

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAÏD -TLEMCEEN-

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

LABORATOIRE DE RECHERCHE

SUR LES MACROMOLECULES (LRM)

Université Abou Bakr Belkaid - Tlemcen



MEMOIRE

Pour obtenir le diplôme de

Master

Option : Système macromoléculaire et leurs applications

Thème

**Vieillessement thermique du polyéthylène haute densité :
Comportement mécanique et structurale**

Présenté par

M^{elle} KEDDAR Sarah

Soutenu devant le jury :

Pr MECHERNENE Lahcene	Président	Université de Tlemcen
Pr BERRAYAH Abdelkader	Encadreur	Université de Tlemcen
Dr HAMOUNI Mohammed	Examineur	Université de Tlemcen

Année Universitaire 2013-2014

Remerciements

Je remercie tout d'abord Dieu tout puissant de m'avoir donné la force pour survivre, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés

*Je remercie en premier lieu, mon encadreur **Monsieur BERRAYAH Abdelkader** Professeur au département de Physique, Faculté des Sciences à l'Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, pour avoir accepté de diriger ce travail, pour ses encouragements et ses conseils judicieux tout le long de la réalisation de ce mémoire.*

*Je tiens à adresser mes vifs remerciements et mon profond respect à la responsable de la filière **Madame BEDJAOUI Lamia** Professeur au département de chimie, à Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen.*

*J'exprime aussi ma gratitude à tous les membres de l'équipe de **Canal Plast**, **Mr D .OUCI** de m'avoir acceptée dans son organisme, et toutes l'équipe du laboratoire **M^{me} F .MAITA**, **M^{me} I. HAMOU** et **M^r L. AZZI** pour leurs soutiens et leurs explications.*

*Je remercie également **Monsieur MECHERNENE Lahcene** Professeur au département de physique de l'Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen pour avoir accepté de présider le jury.*

*Je remercie également **Monsieur HAMOUNI Mohammed** Maître de conférences A au département de physique de l'Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen tout en lui exprimant mon profond respect pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

Je remercie profondément tous les enseignants et les étudiants de la promotion

2013-2014

Enfin, je remercie toute ma famille et tous ceux qui me sont chers.

Liste des figures

LISTE DES FIGURES

Figure I.1: Matière première PE sous forme de granulés et tube PEhd.....	7
Figure I.2 : Schéma du processus de production des tubes PE.....	7
Figure I.3: Schématisation de la pénétration d'un solvant à l'intérieur d'un système polymère.....	9
Figure I.4: Différentes échelles d'organisation d'un polymère semi-cristallin : (a) conformation de chaîne, (b) lamelles cristallines, (c) sphérolite.....	11
Figure I.5: Maille cristalline élémentaire de la phase orthorhombique du PE..	12
Figure I.6 : Morphologie du PE	13
Figure II.1 : Etuve de type MEMMERT.....	17
Figure II.2 : Éprouvette de type	18
Figure II.3: Machine de traction.....	19
Figure II.4 : Principe de fonctionnement de DSC.....	20
Figure II.5 : image de Calorimètre différentiel d'analyse (DSC).....	21
Figure II. 6: Détermination de T_f et ΔH_f par DSC pour le PE.....	22
Figure II.7: Image Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.....	24
Figure III.1: Identification des différents régimes de comportement mécanique sur la courbe contrainte-déformation	25
Figure III.2 : Courbe contrainte déformation pour des échantillons PEhd vieillis à 80°C.....	27
Figure III.3 : Courbe contrainte déformation pour des échantillons PEhd vieillis à 100 et 120°C.....	28
Figure III.4: Evolution de la contrainte au seuil d'écoulement du PEhd pendant son vieillissement thermique.....	29
Figure III.5 : Evolution de la contrainte et l'allongement à la rupture du PEhd pendant son vieillissement thermique	30
Figure III.6 : Thermogramme DSC pour l'échantillon vierge.....	31

Liste des figures

Figure III.7 : Evolution des thermogrammes DSC avec la durée d'exposition du PEhd vieillis à 80°C.....	32
Figure III.8 : Evolution des thermogrammes DSC avec la durée d'exposition de PEhd vieillis à 120°C.....	33
Figure III.9: Variations du taux de cristallinité avec la durée d'exposition du PE80 vieillis à 80, 100 et 120°C.....	35
Figure III.10 : Contrainte à la rupture en fonction du taux de cristallinité pour le PE80 vieilli à 80,100 et 120°C.....	36
Figure III.11: Méthode de détermination du Temps d'Induction à l'Oxydation	37
Figure III.12 : Méthode de détermination du Temps d'Induction à l'Oxydation pour un échantillon vierge.....	38
Figure III.13 : Spectre infrarouge d'un échantillon PEhd vierge.....	39
Figure III.14 : Spectre Infrarouge présent les bandes utilisées pour le calcul de taux de cristallinité.....	41
Figure III.15: Variations du taux de cristallinité avec la durée d'exposition du PE80 vieillis à 80, 100 et 120°C.....	42
Figure III.16 : Spectre infra rouge identifiant les différents produits contenus dans la famille des carbonyles pour l'échantillon vierge.....	44
Figure III.17 Spectre infrarouge identifiant les différents produits contenus dans la famille des hydroxyles et carbonyles pour la température 80°C.....	45
Figure III.18 : Spectre infrarouge identifiant les différents produits contenus dans la famille des hydroxyles et carbonyles pour les températures 100 et 120°C.....	46
Figure III.19 : Structure chimique de l'Irganox 1010.....	47
Figure III.20: diminution de la fonction ester par rapport au temps de vieillissement pour la température 80.....	48
Figure III.21 : Caractérisation des PE80 par spectroscopie UV-visible avec la durée d'exposition pour la température 80°C.....	49

Liste des figures

Figure III.22 : Caractérisation des PE80 par spectroscopie UV-visible avec la durée d'exposition pour la température 100 et 120°C.....	50
---	----

Liste des figures

Liste des tableaux

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Principales propriétés des différents types de PE.....	4
Tableau I. 2 : Classification du polyéthylène selon MRS.....	5
Tableau II.1 : Dimensions des éprouvettes utilisées	18
Tableau III.1 : Température de fusion et taux de cristallinité pour les différents échantillons obtenu par DSC et FTIR.....	34
Tableau III.2 : Variation du Temps d'Induction à l'Oxydation avec la durée d'exposition du PE80 vieillis à 80,100 et 120°C.....	38
Tableau III. 3 : Principales vibrations du PEhd.....	40
Tableau III.4 : Vibrations observées en spectroscopie infrarouge permettant de calculer le taux de cristallinité	41
Tableau III.5 : Température de fusion et taux de cristallinité pour les différents échantillons obtenu par DSC et FTIR.....	43
Tableau III.6 : Les différents produits contenus dans la famille des carbonyles pour l'échantillon vierge.....	44
Tableau III.7 : La fonction ester.....	47

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....1

Chapitre I : POLYETHYLENE HAUTE DENSITE (PEHD)

1. QUELQUES GENERALITES SUR LE POLYETHYLENE....3

1.1 Synthèse du PE3

1.2 Caractéristiques mécaniques4

1.3 Le polyéthylène: un choix durable5

1.4 Cycle de vie du tube PE (Polyéthylène).....6

1.5 Procédé de fabrication du tube PE (Polyéthylène).....7

2. PRINCIPES DU VIEILLISSEMENT DES POLYMERES.....8

2.1 Vieillissement physique.....8

2.2 Vieillissement chimique.....9

3. STRUCTURES CRISTALLINES ET MORPHOLOGIES11

3.1 Structures cristallines11

3.2 Paramètres influents.....13

Chapitre II : MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

1. INTRODUCTION16

2. MATERIAUX16

3. PROGRAMMES DE VIEILLISSEMENT.....17

4. TECHNIQUES EXPERIMENTALES18

4.1. Machine d'essai de traction18

4.2. Calorimétrie différentielle (DSC).....20

4.3. Analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier.....23

Chapitre III : EFFET DE VIEILLISSEMENT THERMIQUE SUR LE PEHD

1. Comportement mécanique du PHED25

1.1 Essais mécaniques en traction uniaxiale.....	25
1.2 Comportement mécanique du PE80 à l'état vierge	25
1.3 Comportement mécanique du PE80 vieilli à 80,100 et 120°C	26
2. LA CRISTALLINITE.....	31
2.1 Taux de cristallinité par DSC.....	31
2.2 Temps d'induction à l'oxydation (TIO)	36
3. SUIVI DU VIEILLISSEMENT THERMIQUE DU PE PAR FTIR.....	38
3.1 Caractérisation initiale	39
3.2 Taux de cristallinité par FTIR.....	40
3.3 Bilan des taux de cristallinité	42
3.4 Présence des produits de dégradation dans les échantillons vieillis.	43
3.5. Suivi des antioxydants par FTIR.....	46
4. Suivi du vieillissement thermique du PE par UV-visible	48
CONCLUSION.....	51
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	54
ANNEXE	

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Depuis sa découverte, le PEHD (polyéthylène haute densité), appartenant à la famille des polyoléfinés, a su s'imposer dans de nombreuses applications du fait de ses propriétés intrinsèques sans cesse améliorées par le développement de nouveaux procédés de fabrication. Les canalisations PEHD, de par leur durée de vie estimée à plus de 50 ans à température ambiante (20°C) dans le transport d'eau potable, d'eau chaude, d'eaux usées ou encore de gaz, ainsi que de par leur facilité d'installation, ont remplacé, dans certains cas, des matériaux plus traditionnels tels que la fonte ductile ou le béton. Cependant, ces structures en polymère doivent être conçues et dimensionnées de façon à supporter les contraintes (mécaniques et environnementales) auxquelles elles sont exposées en service.

La durabilité de ces structures est également une notion importante à prendre en compte dans l'estimation de leur durée de vie. En effet, elles sont souvent exposées à des contraintes environnementales sévères (exposition aux UV, aux produits chimiques, etc...), qui induisent en général une modification de la nature même du matériau.

La déformation plastique des thermoplastiques semi cristallins a longtemps constitué un sujet d'actualité pour la communauté scientifique. Dans les mêmes conditions expérimentales, on peut retrouver un grand nombre de types de comportement à savoir la viscoélasticité, l'hyperélasticité, la plasticité...etc.

Une des caractéristiques les plus remarquables des thermoplastiques semi cristallins est leur faculté à subir une grande déformation plastique avant la rupture à température ambiante [2].

