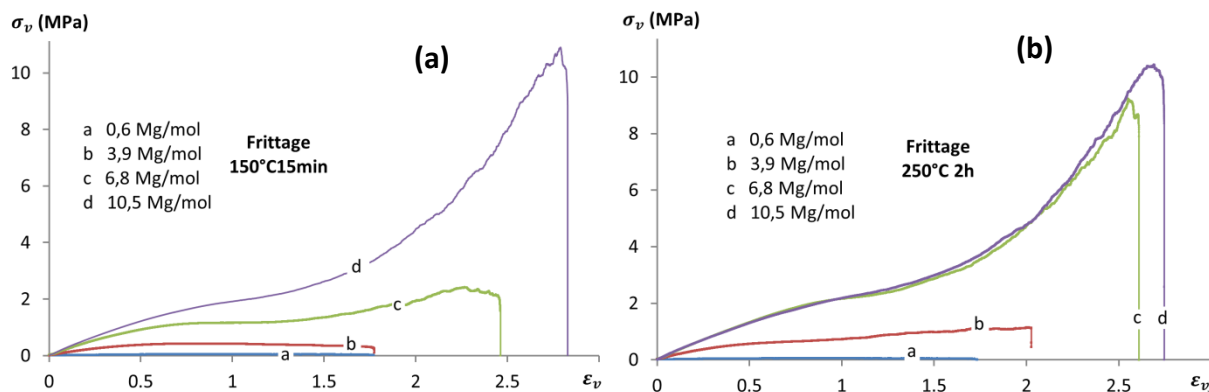


Figure 65 : Comportement en traction à 150°C des polymères frittés à 150°C pendant 15 minutes (a) et à 250°C pendant 2h (b) pour les différentes masses molaires étudiées.

Les courbes de la **Figure 65** nous donnent plusieurs informations :

- La plus faible masse a des propriétés mécaniques très inférieures aux autres polymères étudiés.
- Les deux masses intermédiaires montrent une importante évolution des propriétés mécaniques en fonction des conditions de frittage, à tel point que pour les conditions de frittage les meilleures ($250^\circ\text{C}2\text{h}$), les propriétés des polymères de masses molaires $6,8 \text{ Mg}\cdot\text{mol}^{-1}$ rattrapent celle de la masse molaire $10,5 \text{ Mg}\cdot\text{mol}^{-1}$. Mais les propriétés mécaniques de la masse la plus faible restent toujours en dessous de celles de la masse la plus haute.
- Enfin, dans le cas de la masse molaire de $10,5 \text{ Mg}\cdot\text{mol}^{-1}$, les propriétés mécaniques évoluent peu en comparaison des masses intermédiaires.

En conclusion, plus la masse molaire est importante, meilleures sont les propriétés mécaniques dès les temps courts et les températures basses de frittages.

Ceci est complètement contre-intuitif, en se plaçant dans le cadre des théories classiques de diffusion des chaînes au travers des interfaces. Rappelons que dans le modèle de Wool [32], basé sur la théorie de la reptation, la distance d'interpénétration moyenne χ est donnée par l'équation suivante :

$$\chi = R_g \sqrt{\frac{t}{\tau_{rep}}} , \quad (31)$$

Où τ_{rep} est le temps de reptation, R_g le rayon de giration et t le temps de mise en contact des interfaces à l'état fondu.

Une supposition importante est faite ici, comme la chaîne bouge par les bouts, elle se réenchevêtre au fur et à mesure qu'elle diffuse à travers l'interface et donc il y a une équivalence entre distance d'interpénétration et nombre d'enchevêtrements.

Le temps de reptation [11], est très fortement dépendant de la masse molaire (en N^3). Donc, pour un temps de frittage donné, plus la chaîne est longue, plus la distance d'interpénétration sera faible. En continuant ce raisonnement, plus la masse molaire sera importante, plus le temps pour obtenir de bonnes propriétés, et donc un réenchevêtrement suffisant de l'interface, sera long.

De toute évidence, le mécanisme prépondérant ici ne peut pas être la reptation. L'*explosion à la fusion* peut, par contre, rendre compte des observations.

En effet, contrairement à une diffusion classique, ce phénomène est d'autant plus activé que la masse molaire est élevée. Les chaînes désenchevêtrées et cristallisées sur elles-mêmes à l'état natif, diffusent à travers les interfaces dans des temps très inférieurs au temps de reptation et sur une distance d'autant plus grande que la masse molaire est élevée. La force thermodynamique de l'*explosion à la fusion* est ainsi d'autant plus forte que la chaîne est « condensée » dans le cristal natif et qu'elle est longue.

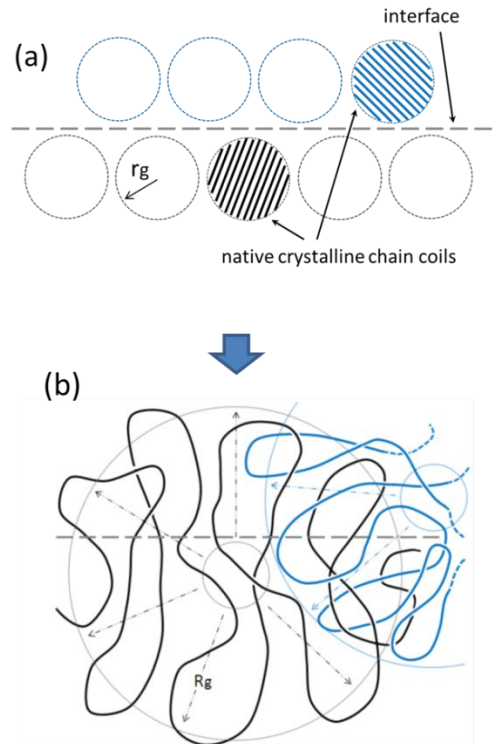


Figure 66 : Schéma de principe de l'explosion à la fusion : (a) les chaînes à l'état natif sont « condensées » dans un espace restreint schématisé sous la forme d'une sphère de rayon r_g ; (b) lors de la fusion, elles recouvrent leur équilibre dans une sphère de rayon R_g .

Cependant les mesures de traction ne sont pas suffisantes pour prouver que la chaîne a bien diffusé de R_g à l'issue de l'explosion à la fusion. Chacune des chaînes peut être progressivement « gênée » par « l'explosion » de ses voisines. Dans ce cas les chaînes pourraient continuer à interdiffuser lentement après la fusion et jusqu'à atteindre l'équilibre.

De plus, la notion d'enchevêtrement est une notion complexe. La vision courante sur laquelle est basée la théorie de la reptation, est celle d'un croisement par les bouts tel que schématisé sur la **Figure 67**.

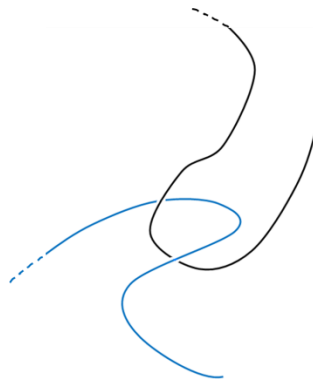


Figure 67 : schéma d'un entrelacement « classique ».

Mais dans notre cas les chaînes sont tellement longues que les bouts de chaînes sont quasiment inexistantes. En supposant que des boucles entières peuvent interdiffuser, la création d'enchevêtrements selon le schéma de la **Figure 68** est envisageable. Cette vision est

schématique puisque des boucles aussi serrées ne peuvent pas exister dans les matériaux réels, mais elle montre néanmoins que l'absence de bouts de chaînes n'interdit pas la formation d'enchevêtrements. Les enchevêtrements par les boucles, s'ils existent, sont certainement plus proches du schéma décrivant l'explosion à la fusion (**Figure 66(b)**).

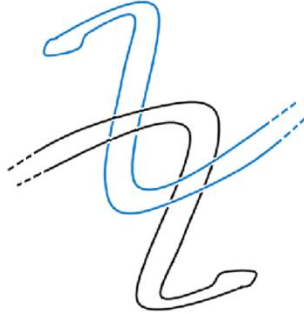


Figure 68: représentation schématique d'un enchevêtrement à partir d'un mouvement de boucles entières

De plus, dans l'approche de Wool basée sur le concept de « *vecteur percolant* », il est montré qu'une diffusion de $8M_c$ à travers l'interface (où $M_c \approx 2M_e$ est la masse molaire critique d'enchevêtrements) suffit à l'obtention de propriétés mécaniques égales à celles du matériau massif. Ceci doit aussi s'appliquer à la diffusion par des boucles et pas seulement par les bouts de chaînes [36].

Ainsi, le phénomène d'*explosion à la fusion* permet d'expliquer que les propriétés mécaniques croissent avec la masse molaire, pour des conditions identiques de frittage. En effet, dès la fusion, la distance d'interpénétration à travers l'interface est d'autant plus grande que la masse molaire est élevée, et de plus supérieures à $8M_c$ pour les boucles qui atteignent R_g .

Deux explications sont alors possibles :

1. La distance d'interpénétration au travers de l'interface lors de l'explosion à la fusion n'est que partielle, à savoir inférieure au rayon de giration de l'équilibre de l'état fondu.

Dans le cas de la plus faible masse molaire, cette distance suffit à la formation d'un nombre suffisant d'enchevêtrements pour que les propriétés mécaniques soient optimales et n'évoluent plus par la suite.

Dans le cas des masses intermédiaires de $3,9 \text{ Mg.mol}^{-1}$ et $6,8 \text{ Mg.mol}^{-1}$, la distance d'interpénétration n'est pas optimale par le simple fait de l'explosion à la fusion et la diffusion des chaînes peut évoluer en particulier avec l'augmentation de la température.

Dans le cas de la masse molaire de $10,5 \text{ Mg.mol}^{-1}$ la force thermodynamique particulièrement importante permet un réenchevêtrement important. Une plus faible évolution de la contrainte au pseudo-plateau que dans le cas des masses inférieures pourrait s'expliquer par une viscosité plus importante qui ralentit le réenchevêtrement complémentaire qui se produit après l'explosion à la fusion.

Toutefois pour ce matériau la recouvrance a une évolution plus marquée avec la température de frittage, laissant supposer que les enchevêtrements « s'améliorent » au cours du temps ou que leur nombre augmente. En effet la recouvrance est mesurée après la rupture contrairement

aux autres paramètres mécaniques. De plus ce paramètre est une propriété volumique qui est certainement moins sensible aux propriétés de l'interface, contrairement à l'allongement à la rupture qui est très dépendant des défauts éventuellement présents. Il est alors possible que ce paramètre soit plus sensible à la « nature des enchevêtrements » reconstruits au cours du frittage (**Figure 66****Figure 67**) et peut-être à la durée de vie de ces enchevêtrements ou à la distribution de distances entre enchevêtrements. Mais ces aspects ne nous sont pas accessibles actuellement.

2. La seconde explication est que la distance d'interpénétration n'évolue plus à l'issue de *l'explosion à la fusion*, mais les chaînes demeurent peu réenchevêtrées. C'est en diffusant par exemple par reptation, un processus dépendant du temps et de la température, qu'elles se réenchevêtrent lentement vers l'équilibre.

Les chaînes de la masse la plus faible diffuseront beaucoup plus vite que celles de plus hautes masses, puisque le temps de reptation est beaucoup plus faible, ce qui permet un réenchevêtrement dès les temps courts et les basses températures de frittage.

Dans le cas des masses intermédiaires, le mécanisme de diffusion plus lent se soldera par un réenchevêtrement plus progressif des chaînes.

Dans le cas de la masse molaire de $10,5 \text{ Mg.mol}^{-1}$, les chaînes après l'explosion sont « quasi-figées » par une viscosité très importante, ce qui explique une faible évolution des propriétés avec le temps et la température de frittage.

Caractérisation mécanique à l'état semi-cristallin

De la même manière que ce qui a été fait dans l'article concernant le matériau de masse molaire $3,9 \text{ Mg.mol}^{-1}$, les essais à température ambiante permettent de tester l'efficacité de la cocrystallisation pour les matériaux de différentes masses molaires.

Influence des conditions de frittage pour différentes masses molaires

Le réenchevêtrement étant effectif dès les temps courts et les températures basses de frittages, le polymère de masse $0,6 \text{ Mg.mol}^{-1}$ ne montre que très peu d'évolution des propriétés mécaniques à température ambiante en fonction des conditions de frittage (**Figure 69**).

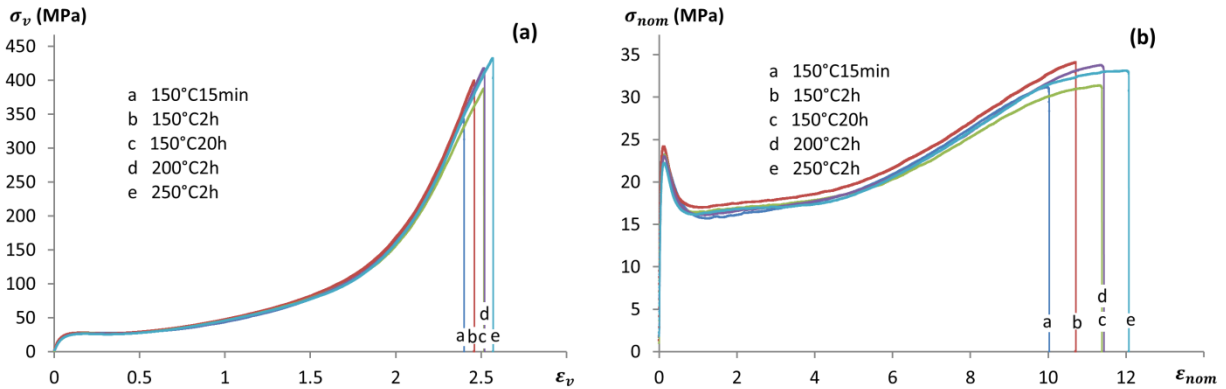


Figure 69: Courbes contrainte-déformation vraies (a) et nominales (b) pour le polymère ayant une masse molaire de 0,6 Mg.mol⁻¹. Les conditions de frittages sont données dans la légende.

Dans le cas de la masse molaire 6,8 Mg.mol⁻¹ les résultats reportés en **Figure 70** sont très proches de ceux obtenus pour le 3,9 Mg.mol⁻¹ détaillés dans la partie 3(A). Le module et la limite d'élasticité sont quasiment indépendants des conditions de frittage. Ces deux paramètres dépendent en effet, principalement de l'indice de cristallinité. Or il a été vérifié par DSC que celui-ci n'évolue plus dès lors que le matériau a été fondu une première fois, à l'exception du frittage le plus court (de 15 min). En effet, dans le cas du frittage de 15 min à 150°C, une légère trace de cristaux issus du matériau natif demeure, comme le montre le graphique de DSC (**Figure 71**). Ceci est certainement dû à une cinétique de fusion plus lente lorsque la longueur de la chaîne augmente. En effet, les chaînes qui explosent toutes en même temps se gênent les unes les autres et donc certaines zones peuvent rester confinées et se réenchevêtrent donc moins. Elles recristalliseraient alors sous la même forme que la poudre native. Mais les expériences qui ont été réalisées ici ne nous permettent pas de conclure sur cet effet mémoire.

De la même manière que dans le cas traité dans la partie 3(A), une légère dépendance de l'allongement à la rupture avec les conditions de frittage est observée. La sensibilité de l'allongement à la rupture, pas seulement due à la cohésion réseau cristallin, mais également à celle du réseau d'enchevêtrements peut contribuer à son évolution avec le temps ou la température de frittage. En effet le comportement à l'état fondu a montré une évolution du réseau d'enchevêtrement pour ce matériau (**Figure 58**).

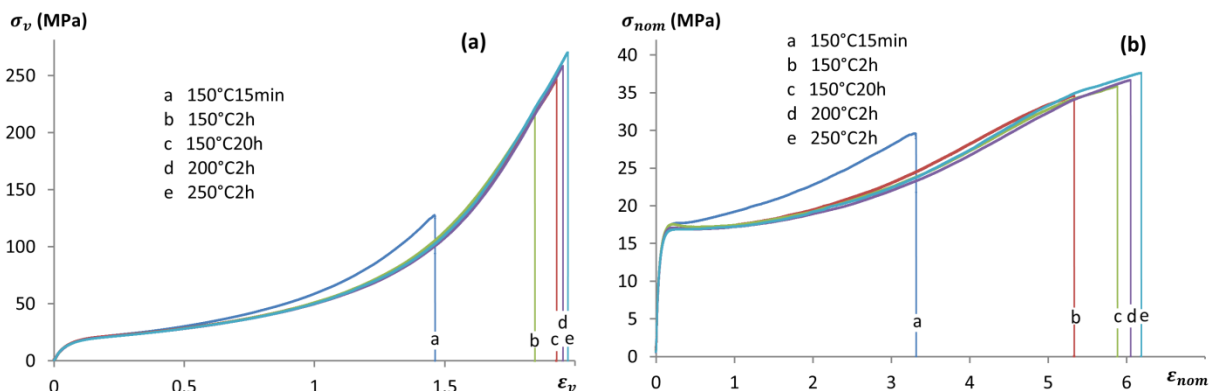


Figure 70: Courbes contrainte-déformation vraies (a) et nominales (b) pour le polymère ayant une masse molaire de 6,8 Mg.mol⁻¹. Les conditions de frittages sont données dans la légende.