Dans le cas d'applications techniques, ces matériaux peuvent être exposés à des environnements agressifs conduisant à une altération de leurs propriétés. La dégradation des polymères a une grande influence sur leur comportement

Introduction générale

mécanique. Selon l'interaction chimique, les additifs peuvent modifier leur structure chimique et, par conséquent, réduire leur activité. Actuellement, l'une des raisons principales est la crainte encore ressentie par les industriels envers les matériaux semi-cristallins dont ils ne maîtrisent pas totalement l'évolution du comportement dans le temps. Le polymère est en effet amené à subir des conditions climatiques extérieures qui peuvent altérer la structure chimique des macromolécules ou des adjuvants (vieillessement thermique ou chimique), la composition du matériau (pénétration ou départ de petites molécules), ou son état physique (taux de cristallinité, fraction de volume libre, contrainte interne,...), tous ces phénomènes peuvent faire évoluer les propriétés mécaniques des polymères au cours du temps [7-9].

L'enjeu de ce travail est d'améliorer la connaissance du comportement mécanique du PE80 à l'état vierge et d'étudier l'influence du vieillissement thermique accéléré sur les caractéristiques intrinsèques de notre matériau.

Ce manuscrit débutera par un premier chapitre dans lequel seront présentées les généralités sur le PEHD, le principe de vieillissement ainsi que les structures cristallines et morphologies des polymères semi cristallins.

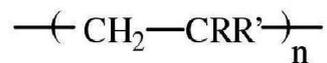
Après avoir décrit les matériaux et les techniques expérimentales dans le chapitre 2, nous présenterons la partie centrale de notre mémoire, c'est à dire l'exposé des résultats et leur interprétation dans le chapitre 3.

Nous terminons notre travail par une conclusion générale et des perspectives.

1. QUELQUES GENERALITES SUR LE POLYETHYLENE

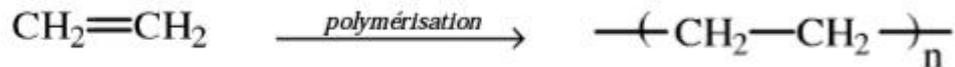
1.1. Synthèse du PE - Historique

Le polyéthylène (PE) est un polymère appartenant à la famille des polyoléfinés dont la formule générique est donnée ci-dessous:



où R et R' sont soit des atomes d'hydrogène (cas du PE), soit des groupements alkyles.

Le polyéthylène est obtenu par polymérisation des monomères d'éthylène:



Il existe différents modes de polymérisation: le procédé "haute pression" et les procédés "basses pressions". Les conditions de synthèse du polyéthylène influent énormément sur la structure du produit final.

Le PE est semi-cristallin à la température ambiante, c'est-à-dire que deux phases coexistent: une phase amorphe caoutchoutique, et une phase cristalline (rigide).

On classe habituellement les PE, selon leurs propriétés à 23 °C données au Tableau 1, en trois types:

- Le PE basse densité (PEbd)
- Le PE moyenne densité (PEmd)
- Le PE haute densité (PEhd)

Chapitre I: Polyéthylène haute densité (PEhd)

Propriétés	Unités	PEbd	PEmd	PEhd
Masse volumique	g.cm^{-3}	0,915 à 0,935	0,93 à 0,945	0,945 à 0,970
Cristallinité	%	< 40	40 à 60	60 à 80
Température de fusion	°C	105 à 115	-	118 à 146
Température de transition vitreuse	°C	-133 à -103	-	-120
Contrainte à la rupture	MPa	8 à 15	18 à 28	26 à 40
Allongement à rupture	%	150 à 1000	200 à 1200	20 à 1000

Tableau I.1 : Principales propriétés des différents types de PE

Le taux de cristallinité du polyéthylène est intimement lié à sa densité: un PE sera d'autant plus dense qu'il est cristallin. Cette structure confère au PEhd de bonnes propriétés mécaniques élastiques dues à des modules très élevés (module d'Young E ou de cisaillement G par exemple), c'est pourquoi il est principalement utilisé pour la fabrication de produits rigides (tubes, flacons par exemple). Le PEbd quant à lui, a des applications plus restreintes, comme des produits souples (films, sachets...).

1.2. Caractéristiques mécaniques

Les résines polyéthylène sont classées en fonction de leur résistance à long terme (MRS: Minimum Required Strength) :

Chapitre I: Polyéthylène haute densité (PEhd)

Classification MRS suivant ISO	MRS en MPa	Résistance hydrostatique à long terme à 20°C en MPa
PEhd 3ème génération PE 100	10.0	8.0
PEhd 2ème génération PE 80	8.0	6.3
PE hd 1ère génération PE 63	6.3	5.0
PEhd PE 40	4.0	3.2
PEhd PE132	3.2	2.5

Tableau I. 2 : Classification du polyéthylène selon MRS

La résistance hydrostatique à long terme à 20°C est définie par la contrainte minimum requise à long terme (MRS), sur laquelle est appliqué un coefficient de sécurité ($C = 1,25$ pour l'eau).

1.3. Le polyéthylène : un choix durable

Le PEhd est utilisé depuis plus de 30 ans à grande échelle pour la réalisation de réseaux hydrauliques de toutes sortes et sa fiabilité exceptionnelle n'est plus à démontrer. Le PEhd possède donc des caractéristiques mécaniques supérieures et permet de fabriquer des tubes de pression nominale plus élevée (jusqu'à 25 bar) avec épaisseurs réduites. La contribution du PE à l'amélioration du rendement des réseaux est importante et durable :

- Homogénéité des tubes et raccord offrant la garantie d'une absence de corrosion par le terrain.
- Flexibilité lui permettant d'accepter sans dommage les éventuels mouvements du terrain.
- Raccordement par soudage afin d'éliminer le maximum de joints enterrés tout en renforçant mécaniquement la canalisation.

Chapitre I: Polyéthylène haute densité (PEhd)

- Résistance durable à la pression et aux surpressions alliées à une durée de vie importante : 16 bar à 50 ans à 20°C et avec un coefficient de sécurité à l'éclatement supérieur à 3.
- Performance hydraulique durable: encrassement insignifiant, pertes de charges réduites et haute résistance à l'abrasion.

1.4. Cycle de vie du tube PE (Polyéthylène)

La production de tubes et canalisations polyéthylène PEhd n'émet aucun rejet dans l'environnement.

- 100% des rebuts de production sont recyclés sur site et l'eau servant au refroidissement des canalisations produites circule en circuit fermé. En conséquence, aucun rejet n'est à craindre pour l'environnement.
- La fiabilité du polyéthylène PEhd en termes d'étanchéité surclasse tous les autres matériaux. Sa flexibilité lui permet de s'adapter à tous les terrains, sans risque de casse ou de fuites. Le réseau soudé, son taux de défaillance est proche de ZERO, même sous contraintes. C'est un matériau extrêmement résistant, ce qui explique son expansion sous tous les climats et permet de préserver de manière considérable la ressource en eau. Le polyéthylène est le matériau le plus utilisé au monde pour sa fiabilité

1.5. Procédé de fabrication du tube PE (Polyéthylène)

La matière première PE est sous forme de granulés noir principalement (figure I.1) et colorés pour le liseré de couleur déterminant l'application du tube. Bleu pour les tubes qui transportent l'eau potable, jaune pour le gaz naturel. Les granulés sont aspirés par un aspirateur et stockés dans une trémie.

Chapitre I: Polyéthylène haute densité (PEhd)



Figure I. 1: Matière première PE sous forme de granulés et tube PEhd

Le processus de production démarre par l'injection de la matière première dans la chaîne de production schématisée dans la figure I.2

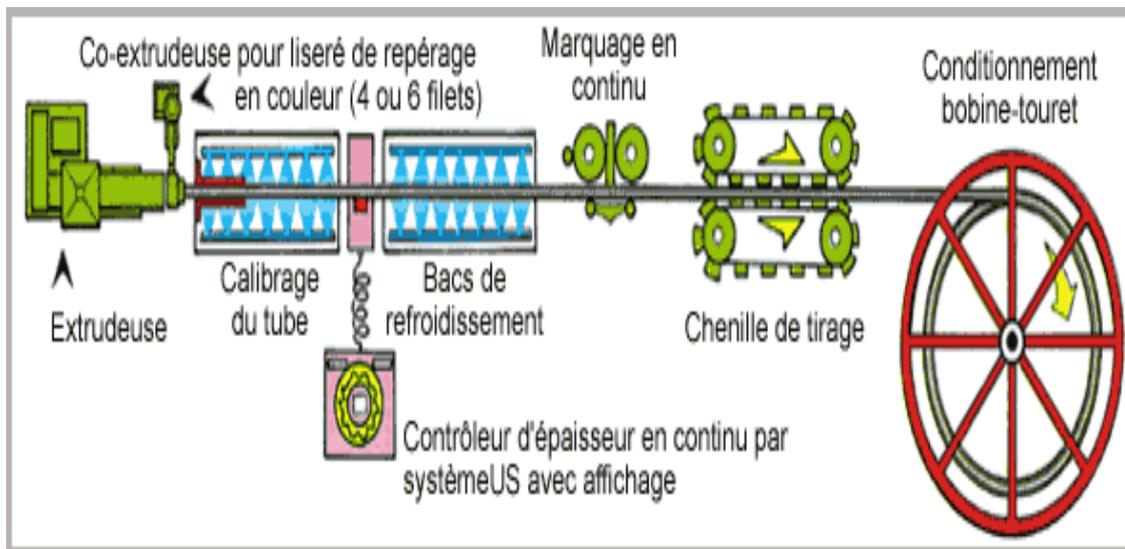


Figure I.2 : Schéma du processus de production des tubes PE

Le tube PE est fabriqué par extrusion. L'extrudeuse avec un système de résistances et une ou plusieurs vis va chauffer le granulé, le transforme en pâte à 230°C et le pousse à travers un outillage de forme. La patte traverse une filière qui donne le diamètre et l'épaisseur désirés au tube et une co-extrudeuse fait 6

Chapitre I: Polyéthylène haute densité (PEhd)

liserés de couleurs bleu sur le tube (transport de l'eau potable). Le tube extrudé passe par un calibreur et un bac de refroidissement. Après refroidissement on obtient un tube qui sera marqué, ensuite scié selon la longueur désirée. Une tireuse assure le déplacement du tube le long la chaîne et un enrouleur (pour les petits diamètres) enroule les tubes en couronne.

2. PRINCIPES DU VIEILLISSEMENT DES POLYMERES

Le vieillissement correspond à une évolution lente et irréversible d'une ou de plusieurs propriétés du matériau à partir d'un point de référence, généralement pris dès la fin du cycle de fabrication [4]. Il se traduit par une altération des propriétés fonctionnelles classiquement caractérisées par une perte des propriétés initiales (Poids moléculaire, structure moléculaire, résistance à la traction) et/ ou une fragmentation [5,6]. Quant à la dégradation, elle est affectée par les paramètres environnementaux et se déroule en une ou plusieurs étapes. Elle peut résulter de modifications de la structure des macromolécules qui assurent leur cohésion mécanique, de leur composition ou de sa morphologie. Les différents mécanismes responsables du vieillissement des polymères peuvent être classés en deux grandes catégories : physique ou chimique.

2.1. Vieillissement physique

Ce type de vieillissement correspond à tout processus conduisant à une modification des propriétés d'utilisation du matériau sans qu'il y ait modification de la structure chimique de ce dernier. Il englobe les phénomènes de vieillissement sous contrainte mécanique, les phénomènes de relaxations, les phénomènes liés au transfert de masse (pénétration de solvants, migration d'adjuvants) et les phénomènes de surface.

2.1.1. Vieillissement par transfert de masse

La figure I.3 schématise la pénétration d'un solvant dans un système polymère lors de la diffusion du solvant entre les molécules du solvant et les

macromolécules en détruisant des liaisons intermoléculaires.

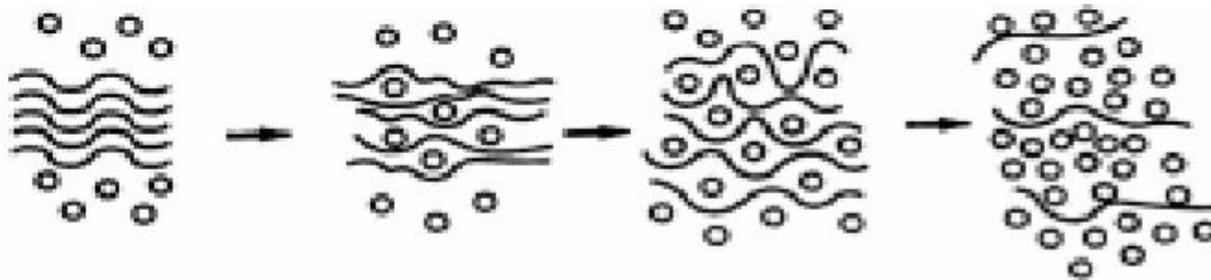


Figure I.3: Schématisation de la pénétration d'un solvant à l'intérieur d'un système polymère.

2.1.2. Phénomènes de transport

Les phénomènes de transfert de masse font essentiellement appel aux notions de solubilité, de diffusion et de plastification.

2.1.3. Vieillessement thermique

La température est l'un des facteurs déterminant de la dégradation, plus l'énergie thermique apportée est élevée plus une déstabilisation se produit au sein du polymère [7].

2.1.4. Vieillessement thermo-oxydant

C'est l'effet d'un couplage entre la température et l'oxygène. Le phénomène d'oxydation dépend fortement de la température à laquelle se produit l'oxydation en comparaison avec les températures de transitions vitreuses [8,9].

2.1.5. Vieillessement mécanique

Un apport d'énergie d'origine mécanique peut affecter le système, plus exactement; une destruction chimique apparaît sous une contrainte mécanique. Il est très difficile de cerner cette dégradation car des contraintes existent toujours comme lors de l'extrusion du polymère ou ce sont des causes mal définies.

2.2. Vieillessement chimique

Il correspond à tout phénomène impliquant une modification chimique du matériau sous l'influence de son environnement d'usage. Dans la pratique, ce

Chapitre I: Polyéthylène haute densité (PEhd)

vieillissement se superpose le plus souvent au vieillissement physique et les deux phénomènes interfèrent. Le vieillissement chimique comprend [10].

- **Le vieillissement thermochimique** qui correspond à tout vieillissement chimique en atmosphère inerte (thermolyse) ou dans l'air (thermoxydation), dont la cinétique dépend essentiellement d'un paramètre externe qui est la température.
- **Le vieillissement photochimique** c'est-à-dire le vieillissement résultant de l'exposition directe au rayonnement solaire. L'acte primaire de tout processus photochimique est l'absorption d'un photon. Cette absorption va amener l'espèce absorbante A à l'état excité $[A]^*$, c'est-à-dire à un niveau électronique d'énergie plus élevée. La grande majorité des polymères n'absorbent pas dans l'UV c'est-à-dire à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm.
- **Le vieillissement hydrolytique**, s'accompagnant d'une hydrolyse, entraîne des coupures statistiques des chaînes macromoléculaires du polymère, d'où une altération, à terme, des propriétés mécaniques.
- **Le vieillissement radiochimique** par des radiations ionisantes de forte énergie (X , α , β , γ , neutrons).

D'autres types de vieillissement chimique peuvent exister. On peut citer par exemple le vieillissement en milieu réactif, le vieillissement biochimique, le vieillissement sous contrainte mécanique conduisant à des coupures de chaînes (mécanochimique), etc

Les processus communs à tous les types de vieillissement chimique, sont les suivants :

Les coupures statistiques des chaînes : le processus de la coupure dépend de l'énergie de dissociation des liaisons chimiques dans la structure qui correspondent à la création de deux chaînes polymères à partir d'une seule [11]

3. STRUCTURES CRISTALLINES ET MORPHOLOGIES

La description d'un système semi-cristallin comme le polyéthylène passe par la considération de l'organisation à différents niveaux d'échelles [12, 13] comme le montre la figure I.4.

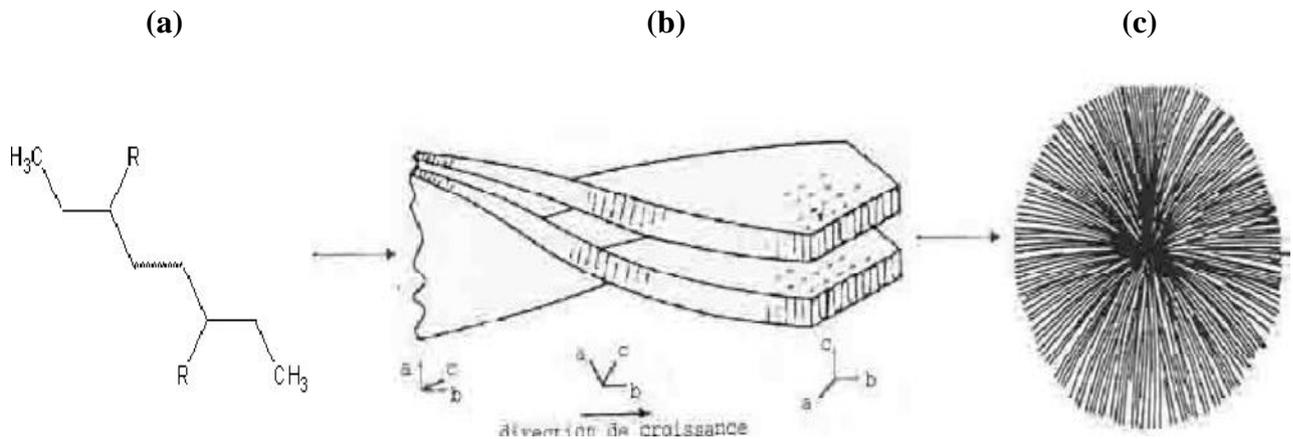


Figure I.4: Différentes échelles d'organisation d'un polymère semi-cristallin : (a) conformation de chaîne, (b) lamelles cristallines, (c) sphérolite.

- l'échelle de quelques Angström correspond à l'arrangement *conformationnel* des chaînes dans la phase amorphe et dans la phase cristalline,
- l'échelle de quelques dizaines de nanomètres correspond à l'empilement régulier de lamelles cristallines et de couches amorphes,
- l'échelle du micron correspond à l'arrangement des lamelles cristallines et amorphes qui s'organisent en superstructure sphérolitique par suite de la croissance cristalline radiale à partir du centre de nucléation.

3.1. Structures cristallines

De par l'absence de groupements latéraux, les macromolécules de polyéthylène adoptent une conformation stable très simple en zigzag planaire. La présence de branchements courts, dans le cas de copolymères, ou de défauts

Chapitre I: Polyéthylène haute densité (PEhd)

cristallins peut perturber la conformation des chaînes mais ne modifie pas fondamentalement la structure cristalline [14].

3.1.1 Phase orthorhombique

C'est la phase la plus courante et la plus stable du PE. [14] Dans des conditions normales de température et de pression, le PE cristallise sous cette forme à partir du fondu ou en solution. Dans la maille élémentaire orthorhombique (Figure I.5), l'axe des chaînes est aligné selon l'axe cristallographique c . Les paramètres de la maille ont été caractérisés pour la première fois par Bunn en 1939 [15] et correspondent à : $a=7,417 \text{ \AA}$, $b=4,945 \text{ \AA}$ et $c=2,547 \text{ \AA}$.

Dans la maille élémentaire, 4 chaînes sont situées au sommet du plan basal. La chaîne située au centre est pivotée de 90° autour de son axe, par rapport aux 4 autres chaînes. Il y a deux motifs éthylène par maille.

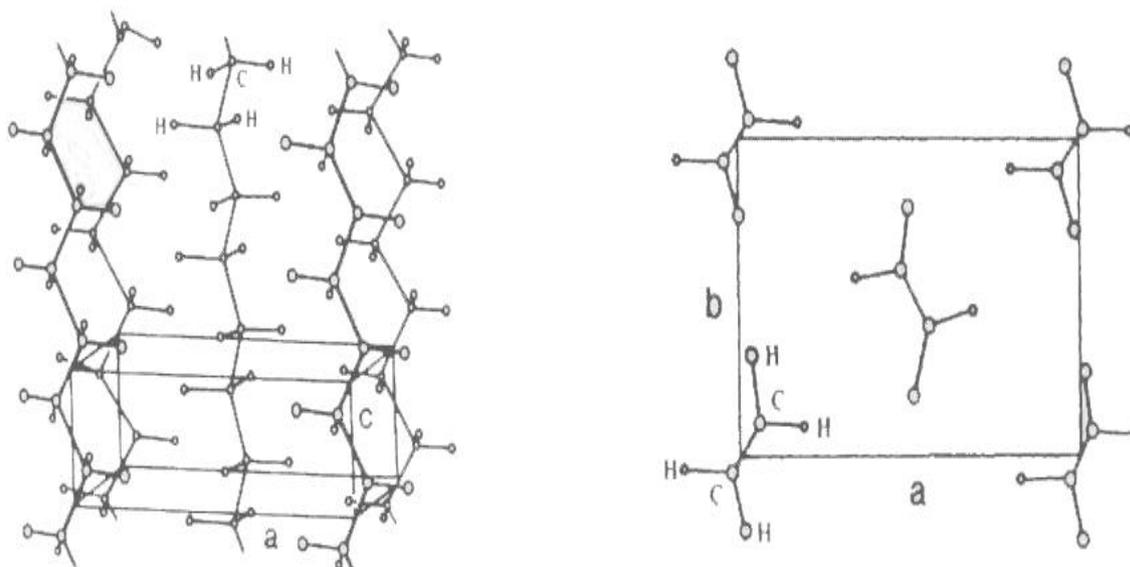


Figure I.5: Maille cristalline élémentaire de la phase orthorhombique du PE

3.1.2 Morphologies

Le PE cristallise sous forme de sphérolites (Figure I.6), issues de la croissance radiale de lamelles cristallines d'épaisseur L_c séparées les unes des autres par une couche amorphe d'épaisseur L_a . Elles constituent un arrangement périodique (période L_c+L_a) et leur taille dépend essentiellement de la température de cristallisation. La croissance des lamelles cristallines a lieu dans la direction de l'axe b. Ainsi ces lamelles prennent la forme de rubans et l'axe c des chaînes est perpendiculaire à la surface de ces rubans. [14]

Une phase amorphe sépare deux lamelles cristallines consécutives et comprend des boucles de repliements, des bouts de chaînes, d'entrecroisements et des molécules de liaison intercristallines plus ou moins tendues.