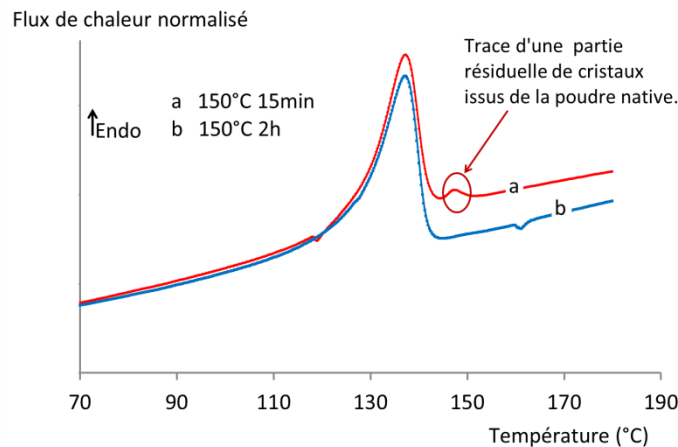


Figure 71 : graphique de DSC pour différents frittages dans le cas de la masse molaire de $6,8 \text{ Mg.mol}^{-1}$.

Dans le cas du polymère ayant une masse molaire de $10,5 \text{ Mg.mol}^{-1}$ on n'observe pas d'évolution des paramètres mécaniques dans les limites de reproductibilité, à l'exception du frittage de 15 minutes à 150°C . En effet, dans ce cas particulier la contrainte d'écoulement est supérieure à celle des autres frittages, alors que l'allongement à la rupture est beaucoup plus faible, ce qui est révélateur d'une morphologie cristalline très différente.

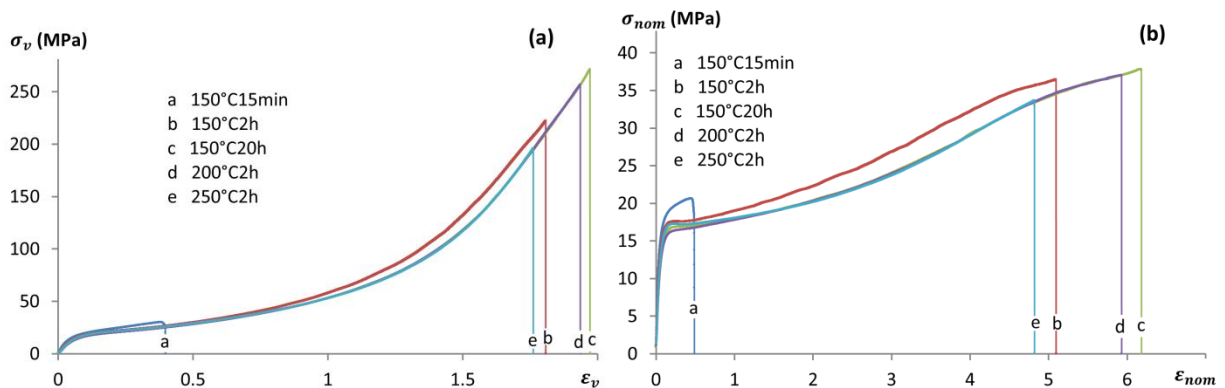


Figure 72: Courbes contrainte-déformation vraies (a) et nominales (b) pour le polymère ayant une masse molaire de $10,5 \text{ Mg.mol}^{-1}$. Les conditions de frittages sont données dans la légende.

Les enregistrements DSC de la **Figure 73**, sur les matériaux de masse molaire $10,5 \text{ Mg.mol}^{-1}$ frittés dans différentes conditions, montrent que la microstructure cristalline du frittage à 150°C durant 15 minutes est très différente de celle des autres frittages. Une partie de poudre native persiste après ce traitement de manière beaucoup plus importante que dans le cas de la masse molaire de $6,8 \text{ Mg.mol}^{-1}$. Ceci peut être dû au fait que la température de fusion de la poudre native de ce polymère est légèrement plus élevée que celle des autres masses molaires : la fin de fusion est en effet à 152°C pour une montée à $10^\circ\text{C.min}^{-1}$, ce qui pourrait expliquer qu'au bout de 15 minutes les cristaux natifs n'ont pas complètement fondu ou que l'effet mémoire est plus fort. L'incertitude sur la valeur exacte de la température de frittage et sa stabilisation lente vers 150°C peuvent aussi contribuer au phénomène de fusion incomplète.

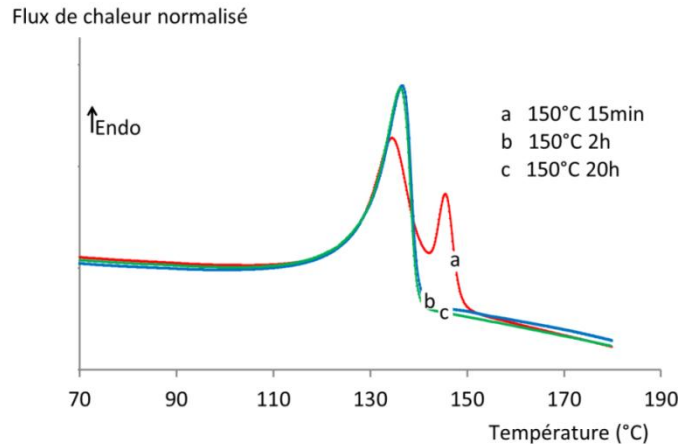


Figure 73: graphique de DSC pour différents frittages dans le cas de la masse molaire de $10,5 \text{ Mg.mol}^{-1}$.

Comparaison des différentes masses molaires

La comparaison des différentes masses molaires donne les résultats présentés **Figure 74** dans le cas d'un frittage à 200°C de 2h.

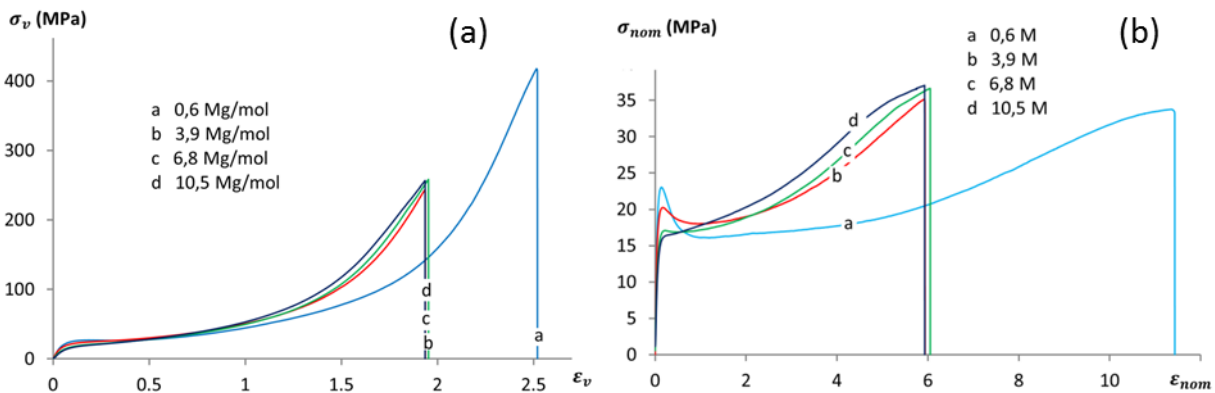


Figure 74: Courbes contrainte-déformation vraies (a) et nominales (b) pour un frittage à 200°C de 2h. Les masses molaires sont données dans la légende en g.mol^{-1} .

Il est intéressant de remarquer que la courbe du $0,6 \text{ Mg.mol}^{-1}$ diffère des autres. Cette différence s'explique par un taux de cristallinité nettement supérieur pour la masse molaire la plus faible. Le matériau de masse molaire $0,6 \text{ Mg.mol}^{-1}$, a un taux de cristallinité de 62% alors qu'il est de 45 % pour les deux masses intermédiaires et qu'il tombe à 38 % dans le cas de la masse molaire la plus importante. L'instabilité plastique, visible sur les courbes en contrainte-déformation nominales, seraient donc pilotées par le taux de cristallinité. Cette instabilité est en effet très marquée pour la masse molaire la plus faible qui a un taux de cristallinité important et elle diminue jusqu'à disparaître dans le cas de la masse molaire la plus grande qui a le taux de cristallinité le plus faible.

Conclusion

Les expériences à l'état fondu à 150°C montrent que les mécanismes de réenchevêtrements sont essentiellement gouvernés par l'*explosion à la fusion*. En effet, la force thermodynamique de l'*explosion à la fusion* est d'autant plus importante que la chaîne est « condensée » dans le cristal natif et qu'elle est longue. Dans ces conditions, plus la masse molaire est grande plus les propriétés mécaniques atteignent des valeurs élevées dans des temps courts et des températures basses de frittages.

Dans le cas de la masse molaire la plus faible (0,6 Mg.mol⁻¹), tout indique que l'*explosion à la fusion* permet très rapidement un réenchevêtrement complet des interfaces. De plus, les chaînes étant beaucoup plus courtes, le temps de reptation est très inférieur à celui des autres masses molaires (le temps de reptation variant en N³, il varie d'un facteur 300 entre 0,6 et 3,9 Mg.mol⁻¹). Les propriétés mécaniques du matériau dont la masse est la plus faible sont donc très inférieures à celles des autres masses molaires dans le cas des essais au-dessus du point de fusion, certainement parce qu'il flue au court de l'essai.

Dans le cas des matériaux de masses molaires intermédiaires (3,9 et 6,8 Mg.mol⁻¹), le temps ne semble jouer aucun rôle dans les mécanismes de réenchevêtrements se produisant après l'*explosion à la fusion*. En revanche, la température de frittage permet d'améliorer significativement les propriétés.

En revanche pour la masse molaire la plus importante il semble que l'*explosion à la fusion* ne permette pas un réenchevêtrement complet puisque les propriétés mécaniques au-dessus du point de fusion évoluent légèrement, mais la très forte viscosité de ce matériau ralentit l'amélioration du réenchevêtrement et donc des propriétés mécaniques.

Les propriétés à l'état solide mesurées à température ambiante mettent en évidence le rôle majeur de la cocrystallisation qui permet d'atteindre rapidement de très bonnes propriétés mécaniques et cela, quelle que soit la masse molaire dans la gamme étudiée (de 0,6 à 10,5 Mg.mol⁻¹). De plus, ces propriétés à l'état solide ne sont que peu influencées par les conditions de frittage. Mais restent sensibles à la masse molaire à travers les taux de cristallinité.

Pour les frittages les plus faibles et dans le cas des masses molaires les plus élevées, un résidu de cristaux natif a été observé. Une étude supplémentaire concernant la cinétique de fusion serait nécessaire à une compréhension plus approfondie de ce phénomène.

D. Hétérogénéité de la déformation

Ce dernier chapitre complète le travail précédent par une étude structurale à deux échelles :

- L'échelle microstructurale à travers une éventuelle cristallisation sous tension lors de la traction au-dessus du point de fusion.
- Et l'échelle mésoscopique des grains et de l'interface qui n'a pas été étudiée dans les parties précédentes.

Comme cela a été présenté précédemment, le comportement en traction, à l'état fondu à 150°C, dépend fortement de la masse molaire et un durcissement très important est observé dans le cas des matériaux dont les masses molaires sont les plus grandes (**Figure 65 (b)**).

Lors de l'étude des propriétés mécaniques, le UHMWPE fondu à 150°C a été assimilé à un élastomère. Or dans l'étude des déformations des élastomères, il a été mis en évidence, dans certaines conditions, un phénomène de cristallisation sous tension [82, 83] et de nombreux auteurs [18, 84-88] le relient mécaniquement à un fort durcissement.

Plusieurs indices nous poussent à soulever l'hypothèse de la présence de ce phénomène :

- Dans le cas de l'étude de la masse molaire de 3,9 Mg.mol⁻¹ (partie 3.A), deux comportements mécaniques sont obtenus en fonction des conditions de frittage : aucun durcissement n'est visible dans le cas des moins bons frittages alors qu'un net durcissement apparaît pour de meilleurs frittages.
- Dans la partie concernant la comparaison des masses molaires (partie 3.C), des différences importantes entre les masses molaires sont observées en particulier en ce qui concerne le durcissement. En effet, pour les mêmes conditions de frittage, les tractions à 150°C montrent un durcissement dans le cas de matériaux dont les masses molaires sont les plus importantes alors qu'il est absent dans le cas des masses les plus faibles. Ce changement de comportement est bien visible dans le cas de bons frittages lorsque l'on passe de 3,9 Mg.mol⁻¹ à 6,8 Mg.mol⁻¹, et pourrait s'expliquer par la présence de la cristallisation sous tension dans le cas de cette dernière.

Une expérience de traction in-situ en WAXS a donc été mise en place de manière à vérifier l'existence éventuelle d'un phénomène de cristallisation sous tension.

Cette étude sera complétée par une étude de l'hétérogénéité de la déformation à l'échelle mésoscopique grâce à des essais de microscopie électronique sur des échantillons après traction ainsi que des essais de profilométrie de contact de manière à quantifier d'éventuelles hétérogénéités.

Étude de la cristallisation sous tension par WAXS

La cristallisation sous tension des caoutchoucs a été découverte en 1925 [89]. De nombreuses techniques expérimentales ont alors été utilisées, mais depuis l'apparition récente des sources synchrotron l'étude de la cristallisation sous tension par des expériences de WAXS in-situ s'est imposée comme la technique la plus adaptée. La première étude de WAXS in-situ de la cristallisation sous tension du caoutchouc a été réalisée par Toki en 1999 [87]. C'est ce type d'expérience qui a donc été mise en place ici.

Il est alors possible de faire un lien avec les propriétés mécaniques des élastomères au cours de la traction :

- Tant que le matériau ne cristallise pas, les propriétés mécaniques suivent la théorie de l'élasticité caoutchoutique. Les chaînes s'alignent suivant l'axe de traction.
- Lorsque le matériau cristallise, un plateau apparaît. Celui-ci est le reflet d'une stabilisation de l'extension locale des chaînes [83, 88].
- Puis, pour une déformation supérieure, un durcissement mécanique est observé. Les cristallites sont alors considérées comme des particules quasi-indéformables et participent à la formation d'un « réseau géant » en agissant comme des nœuds réticulant [88].

Ces études ont également montré que la cristallisation sous tension est fortement dépendante des conditions d'étirage tel que la température de l'essai. La figure qui suit, tirée des études de Toki concernant la cristallisation sous tension d'élastomères non réticulés [82] montre que plus la température de l'essai est haute plus l'apparition de cristaux est retardée. L'augmentation de la température d'essai peut permettre la disparition du phénomène, le matériau casse alors avant que les chaînes ne soient suffisamment alignées pour cristalliser.

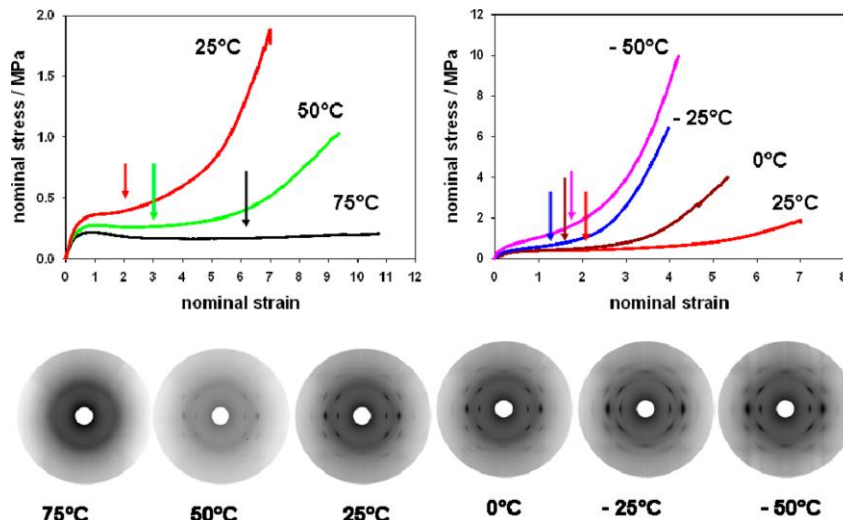


Figure 75: Exemple des relations contrainte-déformation de caoutchouc naturel non vulcanisé à dans une gamme de température allant de -50 à 75 °C. Les flèches verticales indiquent les débuts de cristallisation sous tension [82]

Les courbes de traction décrites lors de la cristallisation sous tension des élastomères cristallisables (**Figure 75**) sont très proches de celles qui ont été obtenues dans les parties précédentes lors des essais à 150°C, ce qui nous a poussés à faire ces expériences. De plus la cristallisation sous écoulement du polyéthylène est un phénomène connu [18, 86, 90].

Technique expérimentale : Dispositif de chauffe et de traction in situ

Le dispositif utilisé assure l'émission d'un faisceau monochromatique de la raie K- α du cuivre ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) grâce à une anode tournante de Rigaku fonctionnant à 40 kV et 30 mA et équipée avec un point de focalisation optique multicouche XENOCs. Les images 2D sont enregistrées sur une caméra CCD de Princeton Instruments. Une machine, qui est décrite par la suite, permet des essais de traction in-situ à l'état fondu.

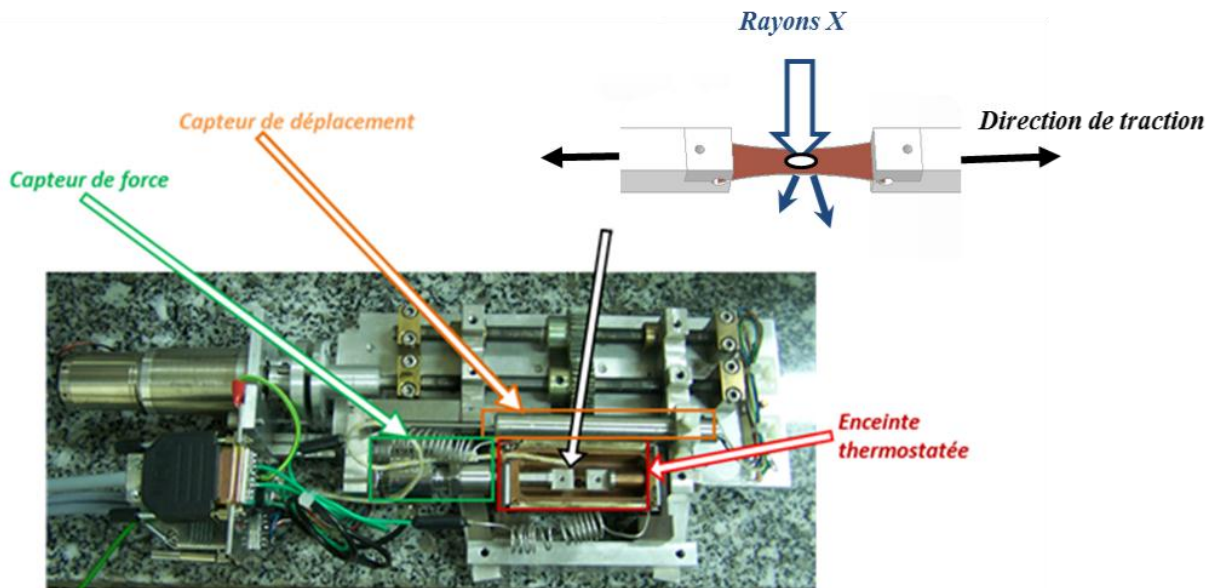


Figure 76: Photo de la machine de traction RX in situ.

La machine de traction photographiée ci-dessus (**Figure 76**) permet la réalisation d'essai de traction in-situ dans les conditions les plus proches possible des essais de traction présentés jusqu'à présent.

Un système de chauffage par effet Joule permet de réguler la température de l'enceinte thermostatée à 150°C. La température réelle de l'échantillon est mesurée grâce à une sonde platine. Des éprouvettes ayant une longueur utile de 4 mm permettent d'étirer nos échantillons de plus de 400% malgré la course restreinte des mors. Le déplacement des mors étant symétrique, la zone irradiée par les rayons X est toujours la même et correspond à la partie centrale de l'échantillon. Les capteurs de déplacement et de force assurent le suivi de l'évolution de la courbe contrainte-déformation pendant l'essai. Les clichés de diffraction sont acquis en temps réel c'est-à-dire pendant l'essai de traction. Le temps nécessaire pour acquérir un cliché de diffraction exploitable dépend directement de la puissance de la source utilisée, dans notre cas celui-ci est de 20 secondes.

Mise en évidence du phénomène de cristallisation sous tension

Ce dispositif nous a permis de mettre en évidence un phénomène de cristallisation sous tension dans le cas des deux masses molaires les plus importantes (6,8 et 10,5 Mg.mol⁻¹) et des meilleurs frittages. Ce phénomène est détecté, dans les conditions décrites précédemment, à partir d'une déformation proche de 400% (**Figure 77**).

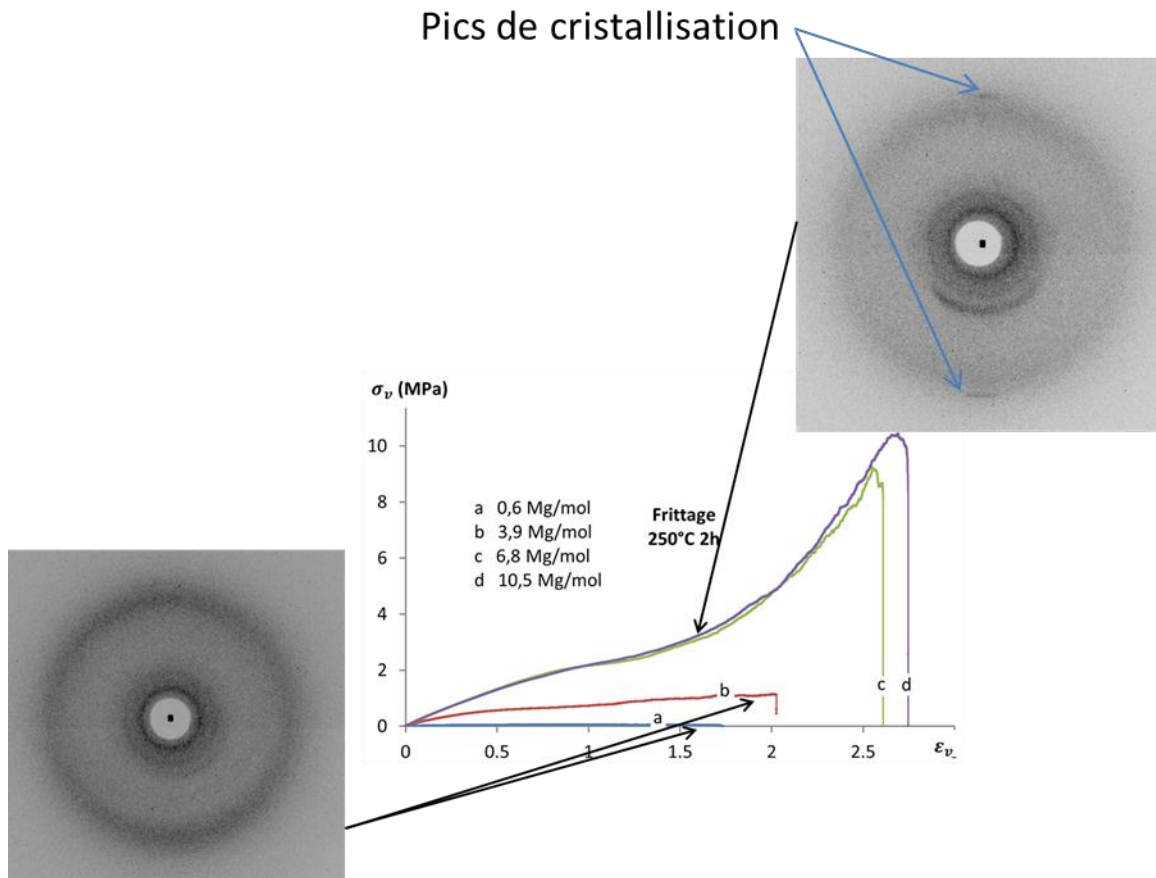


Figure 77 : Observation du phénomène de cristallisation sous tension dans le cas d'échantillons des deux masses molaires les plus importantes et positionnement sur les courbes de traction (axe de traction horizontal).

La **Figure 78** permet d'observer un renforcement sur l'équateur du halo de diffusion de la phase amorphe dans le cas de la masse molaire de 3,9 Mg.mol⁻¹ et une cristallisation visible et très orientée dans le cas des deux masses les plus importantes (6,8 et 10,5 Mg.mol⁻¹).

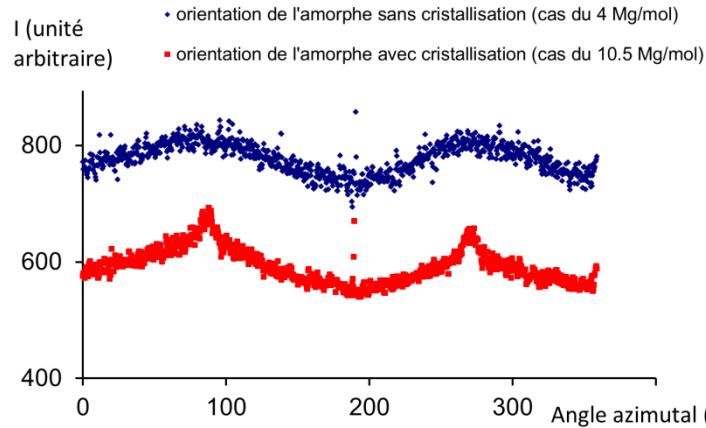


Figure 78 : Profil de l'intensité diffusée en fonction de l'angle azimutal dans la gamme $2\theta = 20-25^\circ$

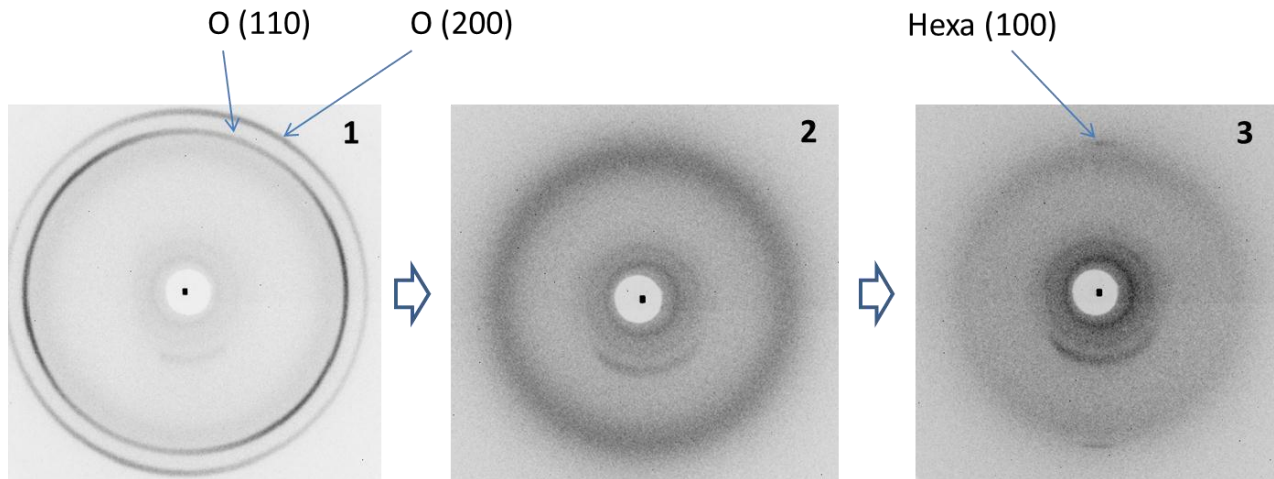


Figure 79 : Différentes étapes de la traction in-situ : 1 matériau initial (à température ambiante) les raies observées correspondent aux plans de la maille orthorhombique, 2 matériau fondu, 3 matériau étiré à plus de 400% et cristallisé sous tension.

Par analogie avec les études de Pennings relative à l'étirage à chaud de polyéthylène à haute masse, la raie observée sous étirage a pu être indexée [91, 92]. En effet, l'angle de diffraction correspondant aux plans principaux de la maille hexagonale du PE est en accord avec l'angle observé dans notre cas (**Figure 79 (3)**), ce qui nous permet d'indexer la raie de cristallisation sous tension.

Rappelons que la stratégie initiale consistait à faire des essais au-dessus du point de fusion de manière à s'affranchir de la présence des cristaux, ce nouveau phénomène pourrait donc nuancer nos conclusions précédentes. En particulier les valeurs des contraintes lors du durcissement pourraient ne pas être dues seulement au réseau d'enchevêtrement, mais également aux cristaux qui apparaissent alors dans certains cas. En effet, la cristallisation sous tension permet un renforcement, mais les déformations nécessaires à cette cristallisation semblent être très importantes (ce phénomène a été mis en évidence pour des étirages de plusieurs centaines de pourcents). Pour atteindre ces taux d'étirage, le matériau doit être

suffisamment bien réenchevêtré. Ceci ne remet pas en cause les discussions relatives à σ_{pp} car sa mesure se situe avant le seuil de déformation pour lequel la cristallisation devient détectable.

Le durcissement en traction à 150°C peut donc avoir deux origines dont la base est dans tous les cas le taux de réenchevêtrement :

- Le durcissement n'apparaît que dans le cas où il y a cristallisation au cours de l'essai de traction. Ceci signifie tout de même que le réenchevêtrement permet d'atteindre des taux d'allongement suffisants.
- Ou alors le réenchevêtrement est la cause directe du durcissement et le phénomène de cristallisation pourrait éventuellement permettre un renforcement de celui-ci.

Il y a donc un certain taux de réenchevêtrement pour lequel le matériau va pouvoir cristalliser sous tension. En revanche, une fois ce taux atteint le phénomène de cristallisation peut masquer les différences entre les matériaux en « aidant » le durcissement.

La cristallisation sous tension n'a été observée que dans le cas des matériaux dont les masses molaires sont les plus hautes. Une explication possible serait que, dans le cas des masses molaires les plus grandes, des portions de chaînes « libres » pour la cristallisation, c'est-à-dire des portions de chaîne entre enchevêtrements, peuvent être plus grandes que dans le cas des masses les plus faibles. Ceci peut être dû soit à un réenchevêtrement moins avancé en termes de densité d'enchevêtrement soit éventuellement à des fluctuations statistiques qui peuvent laisser des segments libres plus importants dans le cas de chaînes plus longues. Mais l'absence de cristallisation visible pour des matériaux de plus faible masse peut aussi être due simplement à un taux d'allongement moins important, ou encore à une sensibilité trop faible de l'appareillage. En particulier dans le cas des matériaux de masse molaire 3,9 Mg.mol⁻¹ pour lesquels un durcissement apparaît pour les meilleurs frittages. Des expériences supplémentaires à l'ESRF seraient souhaitables de manière à diminuer fortement de seuil de détection de cristaux.

Confirmation des résultats précédents sur les mécanismes de réenchevêtrement

Nous avons, dans les parties 3-A,B et C, supposé que les essais de traction à 150°C nous permettaient de suivre uniquement les effets du réenchevêtrement aux interfaces. La cristallisation sous tension, même si elle nécessite un certain taux de réenchevêtrement, peut nuancer nos conclusions précédentes.

Des essais à plus haute température ont donc été effectués (160°C et 170°C) de manière à réduire la probabilité du phénomène cristallisation sous tension. De nouveaux essais de traction in-situ n'ont pas pu être effectués, mais les différences d'allures des courbes de traction à ces nouvelles températures (**Figure 80**) nous confortent dans l'idée que la hausse de température permet de s'affranchir de la cristallisation sous tension.

La **Figure 80** compare les tractions à différentes températures dans le cas de matériaux de masse molaire 6,8 Mg.mol⁻¹. Ces résultats sont transposables aux masses de 3,9 et de 10,5 Mg.mol⁻¹. En revanche, dans le cas de la masse la plus faible (0,6 M de g.mol⁻¹), les forces

prises en jeu ne sont pas assez importantes pour permettre les essais de traction à une température supérieure à 150°C. Mais la cristallisation sous tension n'ayant pas été mise en évidence dans ce cas, et les courbes de traction ne révélant pas de durcissement, les essais de traction à plus haute température ne semblent pas indispensables.

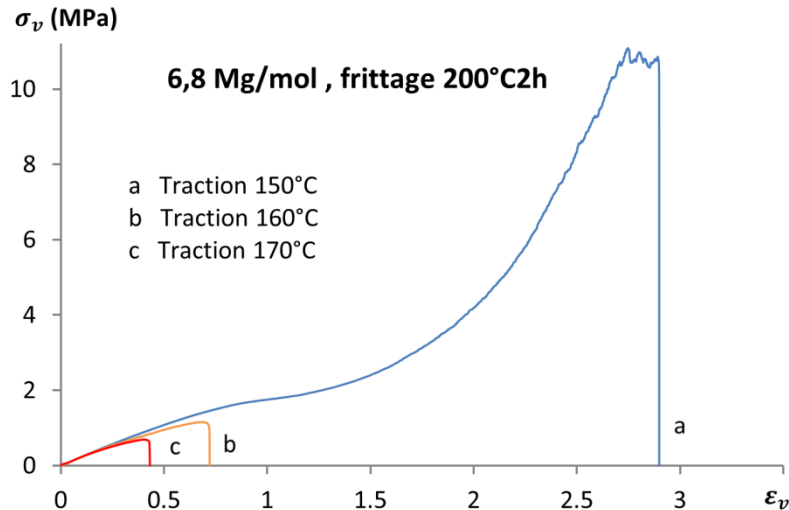


Figure 80: Courbes contrainte-déformation vraies pour un frittage à 200°C de 2h et une masse molaire de 6,8 Mg.mol⁻¹. Les températures d'essais sont données en légende.

Dans le cas des élastomères non réticulés, la cristallisation sous tension est souvent supposée responsable d'un durcissement du matériau [82]. Les essais de traction à 160°C représentés sur la **Figure 81** ne présentent pas de durcissement, il semble donc réaliste de penser que le matériau ne cristallise pas.