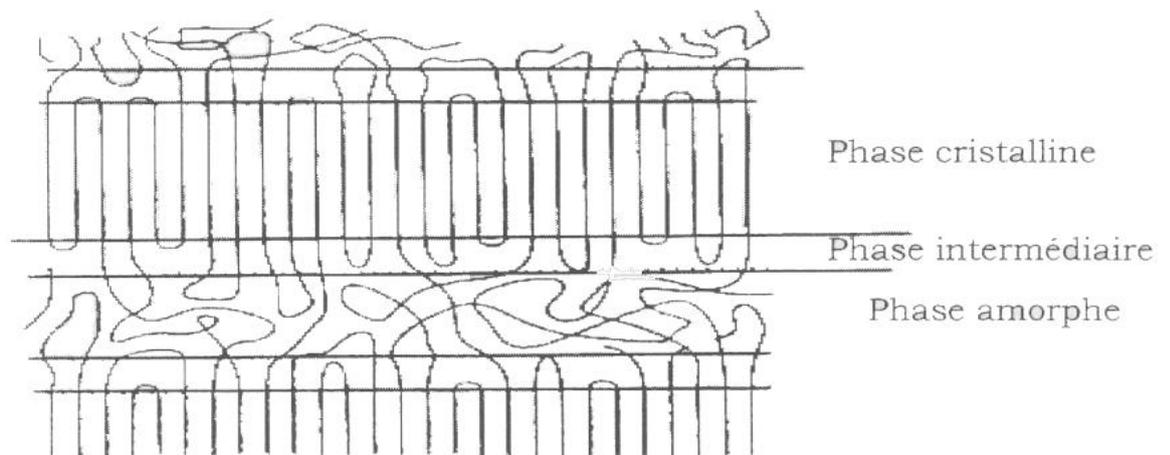


Figure I.6 : Morphologie du PE [16]

3.2. Paramètres influents

De nombreux paramètres tels la masse molaire, la mise en forme du matériau ou le traitement thermique ont une influence sur la microstructure.

L'augmentation de la masse molaire conduit à une diminution du taux de cristallinité pour une température de cristallisation isotherme donnée, mais à une augmentation de l'épaisseur des lamelles.[17, 18] Par exemple, dans la synthèse de PE de 3^{ème} génération, la création d'une distribution de chaînes comportant

Chapitre I: Polyéthylène haute densité (PEhd)

une forte proportion de faibles masses molaires, permet de conserver un taux de cristallinité élevé.[16] En revanche la structure cristalline ne varie pas avec la masse molaire.[18]

En outre, les conditions de mise en œuvre du matériau jouent un rôle important sur le taux de cristallinité dans la paroi de tubes de PE, et on retiendra les 4 paramètres suivant : la température moyenne de la matière en sortie de filière, la vitesse de tirage, la température de l'eau de refroidissement et la dépression de calibrage des conditions d'extrusion.[19]

La taille des sphérolites, la distribution des tailles et les changements morphologiques dans les sphérolites varient avec l'histoire thermique et les agents de nucléation.[20, 21] Au cours d'un procédé de mise en œuvre, les différentes conditions de refroidissement local peuvent conduire à différentes morphologies sur l'épaisseur de l'échantillon. Dans les zones de refroidissement rapide on obtient plutôt une microstructure à sphérolites de très petite taille, voire non sphérolitique, et à un faible taux de cristallinité. [22, 23] De la même manière, une trempe depuis l'état fondu diminue le taux de cristallinité.[24] En revanche pour les zones de refroidissement lent, la microstructure comprend des sphérolites plus grosses avec la présence de vides, le taux de cristallinité ayant un profil plus uniforme. Pour des PE haute densité préparés par cristallisation isotherme depuis le fondu, l'épaisseur lamellaire augmente avec la température de cristallisation isotherme.[25]

La région cristalline des polymères semi cristallin est caractérisée par de grandes résistances. Au dessus de la température de transition vitreuse T_g le module de la phase amorphe caoutchoutique est très faible par rapport à celui du cristal, c'est donc la phase amorphe et par conséquent le taux de cristallinité qui gouverne le module de Young du matériau. Ainsi, un polymère semi cristallin peut être vu comme un nano-composite constitué d'une matrice, la phase amorphe, et de renforts, les cristallites.

Chapitre I: Polyéthylène haute densité (PEhd)

Aussi l'influence des paramètres moléculaire tels que la masse moléculaire, la cristallinité, l'architecture de chaînes ...etc. sur le comportement mécanique du PEHD a été mise en évidence par de nombreux auteurs. Lorsque la masse moléculaire augmente, la contrainte au seuil diminue. La cristallinité a une influence sur le seuil de plasticité, en effet plus le matériau est cristallin plus la limite élastique est élevée, ce qui est cohérent avec l'augmentation de la masse moléculaire entraînant une diminution de la cristallinité. A l'inverse pour les grandes déformations, le durcissement augmente avec la masse moléculaire.

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales

1. INTRODUCTION

Pour mener à bien notre étude, nous avons eu recours à un certain nombre de techniques d'analyse, et mis en place un protocole de vieillissement pour étudier le matériau « le polyéthylène haute densité PEhd ».

- Le vieillissement thermique par l'exposition des échantillons à une température élevée dans une étuve avec aération.

Le but est d'étudier l'influence de la chaleur sur le comportement du matériau.

La première partie de ce chapitre présente la composition des matériaux étudiés.

La deuxième partie décrit quant à elle le programme de vieillissement, les différentes techniques d'analyse et le suivi de l'évolution des caractéristiques physiques et chimiques du PEhd.

2. MATERIAUX

Le matériau étudié est un polyéthylène haute densité «le polyéthylène haute densité PEhd de grade PE80 de diamètre 25×2PN10 », fabriqué dans un premier temps sous forme de granulés importés par l'entreprise Canal-Plast sise à Tlemcen (Algérie). Il a été ensuite extrudé afin de fabriquer des tubes de différents diamètres. Le matériau est de formulation industrielle de tube stabilisé. Ceci permet de donner à cette étude un aspect plus appliqué et concret. Il s'agit d'un thermoplastique semi-cristallin, comportant une phase amorphe et une phase cristalline et se présente sous forme d'un agrégat sphérolitique. Les températures de fusion et de transition vitreuse sont respectivement 118- 146 °C et de -120°C.

3. PROGRAMMES DE VIEILLISSEMENT

Vieillessement thermique

Pour réaliser un vieillissement thermique, nous avons utilisé une étuve de type MEMMERT (figure II.1). L'étuve est une enceinte chauffante fonctionnant, dans la majorité des cas, sous atmosphère contrôlée et permettant d'effectuer des traitements thermiques à température régulée. La température maximum est de l'ordre de 230°C. Elle est pourvue d'un système de ventilation afin de rendre la température la plus homogène possible.

Les échantillons sont maintenus pendant différentes durées (72h, 144h et 240 h) à différents températures (80°C, 100°C et 120°C). Le refroidissement des échantillons se fait à l'air libre.



Figure II.1 : Etuve de type MEMMERT

4. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

4.1. Machine d'essai de traction

Préparation des éprouvettes

Le choix de l'éprouvette dépend de l'épaisseur de la paroi du tube dans lequel elle est prélevée. Dans le cas des tubes d'épaisseur inférieure ou égale à 5 mm, ce qui est notre cas, les éprouvettes doivent être obtenues soit par découpage à l'emporte-pièce, soit par usinage. Les éprouvettes utilisées sont de forme et de dimensions indiquées à la figure II.2 et dans le tableau II.1

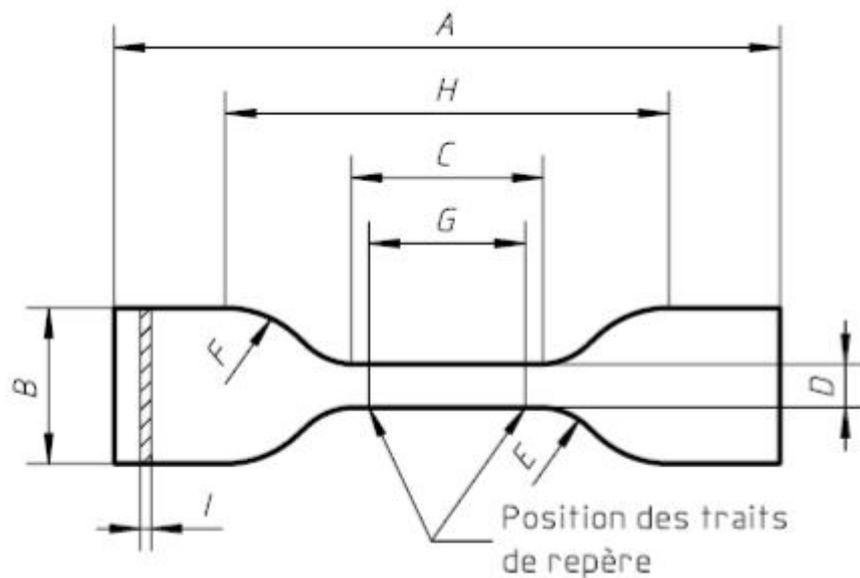


Figure II.2 : Exemple d'éprouvette utilisée pour traction uniaxiale

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales

Symbole	Description	Dimensions mm
A	Longueur totale minimale	115
B	Largeur aux extrémités	25 ± 1
C	Longueur de la partie calibrée	33 ± 2
D	Largeur de la partie calibrée	$6^{+0,4}_0$
E	Petit rayon de courbure	14 ± 1
F	Grand rayon de courbure	25 ± 2
G	Longueur entre repères	25 ± 1
H	Distance initiale entre les mors	80 ± 5
I	Épaisseur	Celle du tube

Tableau II.1 Dimensions des éprouvettes utilisées [26]

Des éprouvettes, de forme et de dimensions données, sont prélevées dans un tube en matière thermoplastique dans le sens longitudinal, par découpage ou par usinage. Les caractéristiques en traction sont mesurées à l'aide d'une machine d'essai Zwick /Roell Z050 (figure II.3).