De plus, le rôle important de la température est visible lors de la comparaison des tractions à différentes températures. En effet, la **Figure 80** permet de supposer que l'augmentation de la température d'essais a pour effet d'accélérer considérablement la vitesse de désenchevêtrement au cours de l'essai et donc ne laisse pas la possibilité au matériau de cristalliser sous tension. Ce phénomène, qui a été observé sous rayons X, semble apparaître à des taux de déformations plus importants que ceux atteints dans le cas de traction à 160°C (la rupture se situe alors autour de 100%).

Une étude similaire aux études précédentes sur les effets des conditions de frittage sur les propriétés mécaniques a été effectuée pour la traction à 160°C pour les matériaux de masse molaire 3,9 ; 6,8 et 10,5 Mg.mol⁻¹. Un exemple concernant la masse molaire de 6,8 Mg.mol⁻¹ est présenté sur les **Figure 81** et **Figure 82**.

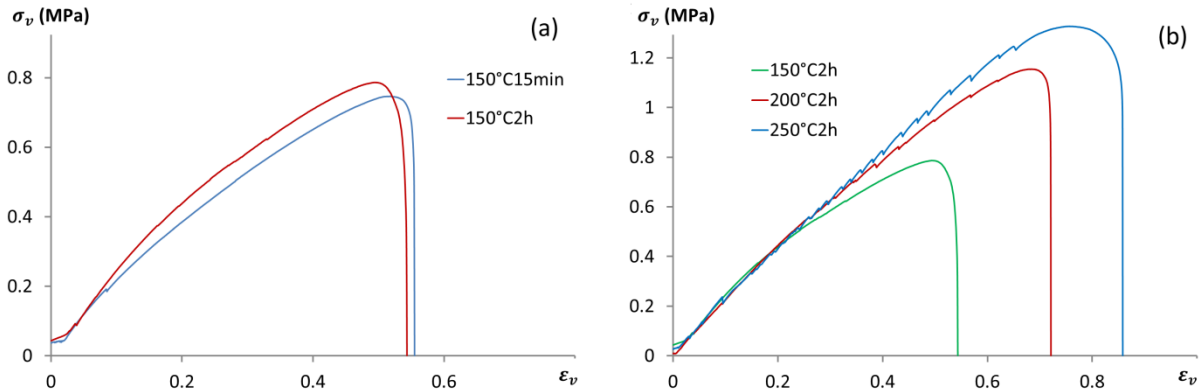


Figure 81: Comportement en traction à 160°C du polymère fritté ayant une masse molaire de 6,8 Mg.mol⁻¹ : (a) pour un frittage à 150°C durant différents temps et (b) pour un frittage de 2h à différentes températures.

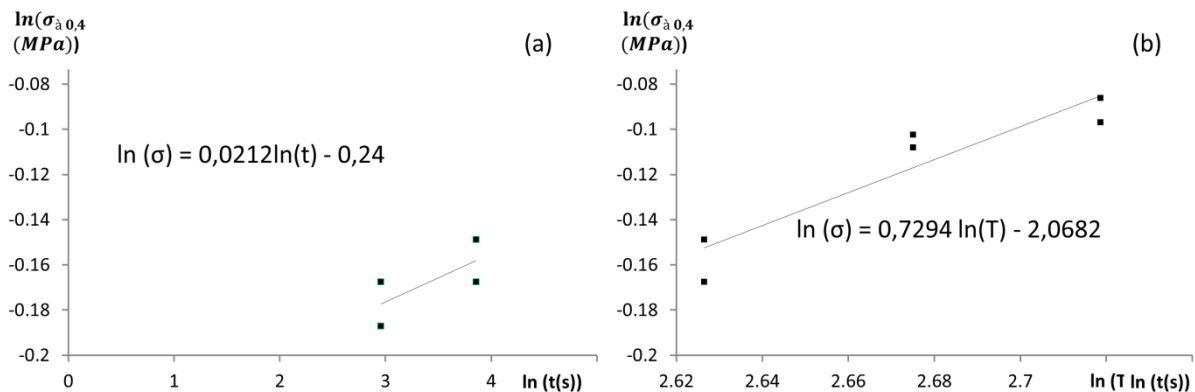


Figure 82: Évolution de la contrainte à 0,4 de déformation vraie en fonction du temps de frittage (a) à 150°C, et de la température de frittage (b) pour une durée de 2h pour différentes masses molaires (étirage à 160°C).

Des effets similaires aux études précédentes, c'est-à-dire une température qui semble jouer un rôle important et un temps qui ne semble pas jouer de rôle, ou très à la marge, dans les mécanismes de réenchevêtrement, sont confirmés par les résultats de ces tractions à plus haute température pour les masses molaires 3,9 ; 6,8 et 10,5 Mg.mol⁻¹.

Ces résultats nous confortent dans l'idée que les conclusions des parties précédentes restent valables malgré la présence de ce nouveau phénomène.

Observations des échantillons déformés

Jusqu'à maintenant nous nous sommes intéressés aux liens entre les propriétés macroscopiques (propriétés mécaniques en traction et en torsion) et microscopique (à l'échelle de la chaîne, des réenchevêtrements et des cristaux) sans parler de l'échelle intermédiaire (mésoscopique) qui correspond aux grains. Cette partie donne des pistes concernant la problématique de savoir si le réenchevêtrement et/ou la cristallisation sont homogènes dans le grain et à l'interface.

L'observation de la rugosité des échantillons après déformation à 150°C puis à température ambiante nous permettra de répondre à ces questions. Pour cela deux méthodes d'analyse ont été choisies : la microscopie électronique à balayage et la profilométrie de contact.

Techniques utilisées

La taille des grains initiaux a été déterminée par granulométrie (cf. Partie Matériaux et Méthodes **Figure 21**) et la valeur moyenne est de $150\ \mu\text{m}$ pour toutes les masses molaires étudiées.

Pour observer les échantillons déformés, deux techniques expérimentales ont été choisies : la microscopie électronique à balayage qui a été présentée dans la partie « matériaux et méthodes » et la profilométrie de contact.

Les expériences de profilométrie de contact sont basées sur le contact physique entre une pointe en diamant, dont la taille est de 6nm , et la surface à étudier.

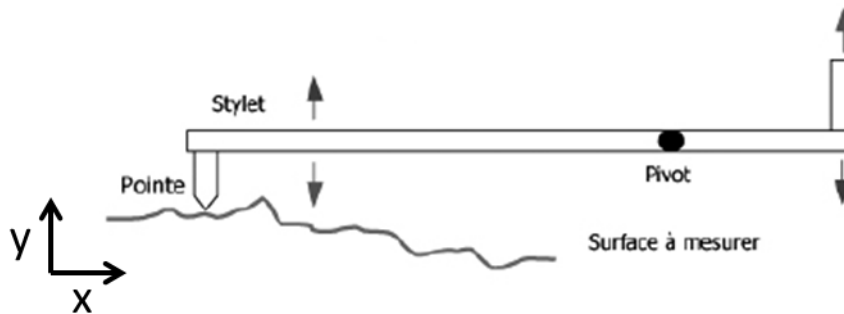


Figure 83: Schéma de principe de la profilométrie de contact.

Un capteur solidaire de la pointe mesure les positions verticales en Y lors de son déplacement horizontal selon X (**Figure 83**). Ceci nous donne donc la rugosité du matériau à caractériser c'est-à-dire la profondeur et la taille des grains ou amas de grains qui apparaissent après la traction. La machine utilisée est un profilomètre de contact 2D Surfscan Somicronic. Le signal obtenu est une courbe représentative de la rugosité de notre matériau comme on peut le voir sur la **Figure 84**.

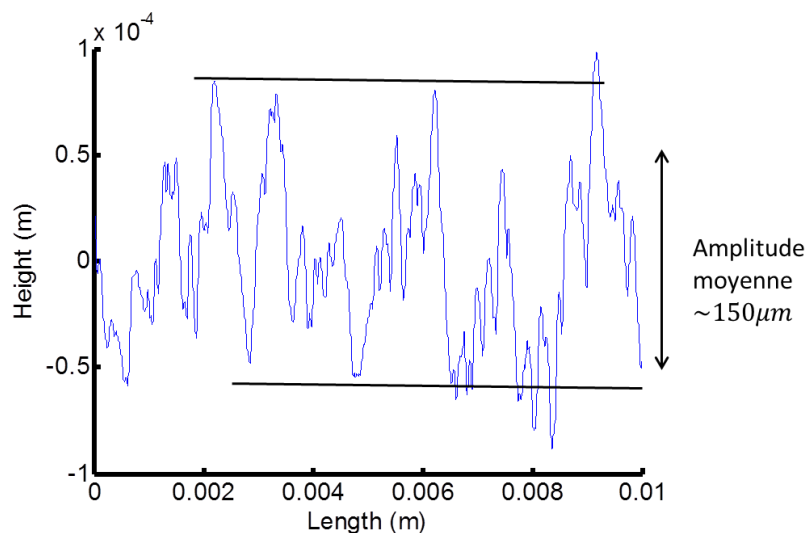


Figure 84: Exemple de courbes obtenues par profilométrie.

Nous pouvons tirer de ces courbes deux informations : la profondeur totale de la rugosité qui est donnée directement par la mesure de l'amplitude du signal et les tailles caractéristiques des objets rencontrés par la pointe. Pour remonter à cette dernière, il est nécessaire de faire une transformée de Fourier spatiale à partir de laquelle les tailles caractéristiques des « objets observés » sont obtenues. Ces données ont été traitées avec Matlab (**Figure 85**).

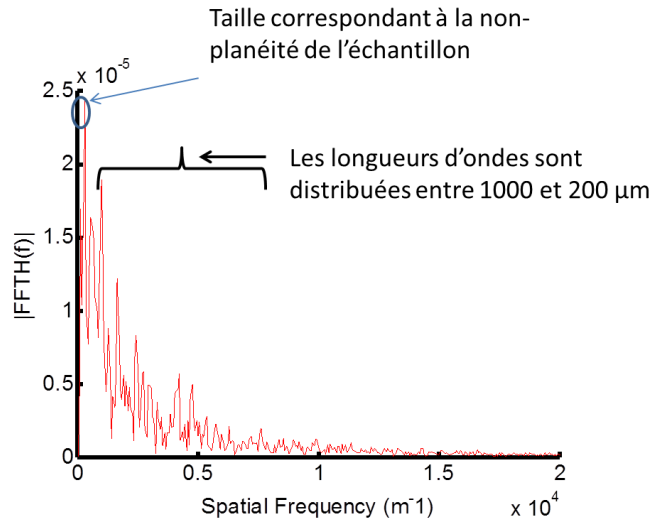


Figure 85: Exemple d'une transformée de Fourier d'un signal de profilométrie.

À partir des fréquences dont l'amplitude est la plus importante, la taille moyenne des « objets » observés est donc déterminée.

Nous pouvons d'ores et déjà remarquer que le signal obtenu est particulièrement bruité et donc qu'un nombre important de fréquences peuvent être déduites de celui-ci. Ceci peut s'expliquer par le fait que la taille des grains initiaux est distribuée entre 100 et 500 μm (cf. partie 2, granulométrie).

Stratégie expérimentale

Deux matériaux ont été retenus pour cette étude, les matériaux frittés à partir des poudres de masse molaire 3,9 $\text{Mg}\cdot\text{mol}^{-1}$ et de 10,5 $\text{Mg}\cdot\text{mol}^{-1}$. Les deux frittages extrêmes ont été choisis: 150°C 15min et 250°C 2h.

Des observations de microscopie électronique seront donc effectuées sur des échantillons à l'issue des essais de traction (après la rupture). Chacun de ces essais est complété par des données de profilométrie.

Avant de présenter les images de microscopie électroniques après déformation, l'image qui suit (**Figure 86**) représente un échantillon après frittage, il nous servira donc de référence. Remarquons qu'aucune différence n'est observable en fonction des conditions de frittage ou de la masse molaire que ce soit en microscopie électronique ou en profilométrie.

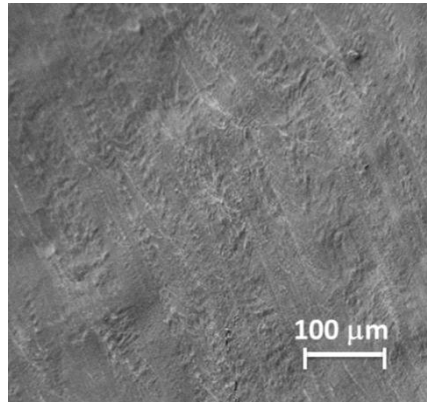


Figure 86: Surface d'un échantillon fritté avant déformation. Observation au MEB à 1 kV.

Les traces que l'on peut voir en surface sur la **Figure 86** sont dues à la rugosité du piston utilisé lors du frittage.

Les analyses de profilométrie montrent une rugosité de l'ordre de 5 µm sans fréquences particulières qui ressortent.

Étude des échantillons déformés à 150°C

À l'issue de la traction à 150°C, les échantillons ont un relief relativement important puisqu'il est visible à l'œil nu (**Figure 87**).

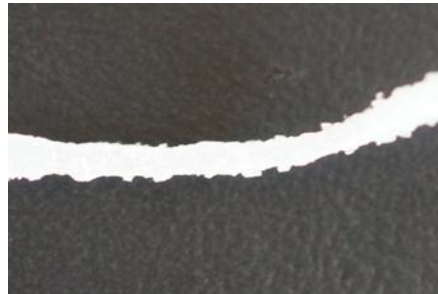


Figure 87: photographie d'un échantillon à l'issue de la traction à 150°C.

Les deux frittages extrêmes (150 °C 15 min et 250 °C 2 h) ont été étudiés à l'aide de la microscopie électronique et de la profilométrie pour les matériaux de masses molaires 3,9 et 10,5 Mg.mol⁻¹.

Dans un premier temps nous nous intéresserons à l'influence du frittage dans le cas de la masse molaire de 10,5 Mg.mol⁻¹.

Dans le cas d'un frittage à 150°C durant 15min (**Figure 88**), les images de MEB révèlent des zones qui ont recouvré leur forme d'origine (élastiques) et de zones qui n'ont pas recouvré leur forme d'origine (plastique). On observe en effet l'apparition de sortes de fibrilles qui relient les zones qui semblent peu déformées. Cette image a été prise après un temps d'attente suffisant à l'issue de l'essai de traction, pour que la recouvrance soit maximale.

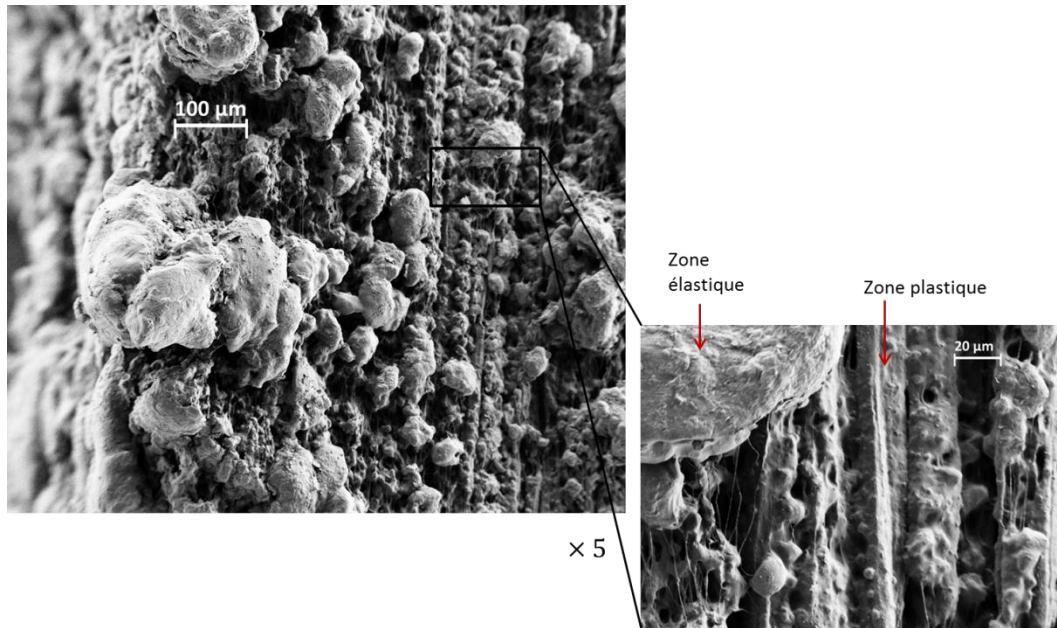


Figure 88: Observation au MEB à 1kV d'échantillon fritté à 150°C durant 15min pour une masse molaire de $10,5 \text{ Mg.mol}^{-1}$ après une traction à 150°C. Ces matériaux ont un allongement à la rupture moyen de 1700% et un taux de recouvrement de 75%. Les deux images sont faites à deux grossissements différents.

Dans le cas d'un meilleur frittage (250°C 2h), la **Figure 89** montre également une hétérogénéité importante. Les zones plastiques se présentent alors sous forme de fibrilles de quelques micromètres de large qui relient des zones élastiques. Il semble ici que les grains initiaux (ou des amas de grains) apparaissent et que les interfaces se sont fortement étirées.