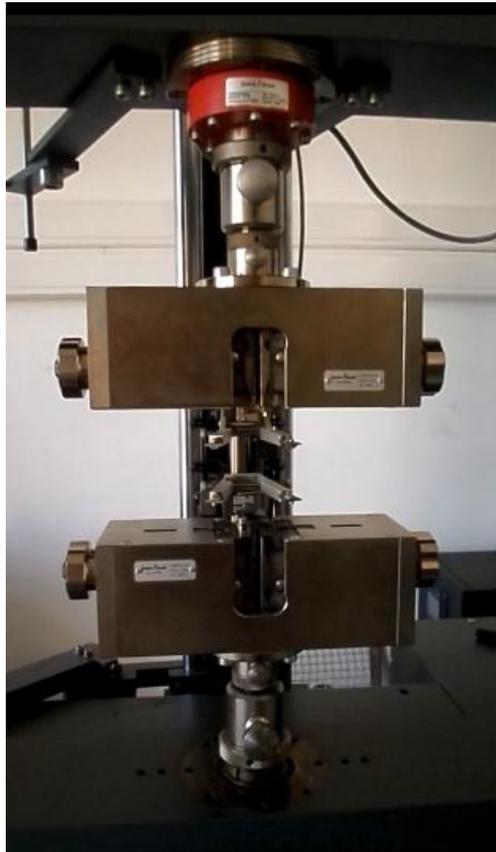


Figure II.3: Machine de traction universelle Zwick /Roell Z050

Les essais se font à la température ambiante (environ 23°C) et une vitesse de 100 mm/min. La courbe contrainte-déformation, jusqu'à la rupture de l'éprouvette, nous indique les différentes valeurs des propriétés mécaniques du matériau tels que le module de Young, la contrainte au seuil, la contrainte et l'allongement à la rupture.

4.2. Calorimétrie différentielle (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique d'analyse et de quantification des phénomènes thermiques. Son principe de fonctionnement consiste à mesurer la variation de la différence de flux de chaleur échangé entre un échantillon à analyser et une référence en faisant varier la température du four (figure II.4). Le principe de fonctionnement du

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales

calorimètre consiste à mesurer le flux de chaleur nécessaire au maintien du matériau à la même température que celle de l'échantillon de référence. L'enregistrement d'un signal proportionnel à la différence de flux de chaleur entre ces deux éléments permet de déterminer l'enthalpie de fusion.

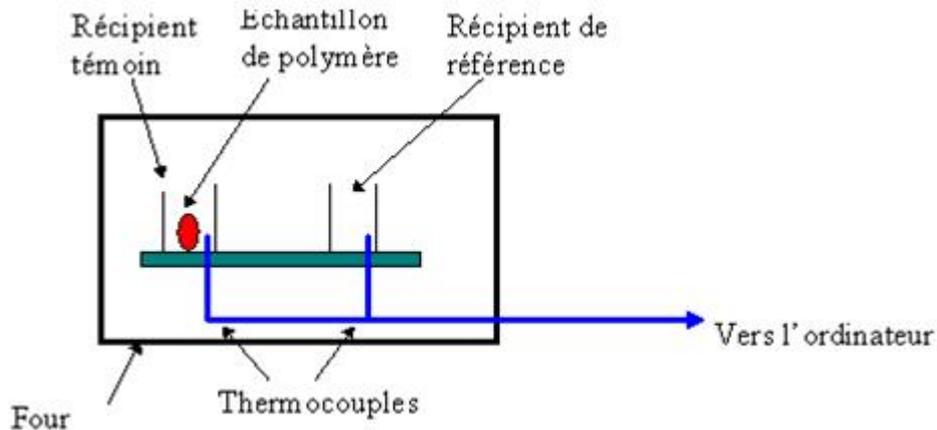


Figure II.4 : Principe de fonctionnement de la DSC [27]

Dans ce travail cette technique est utilisée pour la détermination de la stabilité thermique du polyéthylène (PE) destiné pour la fabrication des tubes et raccords pour la distribution d'eau ou du gaz ainsi que pour la mesure du temps d'induction à l'oxydation dans l'oxygène (TIO) à une température spécifiée.

L'oxydation est surveillée en mesurant la différence de flux de chaleur (ΔQ°) ou la différence de température (ΔT) entre la cellule contenant l'éprouvette et la cellule de référence d'un analyseur thermique par rapport au temps écoulé.

L'exploitation des résultats de mesures enthalpiques est réalisée à partir des thermogrammes représentant l'évolution du flux thermique en fonction de la température. Les changements de phase observés dans un thermogramme sont des processus endothermique ou exothermiques, c'est à dire qu'ils produisent respectivement une absorption ou un dégagement de chaleur. Dans le cas de polymères cristallins ou semi-cristallins le thermogramme montre trois transitions de phase : les transitions vitreuses, les cristallisations et les fusions.

Les polymères complètement amorphe ne monteront ni cristallisation ni fusion.

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales

Pour notre étude, l'analyse a été réalisée au moyen d'un calorimètre différentiel d'analyse (DSC 200 F3 NETZSCH), illustrée en figure II. 5, sous flux d'azote, à une vitesse de chauffage de 20°C/min. L'indium a été utilisé comme matière de référence. La masse des échantillons varie entre 10 et 15mg.



Figure II. 5: Image du calorimètre différentiel d'analyse (DSC200 F3 NETZSCH)

Cette technique permet de déterminer la chaleur de fusion ΔH_f endothermique (aire sous le pic dans la Figure II.6) et la température de fusion T_f (position du sommet du pic endothermique). La température de fusion permet d'estimer la taille des cristaux et la masse molaire du matériau. Ainsi, une température de fusion élevée implique généralement de gros cristaux issus d'une masse molaire élevée et d'un degré d'enchevêtrement faible. Le taux de cristallinité (χ_c) correspond au rapport entre l'enthalpie de fusion du polymère (ΔH_f) et celle de ce même polymère considéré comme 100 % cristallin

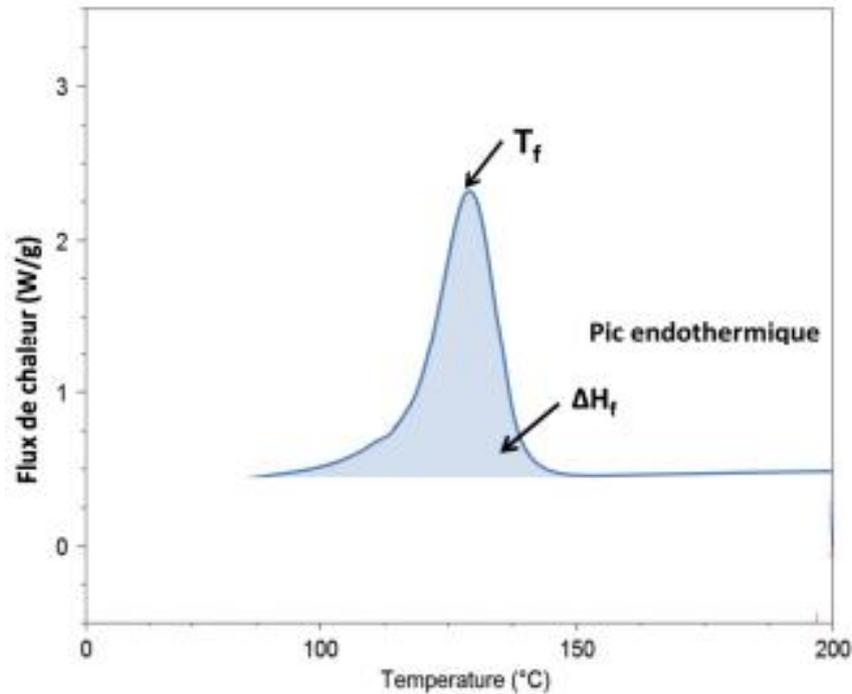


Figure II.6 : Détermination de T_f et ΔH_f par DSC pour le PE

La cristallinité du PEhd a été déterminée à partir de l'équation :

$$\chi_c = (\Delta H / \Delta H^\circ) \times 100\% \quad (\text{II. 1})$$

Avec ΔH l'enthalpie de fusion du PEhd et ΔH° est l'enthalpie de fusion du PEHD de cristallinité 100% ($\Delta H^\circ = 290\text{J/g}$) [28,29].

4.3. Analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier

Dispositif expérimental :

La spectroscopie infrarouge permet, à partir de la détection des modes de vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'analyser qualitativement et quantitativement les fonctions chimiques présentes au sein du polymère. La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau étudié. Cette technique est largement utilisée pour la caractérisation des polymères. Deux modes principaux permettent de réaliser des spectres infrarouges : en transmission (le faisceau

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales

traverse l'échantillon) et en réflexion totale atténuée (ATR) (le faisceau traverse un cristal avant d'être réfléchi par l'échantillon).

La plupart des spectromètres actuels opérant dans l'IR détectent et analysent le signal de l'échantillon à l'aide de la transformée de Fourier. A la sortie de l'échantillon, un interféromètre de Michelson transforme le rayonnement en une série de signaux dont les longueurs d'ondes et les intensités sont différentes. Le signal total est détecté et traité mathématiquement (transformée de Fourier) par un ordinateur relié au spectromètre. Les spectres fournis dans notre étude proviennent d'un FTIR modèle Cary 650 où la technique en ATR a été appliquée pour les tubes industriels du fait de leur opacité (figure II.7).



Figure II.7: Image du Spectrophotomètre Infrarouge Cary 650

Tous les spectres, enregistrés en absorbance, ont été obtenus dans un domaine de nombre d'onde s'étendant de 4000 à 400 cm^{-1} , avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} et en moyennant 3 essais.

1. COMPORTEMENT MECANIQUE DU PHED

1.1. Essais mécaniques en traction uniaxiale

Les essais mécaniques nous ont conduits dans un premier temps à nous intéresser aux courbes contrainte-déformation.

1.2. Comportement mécanique du PE80 à l'état vierge

La figure III.1 donne un exemple de la courbe contrainte-déformation nominale du PEhd vierge où l'on peut distinguer plusieurs domaines de comportement mécanique avec l'évolution du profil de l'éprouvette étirée à vitesse d'allongement constante.

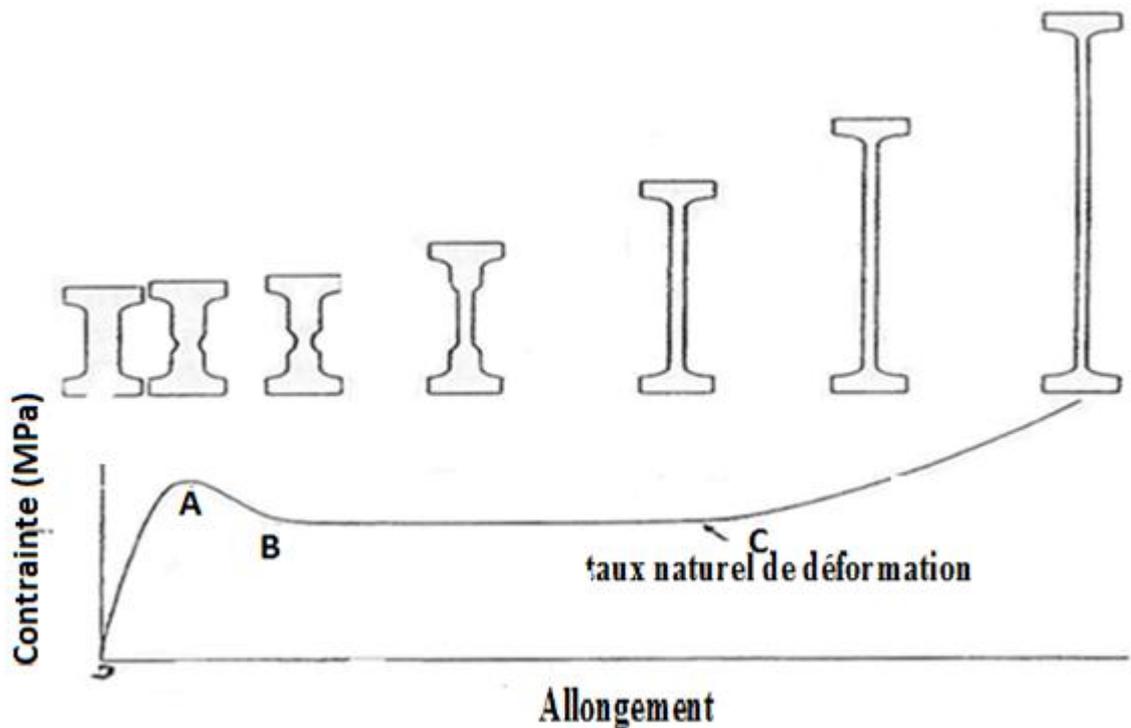


Figure III.1: Identification des différents régimes de comportement mécanique sur la courbe contrainte-déformation

Domaine élastique et viscoélastique (zone 0-A)

De 0 à A il s'agit de la déformation élastique réversible du matériau, due à la phase amorphe, du fait que le module de cette phase est beaucoup plus faible que celui de la phase cristalline.[30] La linéarité de La courbe à l'état initiale

caractérise un domaine parfaitement élastique, suivi d'une certaine non-linéarité juste avant le point A c'est-à-dire dans un régime où la déformation reste complètement réversible mais dans le temps correspondant au domaine viscoélastique. A ce stade, la déformation du polymère ne peut se produire que par étirement des liaisons atomiques. Le matériau reprend instantanément sa forme initiale après la suppression de la charge, pas de déformation résiduelle.

Domaine plastique (zone A-C)

Au point A débute la striction qui correspond à une déformation hétérogène du matériau qui s'amorce sur un défaut au niveau de l'éprouvette (des défauts structuraux tels que des dislocations, des structures en bloc, les frontières intercrystallines dans le cristal...etc. Le point A est appelé seuil de plasticité correspondant à la force maximale et représente la limite entre le domaine élastique et plastique.

- De A à B la striction se forme jusqu'à stabilisation.
- De B à C la striction se propage le long de l'échantillon jusqu'au taux naturel de déformation.
- Au-delà de C, la déformation redevient homogène grâce à un durcissement structural lié à l'orientation des chaînes macromoléculaires dans le sens de l'étirage et l'augmentation de la fraction fibrillaire du matériau [31].

La dernière phase de durcissement représente les chaînes en extension (plus ou moins enchevêtrées) opposant une résistance à la sollicitation. La résistance du réseau s'accroît avec l'augmentation de déformation, provoquant des contraintes de plus en plus élevées. Il s'ensuit finalement la rupture du matériau.

1.3. Comportement mécanique du PE80 vieilli à 80,100 et 120°C

La Figure III.2 représente les courbes contrainte-déformation obtenues pour différents temps de vieillissement (3jours, 6jours et 10 jours) à 80°C. Nous constatons une augmentation importante de la contrainte au seuil d'écoulement

(seuil de plasticité) pour 72h de vieillissement voir 144h. On remarque aussi que le plateau plastique disparaît pour le vieillissement de 240h.

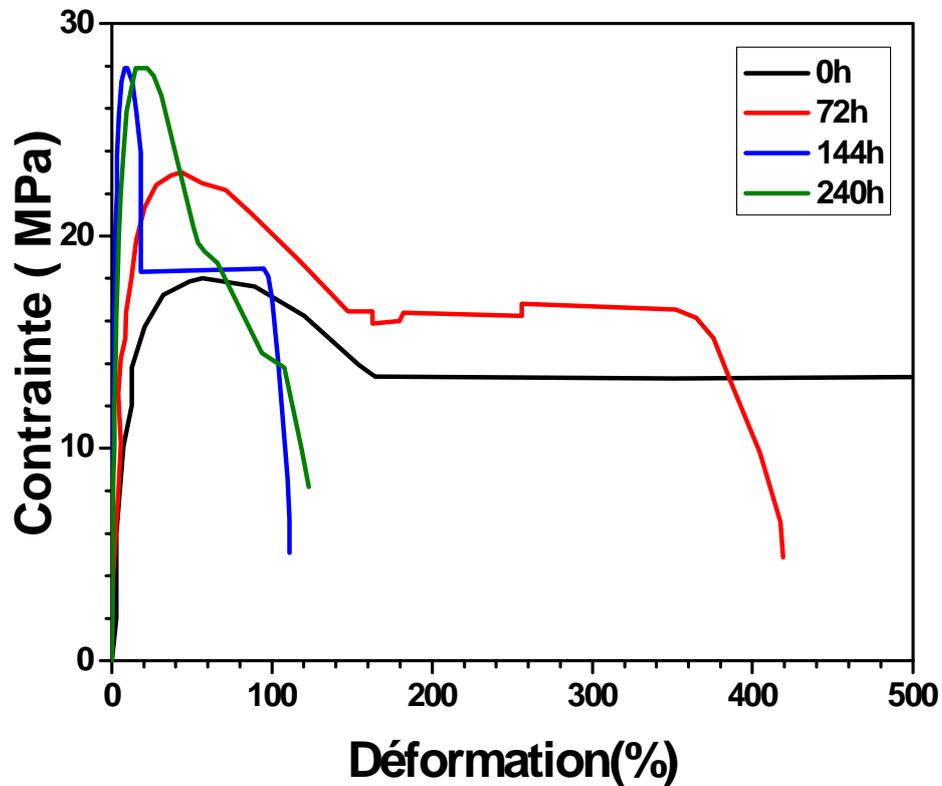


Figure III.2 : Courbe contrainte déformation pour des échantillons PEhd vieillis à 80°C

Généralement le vieillissement thermique s'accompagne de coupures de chaînes qui sont responsables de la diminution de la masse molaire, le plateau plastique disparaît presque complètement au dessus d'une masse critique et le matériau devient fragile [32].

De la même manière on remarque une diminution du plateau plastique et de l'allongement à la rupture, et une augmentation de la contrainte au seuil avec la durée de vieillissement dans le cas de vieillissement à 100 et 120°C, comme le montre la figure III.3.

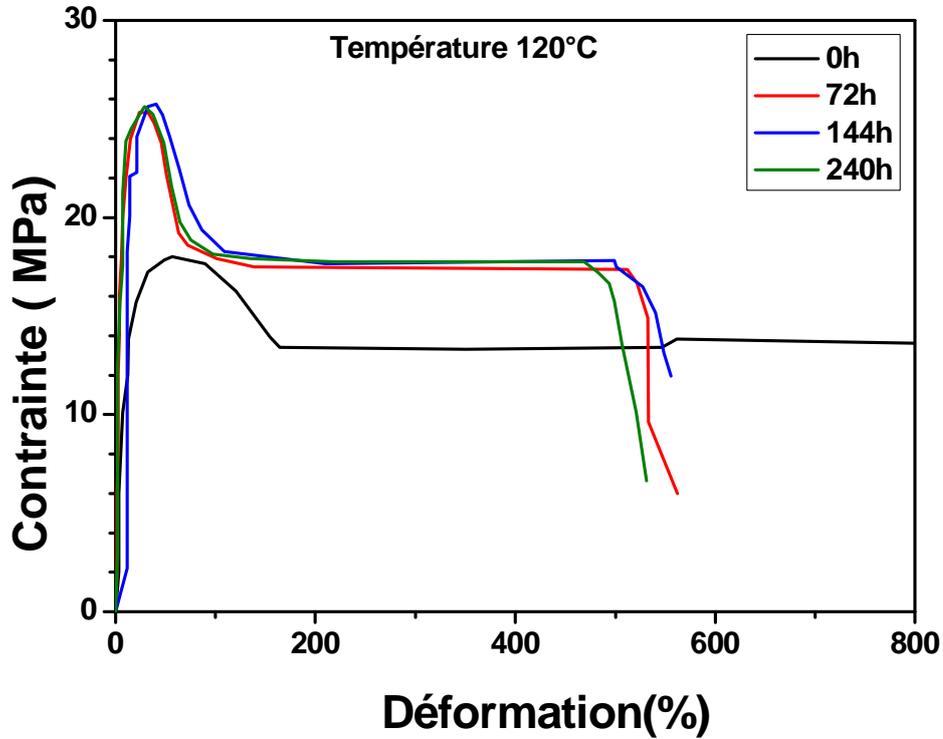
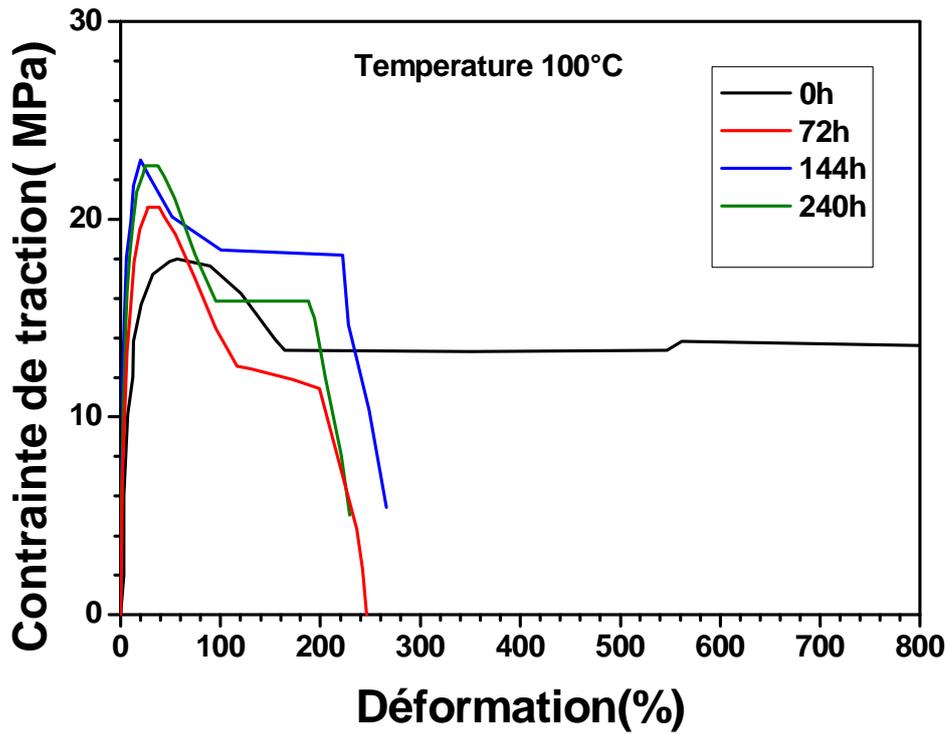