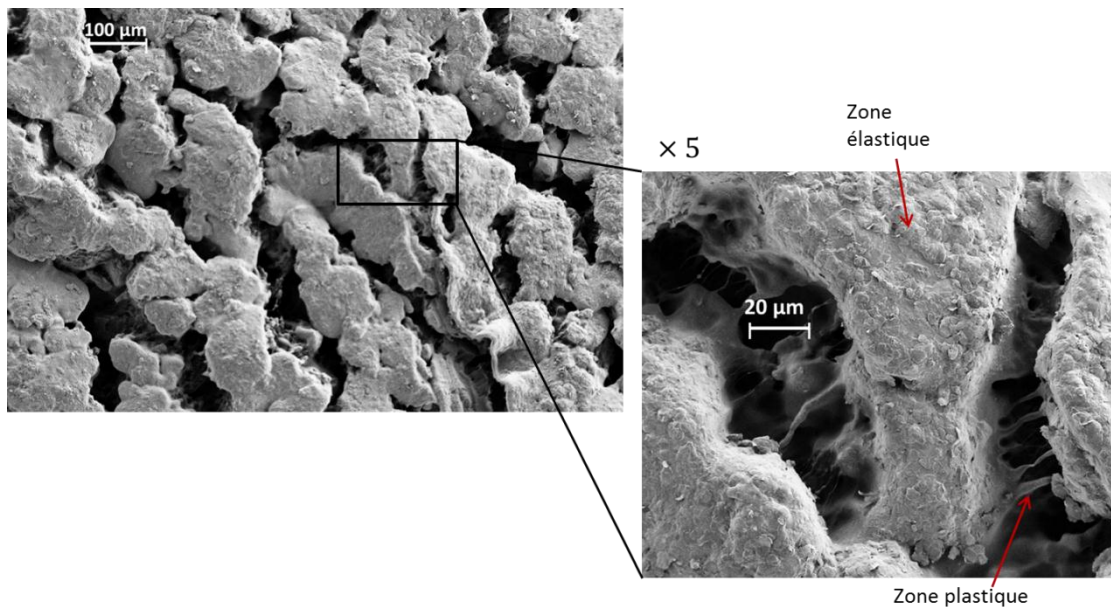


Figure 89: Observation au MEB à 1kV d'échantillon fritté à 250°C durant 2h pour une masse molaire de $10,5 \text{ Mg.mol}^{-1}$ après une traction à 150°C. Ces matériaux ont un allongement à la rupture moyen de 1200% et un taux de recouvrement de 77%. Les deux images sont faites à deux grossissements différents.

En comparant les deux frittages, on peut remarquer que dans le cas d'un meilleur frittage les zones élastiques semblent plus importantes. Les zones plastiques en revanche sont plus fines que dans le cas d'un mauvais frittage. Ceci peut nous permettre de supposer que ces zones se sont tellement déformées qu'elles ont flué voire cassé ce qui empêche le retour élastique.

L'allongement à la rupture est pourtant comparable dans les deux cas.

Les données de profilométrie ne montrent néanmoins pas de différence significative entre les deux types de frittage. Une profondeur de l'ordre de $150\ \mu\text{m}$ est observée et la taille moyenne des « objets » est distribuée entre 1000 et $200\ \mu\text{m}$.

Un travail similaire a été effectué dans le cas de la masse molaire de $3,9\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Dans le cas d'un frittage à 150°C durant 15min (**Figure 90**), et de la même manière que dans le cas de la masse molaire de $10,5\ \text{Mg}\cdot\text{mol}^{-1}$ les images de MEB révèlent des zones élastiques reliées entre elles par des zones plastiques.

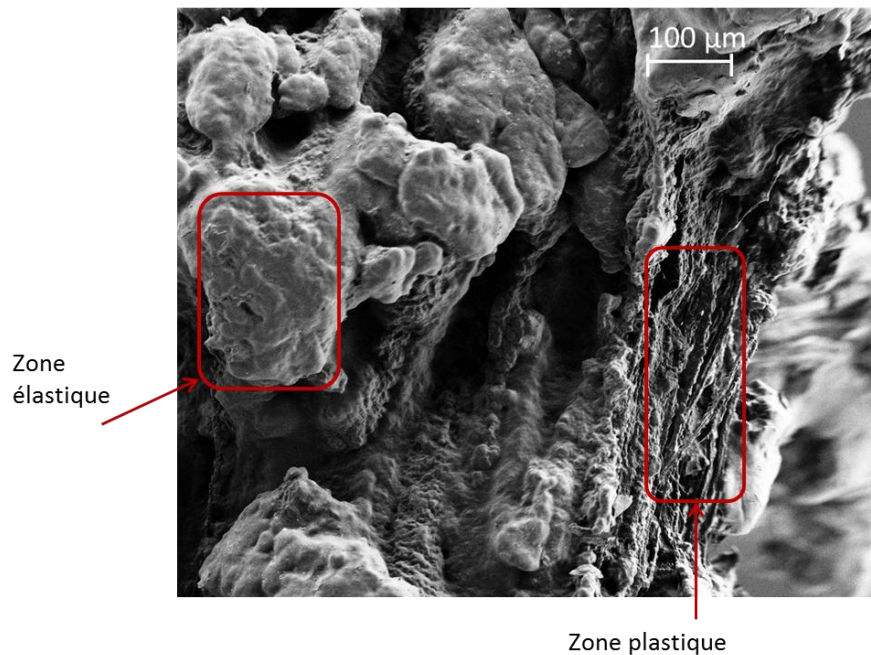


Figure 90: Observation au MEB à 1kV d'échantillon fritté à 150°C durant 15 min pour une masse molaire de $3,9\ \text{Mg}\cdot\text{mol}^{-1}$ après une traction à 150°C . Ces matériaux ont un allongement à la rupture moyen de 520% et un taux de recouvrement de 50%.

Dans le cas d'un meilleur frittage (250°C 2h), le recouvrement est encore plus important (de l'ordre de 70%). La **Figure 91** ne montre pas de zones particulièrement déformées, le matériau est essentiellement élastique.

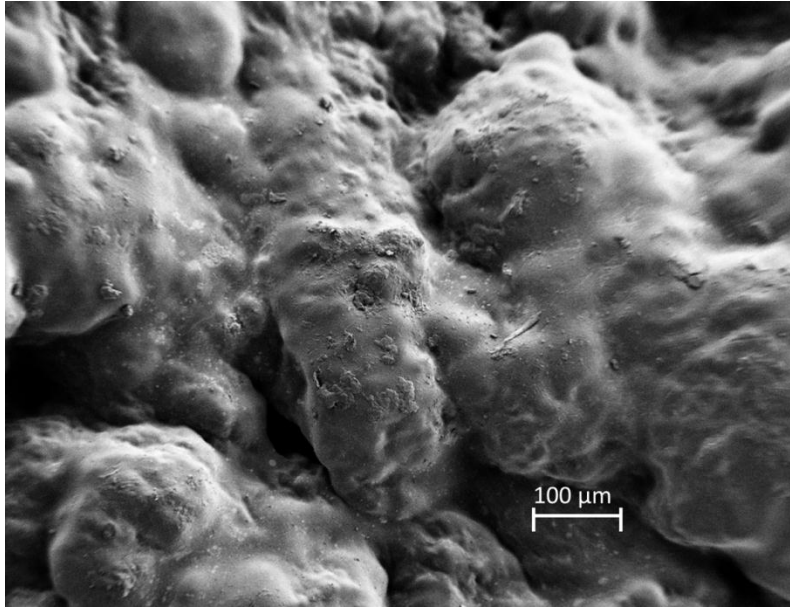


Figure 91: Observation au MEB à 1kV d'échantillon fritté à 250°C durant 2h pour une masse molaire de 3,9 Mg.mol⁻¹ après une traction à 150°C. Ces matériaux ont un allongement à la rupture moyen de 750% et un taux de recouvrement de 70%.

Remarque : Cette image peut laisser penser que le matériau de masse molaire 3,9 Mg.mol⁻¹ est mieux fritté que celui de masse 10,5 Mg.mol⁻¹ dans le cas d'un frittage à 250°C pendant 2h. Néanmoins les taux d'étirage sont très différents, le matériau de masse molaire de 10,5 Mg.mol⁻¹ s'étire de 1200 % alors que celui de masse molaire 3,9 Mg.mol⁻¹ ne s'étire que de 750 %, ce qui pourrait expliquer les différences observées au MEB.

De la même manière que dans le cas de matériau de masse molaire 10,5 Mg.mol⁻¹, les tailles caractéristiques des zones non déformées ont été quantifiées par des mesures de profilométrie de contact. Elles semblent pouvoir être reliées à la taille des grains initiaux ou à des amas de grains. La distribution de taille varie de 150 à 1000 µm (sachant que la taille des grains initiaux mesurés par granulométrie dans la partie 2 est d'environ 150 µm). De plus, les échantillons étudiés ici se sont déformés entre 500 et 1000% et ont une recouvrance entre 50 et 80%. Ces tailles sont en accord avec l'observation des grains ou amas plus ou moins déformés. Malheureusement, les résultats de profilométrie sont bruités, ce qui peut s'expliquer par une distribution importante de taille des grains initiaux, et ne permet donc pas de différencier les échantillons quantitativement.

Une étude supplémentaire a été mise en place de manière à étudier la microstructure lors de la traction et à s'affranchir de l'effet « élastiques ».. Des tractions « arrêtées » ont été effectuées. Le protocole choisi pour ces essais est le suivant : la traction à 150°C est effectuée jusqu'à la déformation souhaitée, puis le refroidissement se fait en maintenant la position de la machine de traction, ceci pour empêcher le matériau de « revenir ».

La déformation choisie dans un premier temps correspond à 80% de la déformation moyenne à la rupture.

Dans le cas d'un échantillon fritté à 150°C pendant 15min les résultats sont présentés sur la **Figure 92**.

De la même manière que dans le cas de la traction jusqu'à la rupture, les échantillons à l'issue de la traction « arrêtée » à 400% (80% de l'allongement à la rupture) présentent des zones non déformées reliées par des zones très déformées.

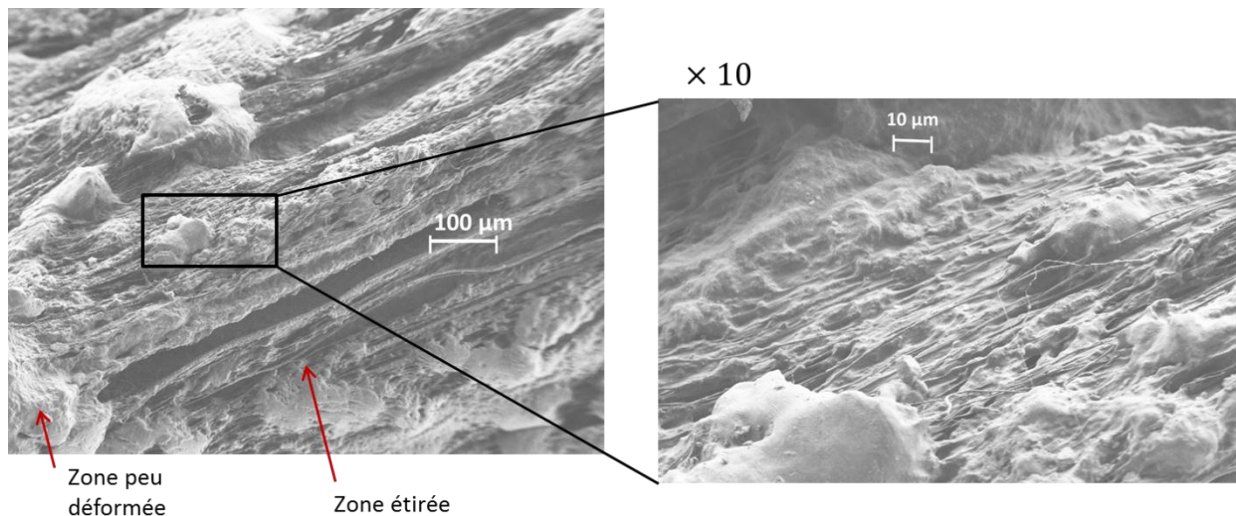


Figure 92: Observation au MEB à 1kV d'échantillon fritté à 150°C durant 15min pour une masse molaire de 3,9 Mg.mol⁻¹ après une traction à 150°C arrêtée à 80% de l'allongement à la rupture. Les deux images sont faites à deux grossissements différents.

Dans le cas du frittage à 250°C durant 2h, deux déformations ont été choisies 400% (**Figure 93**) pour avoir le même taux de déformation que l'échantillon précédent ; et 600% (**Figure 94**) qui représente 80% de l'allongement moyen à la rupture.

Des filaments très fins apparaissent entre les zones non déformées (**Figure 93**). L'absence de zones très déformées sur le matériau après recouvrance (**Figure 91**) était donc bien due à un « retour » très important lors de la rétraction.

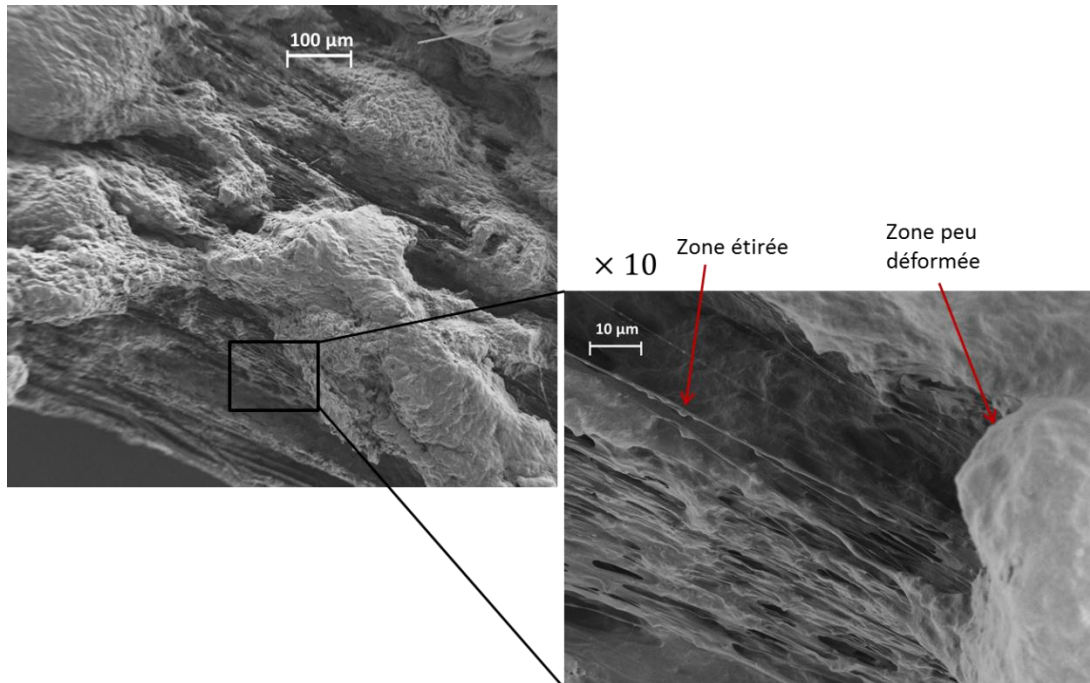


Figure 93: Observation au MEB à 1kV d'échantillon fritté à 250°C durant 2h pour une masse molaire de $3,9 \text{ Mg.mol}^{-1}$ après une traction à 150°C arrêtée à 400%. Les deux images sont faites à deux grossissements différents.

Les filaments qui étaient présents lors de l'allongement jusqu'à 400% ont continué à s'étirer et sont donc plus fins à une déformation plus grande (**Figure 94**).

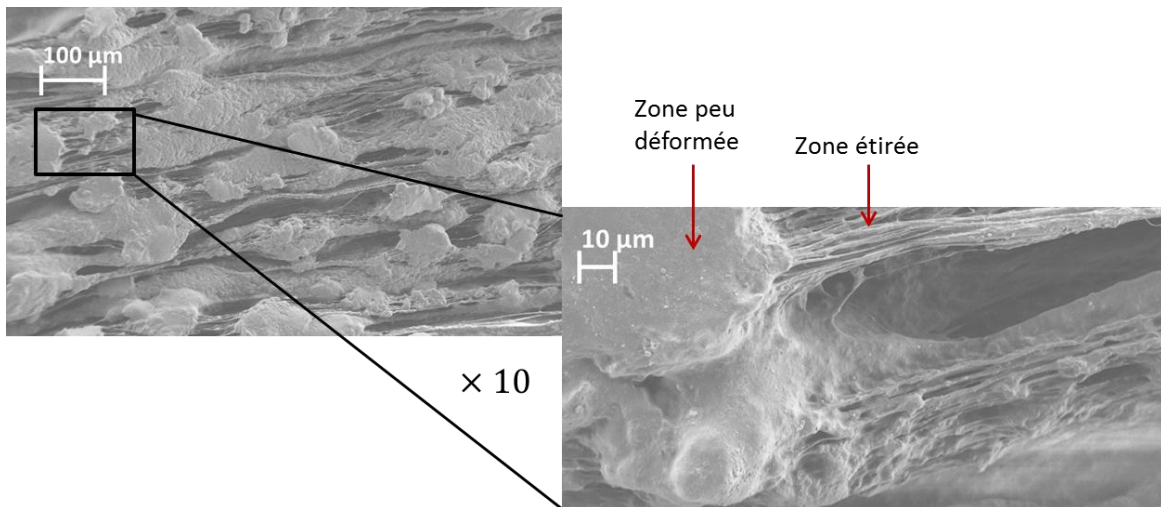


Figure 94: Observation au MEB à 1kV d'échantillon fritté à 250°C durant 2h pour une masse molaire de $3,9 \text{ Mg.mol}^{-1}$ après une traction à 150°C arrêtée à 80% de l'allongement à la rupture. Les deux images sont faites à deux grossissements différents.

La comparaison des deux types de frittage montre la présence de zones dures plus importantes dans le cas du matériau mieux fritté et donc des fibrilles plus fines. Nous pouvons donc supposer qu'il y a une différence en termes de taux de réenchevêtrement entre les zones « dures » qui se déforment très peu et les zones « molles » qui se déforment énormément.

Les résultats de l'étude de profilométrie, malgré le fait qu'elles sont très bruitées, permettent néanmoins de conclure que les échantillons déformés à 150°C présentent un relief beaucoup plus important que les échantillons à l'issue du frittage puisque la profondeur est ici d'environ 150 μm et ceci quelles que soient les conditions de frittage et la masse molaire, alors que la profondeur n'était que de 5 μm dans le cas d'échantillons à l'issue du frittage.

Interprétation des observations des échantillons étirés au-dessus du point de fusion.

Les observations de la rugosité des échantillons après traction à 150°C ont mis en évidence une forte hétérogénéité. En effet des zones plastiques sont visibles sur les images de MEB, jusqu'à apparaître sous forme de fibrilles très fines alors que d'autres zones ne semblent pas avoir été déformées ou sont beaucoup plus élastiques.

L'efficacité du frittage a pour effet d'augmenter la taille des zones élastiques, les zones plastiques se déforment alors jusqu'à devenir des fibrilles très fines. Les essais de traction « arrêtés » ont montré que plus le taux d'allongement est grand et plus les fibrilles s'étirent et sont fines. Il est difficile de s'exprimer sur une éventuelle différence entre les masses molaires puisque les taux de déformation sont différents. Il semblerait néanmoins que les matériaux de différentes masses se comportent de façon similaire : c'est-à-dire que l'hétérogénéité et l'étendue des zones élastiques sont d'autant plus grandes que le frittage est bon.

Supposons que les propriétés mécaniques d'un matériau fritté dépendent du renforcement des interfaces [31, 37-39].

Au départ l'état d'enchevêtrement des grains natifs est inconnu même si plusieurs études tendent à montrer que cet état est très peu enchevêtré [61-63].

Les études précédentes ont mis en évidence le phénomène d'*explosion à la fusion*.

Dans une première approximation, celui-ci pourrait permettre d'homogénéiser très rapidement l'ensemble du matériau fritté. Le taux d'enchevêtrement serait alors identique dans le grain et à l'interface. Néanmoins, en supposant que les grains initiaux sont légèrement enchevêtrés et que d'éventuels défauts de mouillage, à l'issue de l'étape de densification, persistent; l'interface peut être supposée moins bien enchevêtrée que le cœur à l'issue du frittage. La déformation lors de l'essai de traction sera alors hétérogène.

Les observations de microscopie électronique tendent à prouver que le second scénario est le plus vraisemblable. Les grains initiaux sont peu enchevêtrés ce qui permet le phénomène d'explosion à la fusion, mais une hétérogénéité persiste dans le taux d'enchevêtrement entre le cœur et l'interface. Ceci conduit au fait que l'interface se déforme beaucoup plus que le grain de manière plastique.

Étude des échantillons déformés à température ambiante

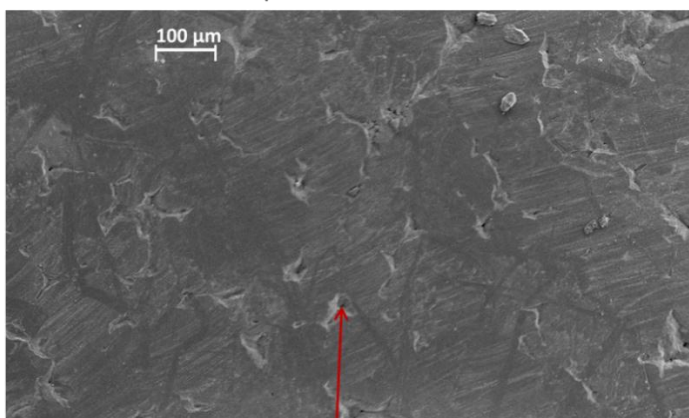
Dans le cas de la traction à température ambiante, le recouvrement n'est que de 20%, les expériences de traction « arrêtées » ne seront donc pas faites.

Les images qui suivent ont été réalisées sur des échantillons frittés de masse molaire $10,5 \text{ Mg.mol}^{-1}$ après un essai de traction à température ambiante.

L'allongement à la rupture des échantillons de masse molaire $10,5 \text{ Mg.mol}^{-1}$ frittée à 150°C pendant 15 min est seulement de 40%. Ceci est dû au fait que la morphologie cristalline est complexe puisque deux populations de cristaux sont présentes, celle issue de la recristallisation depuis le fondu et celle issue de la poudre native. Les images de microscopie électronique (**Figure 95**) montrent un matériau lisse dans l'ensemble, mais où le contour des grains initiaux reste visible à certains endroits.

Nous pouvons d'ores et déjà noter que la rugosité est très inférieure à celle observée lors de la traction à 150°C (**Figure 88**).

Zone centrale de l'éprouvette de traction



Apparition du contour
des grains initiaux

Zone de rupture

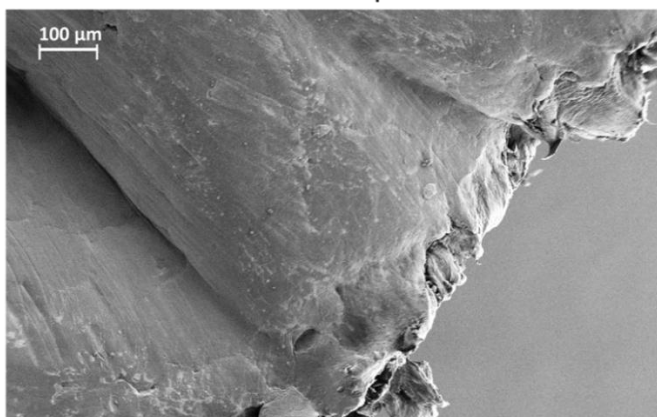


Figure 95: Observation au MEB à 1kV d'échantillon fritté à 150°C durant 15min pour une masse molaire de $10,5 \text{ Mg.mol}^{-1}$ après une traction à température ambiante jusqu'à la rupture.

Dans le cas d'un frittage à 250°C pendant 2h (**Figure 96**), le déchaussement des grains n'est plus visible, quelle que soit la zone observée. Ceci est certainement dû au fait que dans ce cas le matériau qui ne contient plus de phases natives, est plus homogène.

L'allongement à la rupture moyen est alors de 530%.

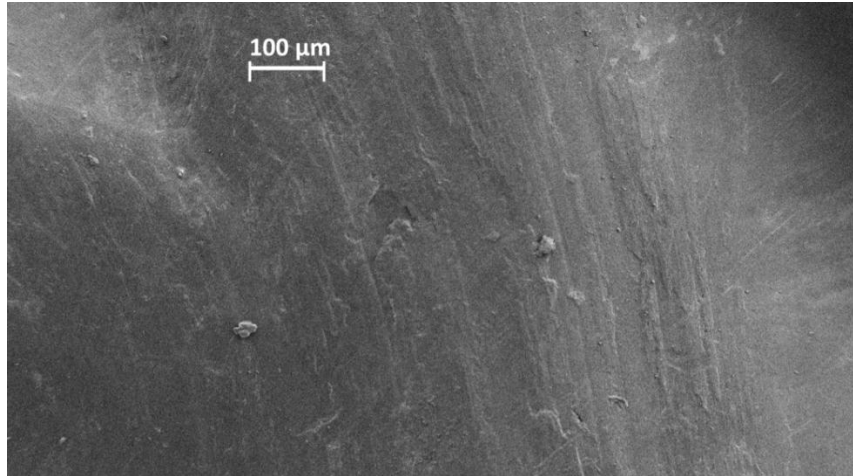


Figure 96: Observation au MEB à 1kV d'échantillon fritté à 250°C durant 2h pour une masse molaire de 10,5 Mg.mol⁻¹ après une traction à température ambiante.

Les images qui suivent représentent, dans le cas d'une masse molaire de 3,9 Mg.mol⁻¹, un échantillon fritté dans différentes conditions après un essai de traction à température ambiante.

La **Figure 97** montre un échantillon fritté à 150°C durant 15 minutes. La zone qui est présentée ici est très proche de la zone de rupture. Des fissures sont alors observables. Plus loin de la zone de rupture, l'échantillon est beaucoup plus lisse. Cet échantillon s'allonge en moyenne de 630%.

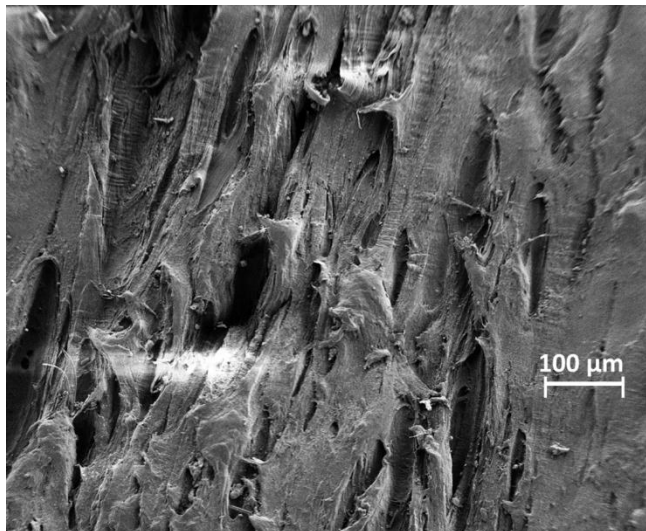


Figure 97: Observation au MEB à 1kV d'échantillon fritté à 150°C pendant 15min pour une masse molaire de 3,9 Mg.mol⁻¹ après une traction à température ambiante.

La **Figure 98** montre que dans le cas d'un meilleur frittage, en l'occurrence 250°C durant 2h, aucune rugosité n'est observable, et cela se vérifie même dans les zones très proches de la rupture.

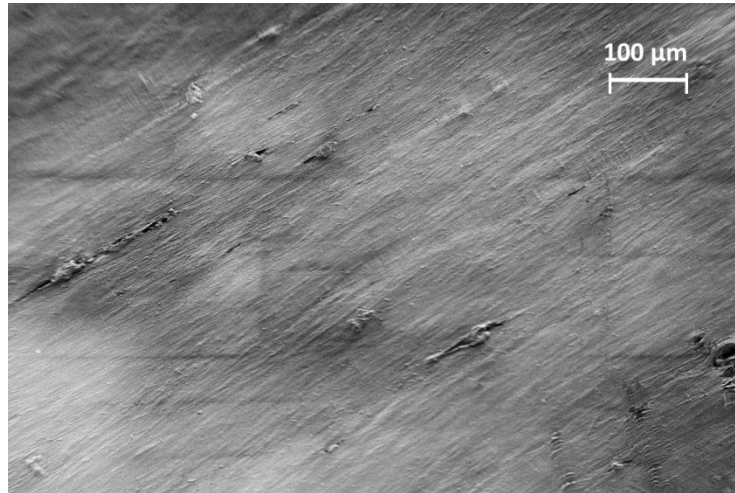


Figure 98 : Observation au MEB à 1kV d'échantillon fritté à 250°C pendant 2h pour une masse molaire de $3,9 \text{ Mg.mol}^{-1}$ après une traction à température ambiante.

Nous pouvons observer, dans ce cas, une influence nette du frittage : les défauts qui sont visibles pour un frittage à 150 °C durant 15 min disparaissent totalement pour un meilleur frittage.

Les analyses de profilométrie des échantillons après la traction à température ambiante confirment nos observations. Le relief est très proche de celui de l'échantillon à l'issue du frittage, entre 5 et 10 μm , et n'excède pas 20 μm dans les zones très proches de la rupture où des fissurations apparaissent en microscopie électronique. Aucune fréquence privilégiée n'apparaît lors des traitements.

Cette étude confirme le fait que la cocrystallisation masque les différences de taux d'enchevêtrement entre l'interface et le grain puisque la rugosité a une amplitude très faible. Néanmoins dans le cas des frittages courts des défauts demeurent visibles. De la même manière que dans le cas des essais mécaniques la cocrystallisation a donc tendance à diminuer les effets d'une évolution et d'une hétérogénéité du réenchevêtrement, même si une influence du frittage est visible en particulier dans le cas du frittage le plus court.

Conclusion

Rappelons que lors de l'étude des propriétés mécaniques d'un matériau fritté, la qualité du frittage est généralement supposée dépendre du renforcement des interfaces [31, 37-39].

Les études précédentes concernant les propriétés mécaniques ont mis en évidence des comportements très différents entre la traction à l'état semi-cristallin et la traction à l'état fondu. À l'ambiante la cocrystallisation a consolidé les interfaces et la qualité du frittage aux interfaces ne semble pas jouer un rôle prépondérant. Ceci se traduit par le fait que les conditions de frittage n'ont que très peu d'influence sur les propriétés mécaniques à température ambiante à l'exception de l'allongement à la rupture. A contrario, au-dessus du point de fusion, la qualité du frittage aux interfaces doit jouer un rôle puisque les conditions de frittage ont une influence visible sur les propriétés mécaniques à 150°C.

L'étude de la déformation par microscopie électronique et profilométrie a montré que la déformation à l'état semi-cristallin et à l'état fondu sont très différentes. Au-dessus du point de fusion, la déformation est hétérogène. Cette étude a mis en évidence la présence de zones élastiques et de zones plastiques. Les zones élastiques seraient donc des grains ou des amas de grains (les tailles caractéristiques le confirment) et les interfaces se déforment alors énormément et de manière plastique.

De plus une étude de traction à 150°C sous rayons X a montré l'apparition d'une cristallisation sous tension, de faible intensité, mais extrêmement orientée qui est certainement localisée dans ces zones très déformées.

Ce travail a donc montré que, malgré l'explosion à la fusion qui pourrait permettre une homogénéisation du réenchevêtrement à l'interface et à l'intérieur du grain, une différence de taux d'enchevêtrement persiste.

En revanche, à l'état semi-cristallin, les cristaux qui permettent le renforcement des interfaces rendent la déformation homogène dans le cas de bons frittages. Des défauts persistent dans le cas de mauvais frittage, mais sans commune mesure en amplitude (divisée par 10) avec les rugosités observées dans le cas de la traction à 150°C.

E. Scénario global

Les expériences qui ont été présentées dans les parties précédentes nous ont permis de construire un scénario global des différentes étapes qui permettent le frittage des polymères à ultra haute masse molaire. Il est décrit et schématisé dans la partie qui suit.

Nos études se sont basées sur les propriétés mécaniques des matériaux frittés en séparant les propriétés à l'état solide et à l'état fondu.

Dans un premier temps nous exposons les résultats obtenus à l'état fondu puis nous parlerons de l'état solide.

Le paragraphe qui suit explique les mécanismes à l'état fondu. La première question qui se pose lorsque l'on étudie les propriétés mécaniques d'un matériau fritté est l'influence de l'interface et du cœur du grain sur les propriétés observées.

Un matériau fritté peut être, dans un premier temps, considéré comme composé de cœurs qui représentent les grains initiaux et d'interface qui est l'élément percolant et qui permet la tenue globale du matériau comme cela est schématisé sur la **Figure 99**.

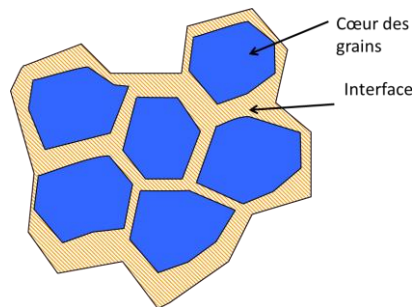


Figure 99: schéma du cœur et l'interface dans le cas d'un matériau fritté.

Les propriétés mécaniques d'un matériau fritté peuvent alors être supposées dépendre, au premier ordre, des propriétés de l'interface. Les études à l'échelle microscopique vont dans ce sens puisque la déformation est localisée au niveau de l'interface qui s'étire alors énormément (voir **Figure 94**).

Le scénario microscopique des différentes étapes permettant le frittage se base donc sur une évolution du renforcement des interfaces, qui se produit, à l'état fondu, par réenchevêtrement des chaînes.

Rappelons que le produit de départ de ce frittage est la poudre native de UHMWPE (**Figure 100(a)**).

Une compaction en dessous du point de fusion permet le mouillage des interfaces sans pour autant changer la structure particulière de la poudre native initiale (**Figure 100(b)**). Les poudres natives sont connues pour être particulièrement peu enchevêtrées et le rayon de giration des chaînes dans le natif est très inférieur à celui qu'auraient ces mêmes chaînes à l'état d'équilibre dans le fondu. Un phénomène d'explosion à la fusion se produit lors de la fusion du matériau (**Figure 100(c)**).