Figure III.3 : Courbe contrainte déformation pour des échantillons PEhd vieillis à 100 et 120°C

La figures III.4 récapitulent l'évolution de la contrainte au seuil d'écoulement. Elle montre une augmentation de la contrainte au seuil pour les trois températures de vieillissement ce qui prouve aussi une augmentation du module de Young et par conséquent de la rigidité des matériaux.

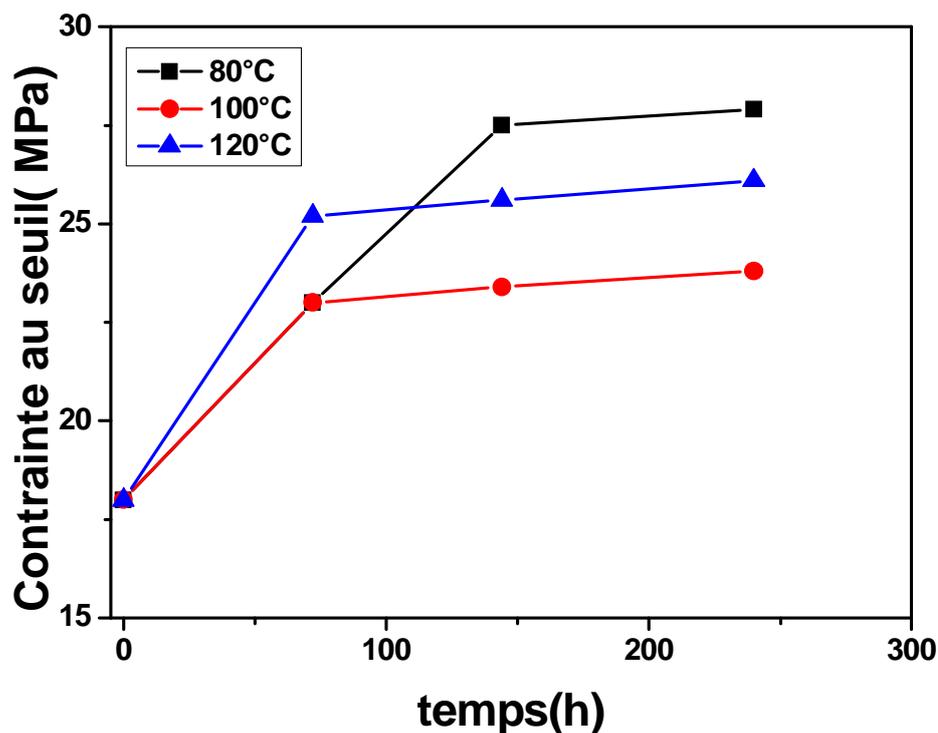


Figure III.4: Evolution de la contrainte au seuil d'écoulement du PEhd pendant son vieillissement thermique

La contrainte et l'allongement à la rupture, obtenues à différents temps d'exposition aux températures 80°C, 100°C et 120°C sont illustrés sur la figure I.5. On observe une légère augmentation de la contrainte à la rupture pour les températures 80°C et 100°C et une augmentation brusque pour la température 120°C.

Une chute importante de l'allongement à la rupture est observée au cours du vieillissement pour les températures 80, 100 et 120°C qui peut être traduite par une perte de ductilité du matériau.[33] Cette diminution est directement liée au phénomène d'oxydation qui s'accompagne de coupures de chaînes.

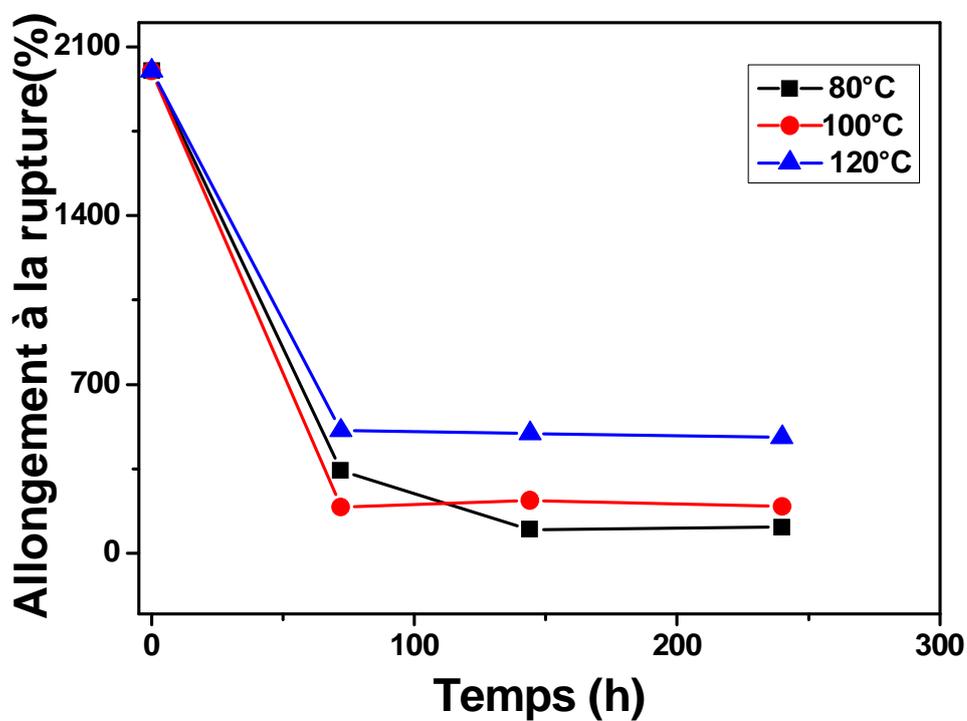
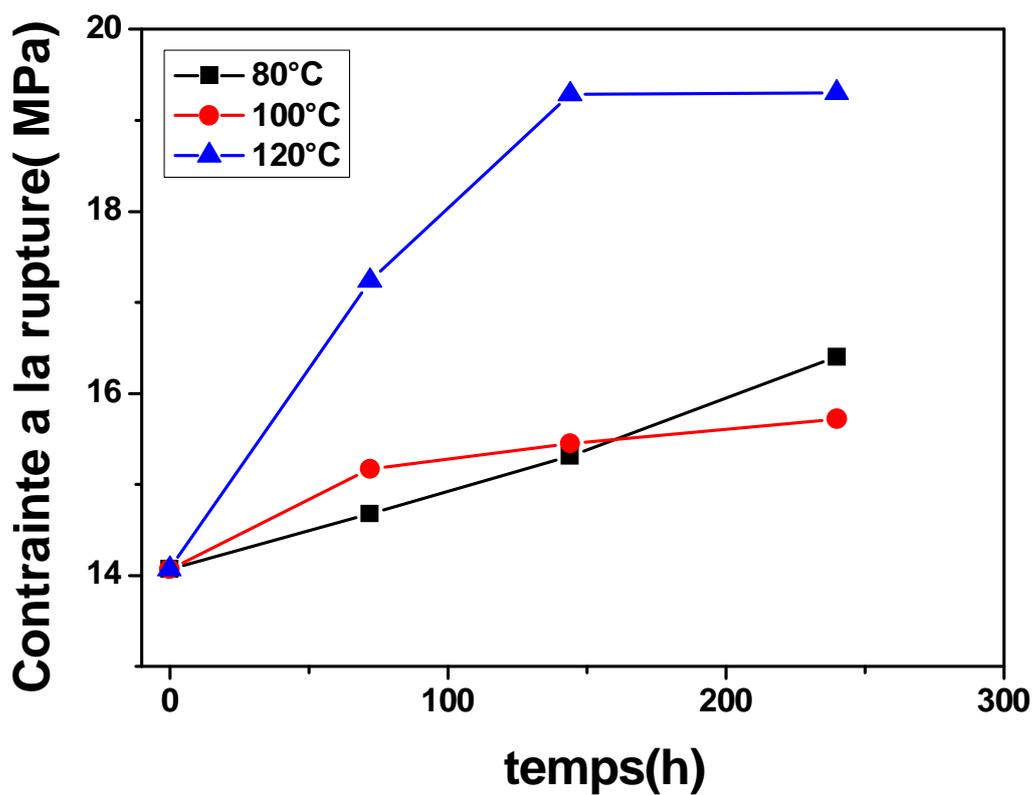


Figure III.5 : Evolution de la contrainte et l'allongement à la rupture du PEhd pendant son vieillissement thermique

2. LA CRISTALLINITE

Pour étudier quantitativement la cristallinité des échantillons, des analyses par DSC et FTIR ont été effectuées. En effet, le vieillissement thermique accéléré auquel on soumet l'échantillon peut entraîner des modifications de la cristallinité, ce qui pourrait se traduire par une perte au niveau des propriétés mécaniques. Il est donc bien important de suivre l'évolution de celle-ci avec le vieillissement.

2.1 Taux de cristallinité par DSC

Le taux de cristallinité (χ_c) du PEhd vierge, calculé d'après la relation (II.1) et selon la figure III.6, est estimé à 53.5 %. La température de fusion, donnée par le pic de fusion est de 155.08°C.