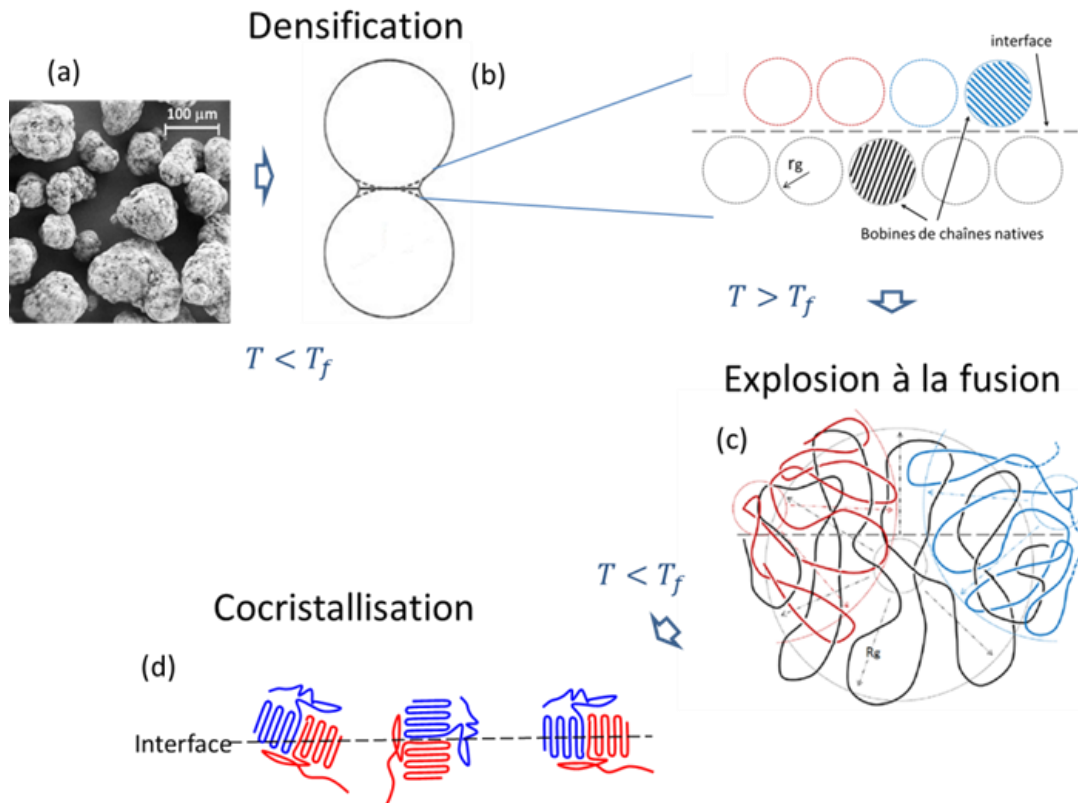


Figure 100 : Scénario des mécanismes microscopiques expliquant les propriétés mécaniques au-dessus du point de fusion du UHMWPE fritté.

Ce phénomène d'explosion à la fusion a un effet massif et permet un réenchevêtrement des interfaces beaucoup plus rapidement que la reptation ne l'aurait permis. Ce phénomène se produit certainement également au cœur des grains puisque l'état initial des grains est peu enchevêtré. Des expériences de frittage ultra-rapide ont montré que ce phénomène se produit dans des temps inférieurs à la minute.

L'explosion à la fusion est suivie d'un phénomène de réenchevêtrement complémentaire qui n'obéit pas non plus aux lois classiques de la reptation. Ceci se traduit, à l'échelle macroscopique par une amélioration globale des propriétés mécaniques aux faibles déformations (module élastique, contrainte au pseudo-plateau), mais également par un allongement à la rupture plus important. À l'échelle mésoscopique cette amélioration du taux de réenchevêtrement se traduit par un agrandissement des zones élastiques lors de l'étirage à l'état fondu.

Les études à l'échelle mésoscopique ont montré que malgré l'effet massif du phénomène d'explosion à la fusion qui se produit certainement à la fois au cœur et à l'interface, il n'est pas suffisant pour homogénéiser totalement le matériau fritté. Le taux d'enchevêtrement reste différent entre le grain et l'interface ce qui se traduit par une rugosité importante des échantillons à l'issue des essais de traction à 150°C.

Nous pouvons alors supposer que le grain natif est partiellement enchevêtré. L'explosion à la fusion permet un réenchevêtrement rapide à la fois du cœur et de l'interface, mais le cœur demeure légèrement mieux réenchevêtré. Ceci confère au grain un module élastique plus élevé et la déformation se localise au niveau des interfaces. Un verrou important n'a pas pu être levé lors de ce travail concernant l'état initial des poudres natives.

Des matériaux de différentes masses molaires ont été étudiés et les résultats à la fois à l'échelle macroscopique et à l'échelle mésoscopique montrent que les mécanismes sont les mêmes. En effet l'échelle mésoscopique révèle également des zones très étirées et d'autres qui le sont beaucoup moins ce qui peut nous laisser supposer que les déformations sont localisées au niveau des interfaces. Les propriétés mécaniques pour un frittage équivalent sont d'autant meilleures que la masse molaire est importante. Ceci peut s'expliquer par le phénomène d'explosion à la fusion. En effet, plus la chaîne est longue dans la poudre native, plus l'interpénétration des chaînes au travers des interfaces sera importante. De plus un phénomène de cristallisation sous tension, qui se produit certainement au niveau des interfaces fortement étirées, peut avoir un effet de renforcement des différences entre les matériaux dans le fait que les matériaux des masses molaires les plus importantes ont un allongement et un durcissement plus important. Les taux d'étirages nécessaires pour la cristallisation sous tension ne sont sans doute pas atteints dans le cas des matériaux de masses molaires les plus faibles.

À l'état solide la cocrystallisation aux interfaces (**Figure 100 (d)**) permet un renforcement très important dès les temps courts et les températures basses de frittages et masque l'évolution du réenchevêtrement qui était visible dans l'étude des propriétés mécaniques l'état fondu. Les propriétés mécaniques ne semblent pas améliorées par les conditions de frittage, à l'exception de l'allongement à la rupture. Lors des essais mécaniques à température ambiante, l'étude à l'échelle mésoscopique montre que des défauts subsistent dans le cas des frittages les plus courts ce qui peut expliquer cette évolution de l'allongement à la rupture. La cocrystallisation n'est alors pas suffisante pour renforcer totalement les interfaces, mais atténue toutefois le contraste entre l'interface et le cœur puisque l'amplitude de la rugosité est très inférieure à celle des matériaux étirés à 150°C. Dans le cas d'un meilleur frittage, la cocrystallisation masque les différences entre l'interface et le cœur.

Conclusion

L'utilisation de polymères à très longues chaînes devient indispensable lorsque certaines propriétés d'usure, de résistance aux chocs ou au fluage sont nécessaires. L'augmentation de la longueur des chaînes macromoléculaires a pour effet d'augmenter significativement la viscosité ce qui rend impossible l'utilisation des méthodes classiques de mise en forme et nécessite le développement de techniques de mise en forme alternative telle que le frittage. Ce procédé rarement utilisé pour les polymères reste peu connu.

Le but de ce travail était donc d'avancer dans la compréhension des mécanismes microscopiques permettant le frittage du UHMWPE à travers l'étude des propriétés mécaniques à l'état semi-cristallin ainsi qu'à l'état fondu.

Un protocole de frittage a été mis en place de façon à étudier l'influence à la fois du temps et de la température de frittage sur les propriétés mécaniques des polymères frittés.

Une importance particulière a été donnée à la pré-compaction de manière à la fois à permettre un mouillage le meilleur possible en appliquant des forces importantes et en chauffant, et à la fois à ne pas changer la structure native particulière des poudres de UHMWPE utilisées ce qui impose de rester en dessous du point de fusion. L'absence de porosité à l'issue de cette étape a été validée par plusieurs techniques, telles que des mesures de densité, du MEB ou des SAXS. La seconde étape du frittage permet de faire varier le temps et la température qui reste supérieure au point de fusion afin de permettre aux chaînes de diffuser à travers l'interface.

Le questionnement initial concernait les mécanismes de renforcement des interfaces entre les grains de poudre lors du frittage du UHMWPE. L'utilisation du UHMWPE a permis de faire des essais mécaniques à la fois au-dessus et en dessous du point de fusion dans le but de s'affranchir ou non de la présence des cristaux et donc de la cocrystallisation. Ceci pour séparer les deux principaux mécanismes permettant le frittage des polymères semi-cristallins. Nos conclusions seront donc séparées selon deux grands axes : l'étude des mécanismes de réenchevêtrement à travers les propriétés au-dessus du point de fusion et l'étude des mécanismes de cocrystallisation à travers la compréhension des propriétés mécaniques à température ambiante.

Les essais au-dessus du point de fusion permettent de « suivre » la diffusion des chaînes aux interfaces à travers l'évolution du réenchevêtrement. Le frittage par analogie avec le soudage ou la « guérison de fissures » est généralement décrit par des phénomènes de type reptation. Les expériences réalisées à 150°C ont montré que le mécanisme principal qui permet la diffusion des chaînes aux interfaces, dans le cas de frittage à partir de poudre native, n'est pas la reptation. En effet la poudre native est constituée de chaînes très désenchevêtrées occupant un espace très inférieur à celui qu'elles occuperaient à l'équilibre à l'état fondu. Cette structure particulière est due au mode de cristallisation en solution qui permet aux chaînes de cristalliser sur elles-mêmes au fur et à mesure de la polymérisation. La force entropique que subit la chaîne lors de la fusion est telle que le phénomène qui se produit a été appelé « explosion à la fusion »

par de Gennes. Les expériences de traction au-dessus du point de fusion ainsi que la comparaison d'échantillons frittés à partir de poudre préalablement fondue ont mis en évidence le fait que l'explosion à la fusion, dans le cas de l'utilisation de poudre native comme produit de départ pour le frittage, est le mécanisme principal dans la consolidation des interfaces. Celui-ci permet une interpénétration des chaînes aux interfaces et un réenchevêtrement tout au moins partiel, dans des temps très inférieurs à ceux prévus par la théorie de la reptation.

Des expériences de frittage dans des temps très courts ont montré que l'explosion à la fusion se produit dans temps inférieurs à la minute.

Des phénomènes complémentaires, certainement de type reptation avec une influence beaucoup plus importante de la température que du temps, permettent une lente évolution vers l'équilibre qui n'est peut-être jamais atteint dans le cas de matériaux avec des chaînes macromoléculaires si longues.

L'influence de la masse molaire va également dans le sens d'un effet majeur de l'explosion à la fusion. En effet, plus la chaîne est longue et contrainte dans la poudre native plus l'interpénétration des chaînes au travers des interfaces sera importante. Les propriétés mécaniques à l'état fondu sont donc meilleures, à frittage équivalent, dans le cas des polymères ayant les chaînes les plus longues.

Des essais de microscopie électronique sur les échantillons déformés à 150°C ont montré une hétérogénéité persistante entre le grain et l'interface. Les grains natifs sont généralement considérés comme très peu enchevêtrés, ce qui est dû au mode de polymérisation. Le phénomène d'explosion à la fusion pourrait permettre une homogénéisation rapide du grain et de l'interface. Mais les essais à l'échelle mésoscopique viennent contredire cette hypothèse, malgré le faible enchevêtrement des grains natifs une hétérogénéité persiste entre l'interface et le cœur et se traduit par une forte rugosité des matériaux à l'issue de la traction à 150°C. Au fur et à mesure que le frittage s'améliore, le taux de réenchevêtrement semble s'homogénéiser puisque la taille des zones élastiques grandit. Ceci conforte l'idée que l'équilibre final n'est pas encore atteint malgré de très bonnes propriétés mécaniques au-dessus du point de fusion, à savoir un allongement supérieur à 1000 % ou une recouvrance après rupture de l'ordre de 80 %.

Les essais à température ambiante montrent que la cocrystallisation permet d'obtenir des propriétés mécaniques optimales dès les temps courts et les températures basses de frittages et ceci quelle que soit la masse molaire. Cet effet masque alors l'évolution du réenchevêtrement qui était visible lors des essais au-dessus du point de fusion. À l'échelle mésoscopique, la présence de la cocrystallisation rend le matériau beaucoup plus homogène puisque l'amplitude de la rugosité est très inférieure au cas de la traction à 150°C. La cocrystallisation permet donc le renforcement des zones les moins bien enchevêtrées. Cependant, dans le cas du frittage le plus court des défauts restent visibles, ces défauts disparaissent ensuite dans le cas de meilleur frittage.

À l'issue de l'étude bibliographique, de nombreuses questions restaient en suspens concernant le phénomène de cocrystallisation. Nos études n'ont pas permis de déterminer si la cocrystallisation nécessite ou non une diffusion et un réenchevêtrement importants des chaînes au travers des interfaces puisque l'explosion permet une diffusion des chaînes sur de grandes distances de manière extrêmement rapide.

L'étude des matériaux préformés avant frittage tendent néanmoins à montrer que la cocrystallisation peut permettre un renforcement des interfaces sans nécessiter une diffusion sur de grandes distances. Il semblerait également, lors de cette étude que les cristaux qui apparaissent aux interfaces sont différents de ceux à l'intérieur des grains puisque le comportement mécanique montre l'apparition d'une instabilité plastique alors que le taux de cristallinité n'est pas différent de celui d'un matériau fritté à partir des poudres natives. Mais ces hypothèses demanderaient à être confirmées par une étude complémentaire.

Les propriétés mécaniques du matériau dépendent à la fois des propriétés des interfaces et du cœur des grains. Un verrou important n'a pas pu être levé dans ce travail concernant l'influence relative de ces deux « phases », grains/interfaces, sur les propriétés mécaniques du matériau global. L'étude à l'échelle mésoscopique montre une différence de taux de réenchevêtrement persiste entre le cœur et l'interface, mais le fait que l'état initial des grains natifs demeure inconnu est frein majeur à cette étude.

De plus une question importante n'a pas été abordée dans ce travail, puisqu'inaccessible par les méthodes à notre disposition, la distribution des longueurs de chaînes. Ceci peut être important puisque la présence de chaînes très courtes pourrait contribuer au réenchevêtrement des chaînes plus longues dans des temps très courts.

Un phénomène supplémentaire a été observé dans le cas d'essais mécaniques à température ambiante et demanderait une étude approfondie:

Un effet mémoire semble exister dans le cas des matériaux de masses molaires les plus importantes (6,8 et 10,5 Mg.mol⁻¹). En effet, la présence de cristaux caractéristiques de l'état natif a été mise en évidence dans le cas des frittages les plus courts.

De plus, nous pourrions aller vers un suivi en temps réel des mécanismes de diffusion : des expériences de rhéométrie pourraient permettre de suivre en temps réel la diffusion des chaînes lors du frittage. Cependant les temps caractéristiques des deux mécanismes principaux sont délicats à appréhender :

- l'explosion à la fusion se produit certainement dans des temps très courts et qui peuvent rester inaccessibles expérimentalement.
- À contrario le retour à l'équilibre après l'explosion, qui se produit par des mécanismes plus proches de la reptation peut se faire dans des temps extrêmement longs dans le cas de chaînes aussi longues et l'équilibre n'est peut-être jamais atteint.

Références

1. Kelly, J.M., *Ultra-High Molecular Weight Polyethylene*. Journal of Macromolecular Science, Part C, 2002. **42**(3): p. 355-371.
2. Boyd, R.H. and P.J. Phillips, eds. *The Science of Polymer Molecules*. ed. C.U. Press1993: Cambridge.
3. Etienne, S. and L. David, *Introduction à la physique polymères*, ed. P. Dunod2002.
4. Rubinstein M., C.R.H., *Polymer physics*, ed. O.U.P. Inc.2003, New York
5. de Gennes, P.-G., *Scaling concepts in polymer physics*, ed. C.U. Press1979, New York.
6. Aharoni, S.M., *On entanglements of flexible and rodlike polymers*. Macromolecules, 1983. **16**(11): p. 1722-1728.
7. Flory, P.J., *Principles of Polymer Chemistry*, ed. C.U. Press1953, New York.
8. Doi, M. and S.F. Edwards, *The Theory of polymer Dynamics*1986: Oxford science publications. 188-217.
9. Zimm, B.H., *Dynamics of Polymer Molecules in Dilute Solution: Viscoelasticity, Flow Birefringence and Dielectric Loss*. The journal of chemical physics, 1956. **24**(2): p. 269-278.
10. Prince E. Rouse, J., *A Theory of the Linear Viscoelastic Properties of Dilute Solutions of Coiling Polymers*. The journal of chemical physics, 1953. **21**(7): p. 1272-1280.
11. de Gennes, P.-G., *Reptation of a Polymer Chain in the presence of Fixed Obstacles*. The journal of chemical physics, 1971. **55**: p. 572-579.
12. Harmandaris, V.A., V.G. Mavrantzas, and D.N. Theodorou, *Atomistic Molecular Dynamics Simulation of Polydisperse Linear Polyethylene Melts*. Macromolecules, 1998. **31**(22): p. 7934-7943.
13. Barham, P.J. and D.M. Sadler, *A neutron scattering study of the melting behaviour of polyethylene single crystals*. Polymer, 1991. **32**(3): p. 393-395.
14. Fleischer, G., *The chain length dependence of self-diffusion in melts of polyethylene and polystyrene*. Colloid and Polymer Science, 1987. **265**(2): p. 89-95.
15. des Cloizeaux, J., *Double Reptation vs. Simple Reptation in Polymer Melts*. EPL (Europhysics Letters), 1988. **5**(5): p. 437.
16. McCrum N.G., R.B.E., Williams G., *Anelastic and Dielectric Effect in Polymeric Solids*, ed. Willey1967.
17. Tomba, J.P., et al., *A generalized method to calculate diffusion rates in polydisperse systems. Further results on Rouse dynamics in the concentrated regime*. Macromolecular Rapid Communications, 2000. **21**(14): p. 983-989.
18. Somani, R.H., et al., *Flow-induced shish-kebab precursor structures in entangled polymer melts*. Polymer, 2005. **46**(20): p. 8587-8623.
19. Rault, J., *Les polymères solides* ed. Cépadués-edition2002.
20. Keith, H., F. Padden, and R. Vadimsky, *Intercrystalline links in polyethylene crystallized from the melt*. Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics, 1966. **4**(2): p. 267-281.
21. Flory, P.J. and D.Y. Yoon, *Molecular morphology in semicrystalline polymers*. Nature, 1978. **272**(5650): p. 226-229.

22. Humbert, S., *Influence de la topologie moléculaire et de la microstructure sur les propriétés mécaniques des Polyéthylènes*, 2009, INSA de Lyon: Lyon.
23. Hoffman, J.D. and R.L. Miller, *Kinetic of crystallization from the melt and chain folding in polyethylene fractions revisited: theory and experiment*. Polymer, 1997. **38**(13): p. 3151-3212.
24. Fischer, E.W., *Studies of structure and dynamics of solid polymers by elastic and inelastic neutron scattering*. Pure and applied chemistry. Chimie pure et appliquée (IUPAC), 1978. **50**(11-12): p. 1319.
25. Fantozzi g., N.J.C., Bonnefont G., *Science et technologie des céramiques*, ed. P. EDP Sciences 2009.
26. Bonnet J.P., B.-A.D., *Frittage: aspect physico-chimique*. Technique de l'ingénieur Fondamentaux en chimie, 2005.
27. German R.M, S.P., Park S.J, *Review: liquid phase sintering*. Journal of Materials Science, 2009. **44**(1): p. 1-39.
28. Goodridge, R.D., R.J.M. Hague, and C.J. Tuck, *An empirical study into laser sintering of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE)*. Journal of Materials Processing Technology. **210**(1): p. 72-80.
29. Jauffres, D., et al., *Sintering mechanisms involved in high-velocity compaction of nascent semicrystalline polymer powders*. Acta Materialia, 2009. **57**(8): p. 2550-2559.
30. Bousmina, M., et al., *Diffusion at polymer/polymer interfaces probed by rheological tools*. Macromolecules, 1998. **31**(23): p. 8273-8280.
31. Wool, R.P. and K.M. Oconnor, *A theory of crack healing polymers*. Journal of Applied Physics, 1981. **52**(10): p. 5953-5963.
32. Kim, Y.H. and R.P. Wool, *A theory of healing at a polymer polymer interface*. Macromolecules, 1983. **16**(7): p. 1115-1120.
33. Frederix, C., et al., *Kinetics of the non-isothermal fusion-welding of unlike ethylene copolymers over a wide crystallinity range*. Polymer, 2013 **54**(11): p. 2755-2763.
34. Xue, Y.Q., T.A. Tervoort, and P.J. Lemstra, *Welding behavior of semicrystalline polymers. 1. The effect of nonequilibrium chain conformations on autoadhesion of UHMWPE*. Macromolecules, 1998. **31**(9): p. 3075-3080.
35. Buckley, C.P., J. Wu, and D.W. Haughie, *The integrity of welded interfaces in ultra high molecular weight polyethylene: Part 1—Model*. Biomaterials, 2006. **27**(17): p. 3178-3186.
36. Wool, R.P., *Adhesion at polymer–polymer interfaces: a rigidity percolation approach*. Comptes Rendus Chimie, 2006. **9**(1): p. 25-44.
37. de Gennes, P.-G., ed. *The formation of polymer/polymer junctions*. Compte rendus de l'Académie des sciences. Série B 1980. Vol. 291. 1982. 219-221.
38. Jud, K., H.H. Kausch, and J.G. Williams, *Fracture-mechanics studies of crack healing en welding of polymers*. Journal of Materials Science, 1981. **16**(1): p. 204-210.
39. Prager, S. and M. Tirrell, *The healing-process at polymer-polymer interfaces*. Journal of Chemical Physics, 1981. **75**(10): p. 5194-5198.
40. Wool, R.P., B.L. Yuan, and O.J. McGarel, *Welding of polymer interfaces*. Polymer Engineering & Science, 1989. **29**(19): p. 1340-1367.
41. Shim, M.-J. and S.-W. Kim, *Characteristics of polymer welding by healing process*. Materials Chemistry and Physics, 1997. **48**(1): p. 90-93.

42. Wool, R.P., *Rigidity percolation model of polymer fracture*. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 2005. **43**(2): p. 168-183.
43. Porter, R.S. and J.F. Johnson, *The Entanglement Concept in Polymer Systems*. Chemical Reviews, 1966. **66**(1): p. 1-27.
44. Doi, M. and S.F. Edwards, *Dynamics of concentrated polymer systems. Part 3.-The constitutive equation*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics, 1978. **74**(0): p. 1818-1832.
45. Yuan, B.L. and R.P. Wool, *Strength development at incompatible semicrystalline polymer interfaces*. Polymer Engineering & Science, 1990. **30**(22): p. 1454-1464.
46. Gent, A., E.G. Kim, and P. Ye, *Autohesion of crosslinked polyethylene*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1997. **35**(4): p. 615-622.
47. Xue, Y.Q., et al., *Welding behavior of semicrystalline polymers. 2. Effect of cocrystallization on autoadhesion*. Macromolecules, 2000. **33**(19): p. 7084-7087.
48. Frederix, C., et al., *Kinetics of the non-isothermal fusion-welding of unlike ethylene copolymers over a wide crystallinity range*. Polymer, 2013.
49. Doucet, N., et al., *Sintering kinetics of UHMWPE nascent powders by high velocity compaction: Influence of molecular weight*. European Polymer Journal, 2013. **49**(6): p. 1654-1661.
50. Jauffres, D., et al., *Microstructural origin of physical and mechanical properties of ultra high molecular weight polyethylene processed by high velocity compaction*. Polymer, 2007. **48**(21): p. 6374-6383.
51. Sperling, L.H., *Introduction to physical polymer science*, ed. Willey1992.
52. Treloar, L.R.G., *The Physics of Rubber Elasticity*, ed. O.U. Press1975.
53. Kennedy, M.A., A.J. Peacock, and L. Mandelkern, *Tensile Properties of Crystalline Polymers: Linear Polyethylene*. Macromolecules, 1994. **27**(19): p. 5297-5310.
54. Popli, R. and L. Mandelkern, *Influence of structural and morphological factors on the mechanical properties of the polyethylenes*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1987. **25**(3): p. 441-483.
55. Lu, X., R. Qian, and N. Brown, *The effect of crystallinity on fracture and yielding of polyethylenes*. Polymer, 1995. **36**(22): p. 4239-4244.
56. Kanamoto, T., E.S. Sherman, and R.S. Porter, *Extrusion of polyethylene single-crystals*. Polymer Journal, 1979. **11**(6): p. 497-502.
57. Smith, P., P.J. Lemstra, and H.C. Booij, *Ultradrawing of high-molecular-weight polyethylene cast from solution.2.Influence of initial polymer concentration*. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 1981. **19**(5): p. 877-888.
58. Smith, P. and P.J. Lemstra, *Ultrahigh strength polyethylene filaments by solution spinning-drawing.3. Influence of drawing temperature*. Polymer, 1980. **21**(11): p. 1341-1343.
59. Bastiaansen, C.W.M., *Influence of initial polymer concentration in solution and weight-average molecular-weight on the drawing behavior of polyethylenes* Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 1990. **28**(9): p. 1475-1482.
60. Chanzy, H.D., E. Bonjour, and Marchess.Rh, *Nascent structures during polymerization of ethylene. 2. Calorimetric study* Colloid and Polymer Science, 1974. **252**(1): p. 8-14.

61. Smith, P., H.D. Chanzy, and B.P. Rotzinger, *Drawing of virgin ultrahigh molecular weight polyethylene - an alternative route to high-strength high modulus materials.2. Influence of polymerization temperature*. Journal of Materials Science, 1987. **22**(2): p. 523-531.
62. Rotzinger, B.P., H.D. Chanzy, and P. Smith, *High-strength high modulus polyethylene-synthesis and processing of ultrahigh molecular-weight virgin powders*. Polymer, 1989. **30**(10): p. 1814-1819.
63. Loos, J., et al., *Melting behavior of nascent polyolefins synthesized at various polymerization conditions*. Polymer Bulletin, 2002. **48**(2): p. 191-198.
64. Joo, Y.L., et al., *Characterization of ultra high molecular weight polyethylene nascent reactor powders by X-ray diffraction and solid state NMR*. Polymer, 2000. **41**(4): p. 1355-1368.
65. Rastogi, S., et al., *Heterogeneity in polymer melts from melting of polymer crystals*. Nature Materials, 2005. **4**(8): p. 635-641.
66. Rastogi, S., et al., *The role of the amorphous phase in melting of linear UHMW-PE; implications for chain dynamics*. Journal of Physics-Condensed Matter, 2007. **19**(20).
67. Jauffres, D., et al., *How Nascent Structure of Semicrystalline Polymer Powders Enhances Bulk Mechanical Properties*. Macromolecules, 2008. **41**(24): p. 9793-9801.
68. Wunderlich, B., *Macromolecular physics*, ed. N.Y.A. Press. Vol. 3. 1980.
69. Brandrup, J., et al., *Polymer Handbook (4th Edition)*, John Wiley & Sons.
70. Kong, Y. and J.N. Hay, *The measurement of the crystallinity of polymers by DSC*. Polymer, 2002. **43**(14): p. 3873-3878.
71. Handbook, P., et al., *Wiley-Interscience: New York, 1999*. There is no corresponding record for this reference: p. 159-161.
72. Humbert, S., et al., *New Insight on Initiation of Cavitation in Semicrystalline Polymers: In-Situ SAXS Measurements*. Macromolecules, 2010. **43**(17): p. 7212-7221.
73. Farrar, D.F. and A.A. Brain, *The microstructure of ultra-high molecular weight polyethylene used in total joint replacements*. Biomaterials, 1997. **18**(24): p. 1677-1685.
74. Gao, P., C. Man Ken, and T.Y. Leung, *Effects of compaction pressure on cohesive strength and chain mobility of low-temperature compacted nascent UHMWPE*. Polymer, 1996. **37**(15): p. 3265-3272.
75. Etienne, S., et al., *Automatic system for analysis of micromechanical properties*. Review of Scientific Instruments, 1982. **53**(8): p. 1261-1266.
76. Seguela, R., *Critical review of the molecular topology of semicrystalline polymers: The origin and assessment of intercrystalline tie molecules and chain entanglements*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2005. **43**(14): p. 1729-1748.
77. de Gennes, P.-G., *Explosion à la fusion (explosion upon melting)*. Compte rendus de l'Académie des sciences. Série 2, Mécanique, physique, chimie, astronomie, 1995. **321**: p. 363-365.
78. Bonten, C. and E. Schmachtenberg, *A new hypothesis to describe the mechanisms acting in a welded joint of semicrystalline thermoplastics*. Polymer Engineering & Science, 2001. **41**(3): p. 475-483.
79. Nitta, K.-H. and M. Takayanagi, *Tensile yield of isotactic polypropylene in terms of a lamellar-cluster model*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2000. **38**(8): p. 1037-1044.

80. Nitta, K.-h., *A molecular theory of stress–strain relationship of spherulitic materials*. Computational and Theoretical Polymer Science, 1999. **9**(1): p. 19-26.
81. Humbert, S., O. Lame, and G. Vigier, *Polyethylene yielding behaviour: What is behind the correlation between yield stress and crystallinity?* Polymer, 2009. **50**(15): p. 3755-3761.
82. Toki, S., et al., *Entanglements and Networks to Strain-Induced Crystallization and Stress–Strain Relations in Natural Rubber and Synthetic Polyisoprene at Various Temperatures*. Macromolecules, 2013. **46**(13): p. 5238-5248.
83. Albouy, P.-A., et al., *A stroboscopic X-ray apparatus for the study of the kinetics of strain-induced crystallization in natural rubber*. Polymer, 2012. **53**(15): p. 3313-3324.
84. Gent, A., *Crystallization and the relaxation of stress in stretched natural rubber vulcanizates*. Transactions of the Faraday Society, 1954. **50**: p. 521-533.
85. Trabelsi, S., P.-A. Albouy, and J. Rault, *Stress-induced crystallization properties of natural and synthetic cis-polyisoprene*. Rubber chemistry and technology, 2004. **77**(2): p. 303-316.
86. McHugh, A., *Mechanisms of flow induced crystallization*. Polymer Engineering & Science, 1982. **22**(1): p. 15-26.
87. Toki, S., T. Fujimaki, and M. Okuyama, *Strain-induced crystallization of natural rubber as detected real-time by wide-angle X-ray diffraction technique*. Polymer, 2000. **41**(14): p. 5423-5429.
88. Rault, J., et al., *Stress-induced crystallization and reinforcement in filled natural rubbers: 2H NMR study*. Macromolecules, 2006. **39**(24): p. 8356-8368.
89. Katz, J.R., *Rontgen spectrographic testings on expanded rubber and its possible relevance for the problem of the extension characteristics of this substance*. Naturwissenschaften, 1925. **13**: p. 410-416.
90. Hoffman, J.D., *FORMATION OF POLYMER FIBRILS BY FLOW-INDUCED CRYSTALLIZATION*. Polymer, 1979. **20**(9): p. 1071-1077.
91. Rastogi, S. and L. Kurelec, *Polymorphism in polymers; its implications for polymer crystallisation*. Journal of Materials Science, 2000. **35**(20): p. 5121-5138.
92. Pennings, A., et al., *Process of preparation and properties of ultra-high strength polyethylene fibers*. Pure Appl. Chem, 1983. **55**: p. 777-798.

FOLIO ADMINISTRATIF

THESE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

NOM : Deplancke

DATE de SOUTENANCE : 13 décembre 2013

Prénoms : Tiana

TITRE : Approche des mécanismes de frittage du UHMWPE : étude du comportement mécanique à l'état solide et à l'état fondu.

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2013 ISAL 0143

Ecole doctorale : Ecole doctorale matériaux de Lyon

Spécialité :

RESUME :

Le polyéthylène à ultra haute masse molaire (UHMWPE) présente une viscosité si forte à l'état fondu que seuls des procédés de mise en forme de type frittage peuvent être employés. Ce procédé rarement utilisé pour les polymères reste peu étudié. En particulier les deux principaux mécanismes généralement mentionnés qui sont le réenchevêtrement et la cocrystallisation aux interfaces sont difficilement observables séparément. Le UHMWPE, grâce à sa très haute viscosité à l'état fondu et grâce à son plateau caoutchoutique extrêmement étendue en température, peut faire l'objet d'essais mécaniques à la fois à l'état semi-cristallin et à l'état fondu. Des poudres natives de UHMWPE de masses molaires comprises entre 0,6 et 10,5 Mg.mol⁻¹ sont utilisées comme matériau de départ pour leur mise en œuvre par frittage. La consolidation des interfaces par soudage des particules a été effectuée sous pression à différentes températures supérieures au point de fusion et pour différentes durées. Des expériences de traction effectuées soit à température ambiante soit au-dessus du point de fusion ont permis de distinguer le rôle de l'interdiffusion des chaînes au travers des interfaces de celle de la cocrystallisation dans les mécanismes de soudage de particules. Il s'est avéré qu'un soudage efficace se produit dans une échelle de temps très courte. La très faible influence de la durée de frittage par rapport à celle de la température de frittage a prouvé que l'interdiffusion des chaînes n'est pas régie par un mécanisme de reptation. L'explosion à la fusion des cristaux « hors-équilibre » de la poudre native est suggérée être le mécanisme principal permettant un réenchevêtrement dans un laps de temps beaucoup plus court que celui de la reptation. La cocrystallisation est un phénomène si efficace dans la consolidation de l'interface à l'état solide qu'elle masque significativement la cinétique de réenchevêtrement gouverné par la température, visible dans les tests mécaniques à l'état fondu.

MOTS-CLES :

UHMWPE, frittage, réenchevêtrement, cocrystallisation, diffusion macromoléculaire hors d'équilibre

Laboratoire (s) de recherche : MATEIS/PVMH

Directeur de thèse: Olivier LAME

Président de jury : C. Creton

Composition du jury : C. Barres, N. Billon, C. Creton, O. Lame, V. Miri, G. Regnier, F. Rousset, R. Seguela