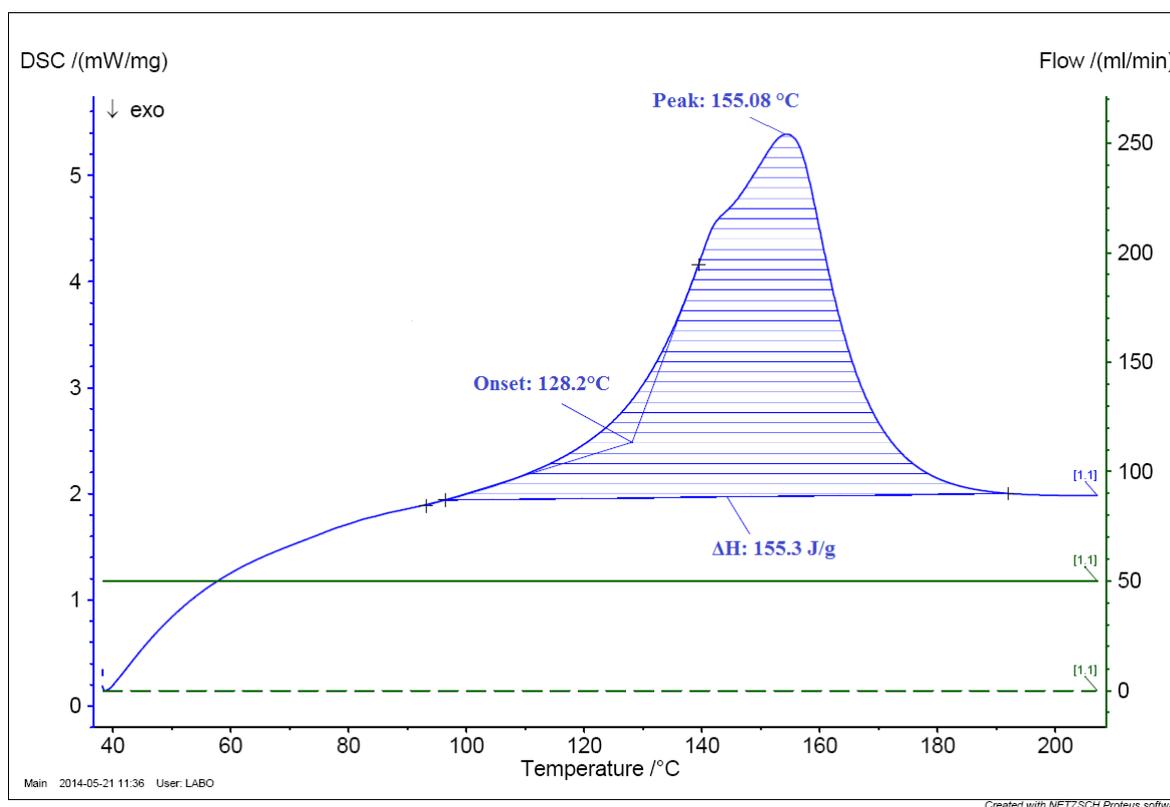


Figure III.6 Thermogramme DSC pour l'échantillon vierge

La figure III.7 montre les thermogrammes des échantillons vieillis à 80°C à différent temps. On remarque un décalage du pic de fusion vers la droite montrant ainsi une augmentation de la température de fusion.

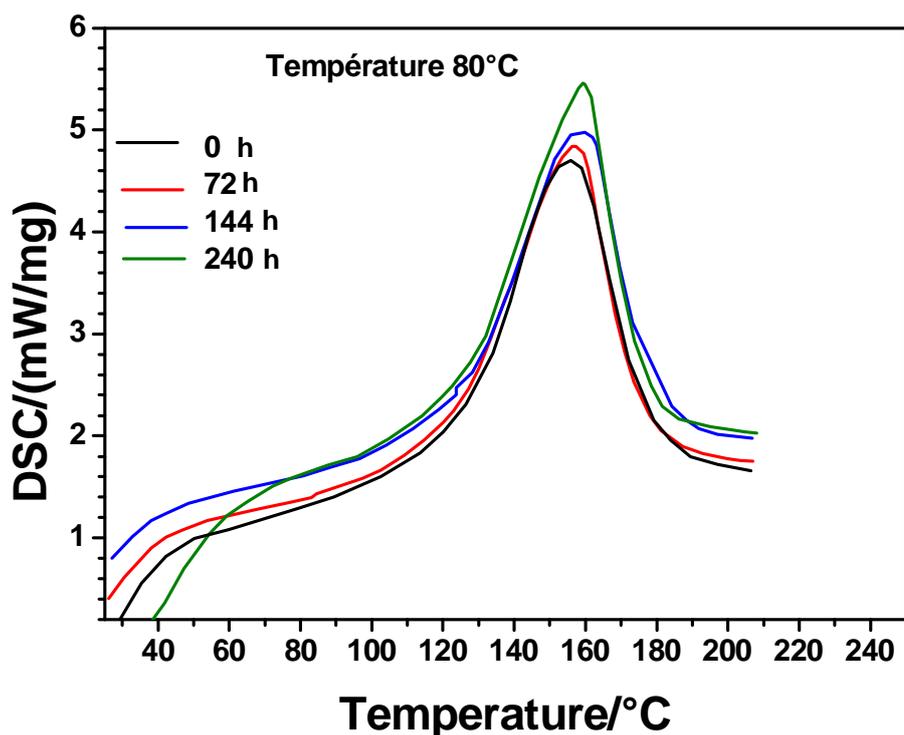


Figure III.7 : Evolution des thermogrammes DSC avec la durée d'exposition du PEhd vieillis à 80°C

De la même manière les thermogrammes des PHED vieillis à 100 et 120°C sont montrés sur la figure III.8.

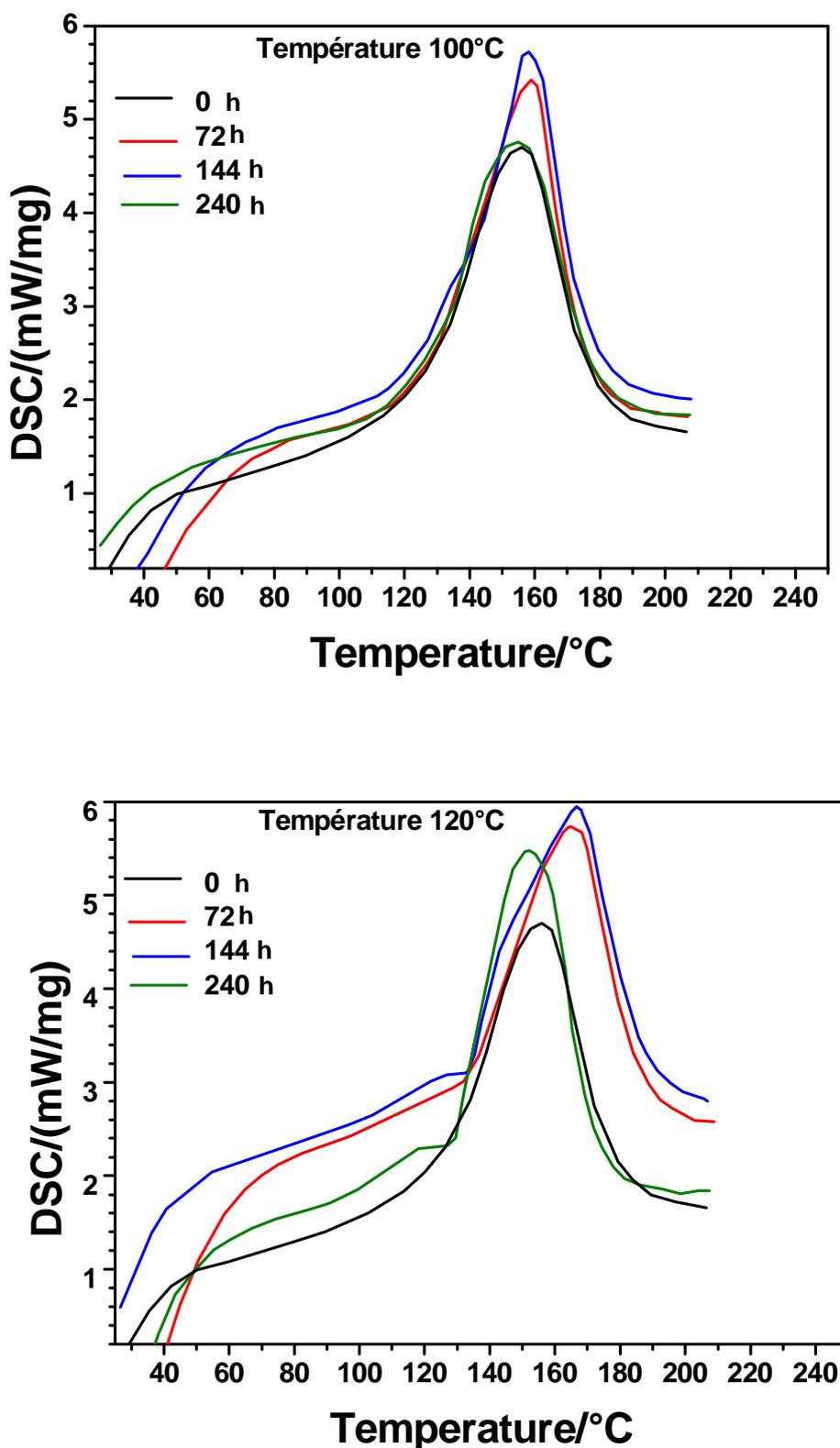


Figure III.8 : Evolution des thermogrammes DSC avec la durée d'exposition de PEhd vieillis à 100 et 120°C

Chapitre III: Effet de vieillissement thermique sur le PEhd

La forme du pic de fusion dépend directement de temps de maintien en température. Le tableau III.1 donne les températures de fusions des systèmes étudiés. Pour l'échantillon vierge; nous constatons que la température de fusion est de l'ordre de 155.08°C. On remarque une augmentation de la température de fusion, pour le vieillissement 80 et 100°C d'environ 4°C et pour 120°C, de 8°C.

		Eprouvette			
		Température	vierge	vieilli 72h	vieilli 144h
Température de fusion DSC (°C)	80°C	155.08	157.1	159.7	159.2
	100°C		158.8	157.1	154.6
	120°C		164.8	166.7	152.1

Tableau III.1 : Température de fusion pour les différents échantillons

La figure III.9 regroupe les taux de cristallinité pour différents temps de vieillissement à différentes températures. L'évolution du taux de cristallinité pour les vieillissements à 80 et 100°C sont environ du même ordre de grandeur tandis que celui à 120°C montre une augmentation nettement supérieure.

Une augmentation brusque (environ 7%) du taux de cristallinité est observée pour un vieillissement thermique de 3 jours à 80 et 100°C, suivie d'une pente douce jusqu'à 10 jours. Dans le cas du vieillissement thermique à 120°C, une augmentation plus rapide du taux de cristallinité est observée à 3 jours de vieillissement, suivie d'une légère augmentation pour 6 et 10 jours montrant un début de plateau.

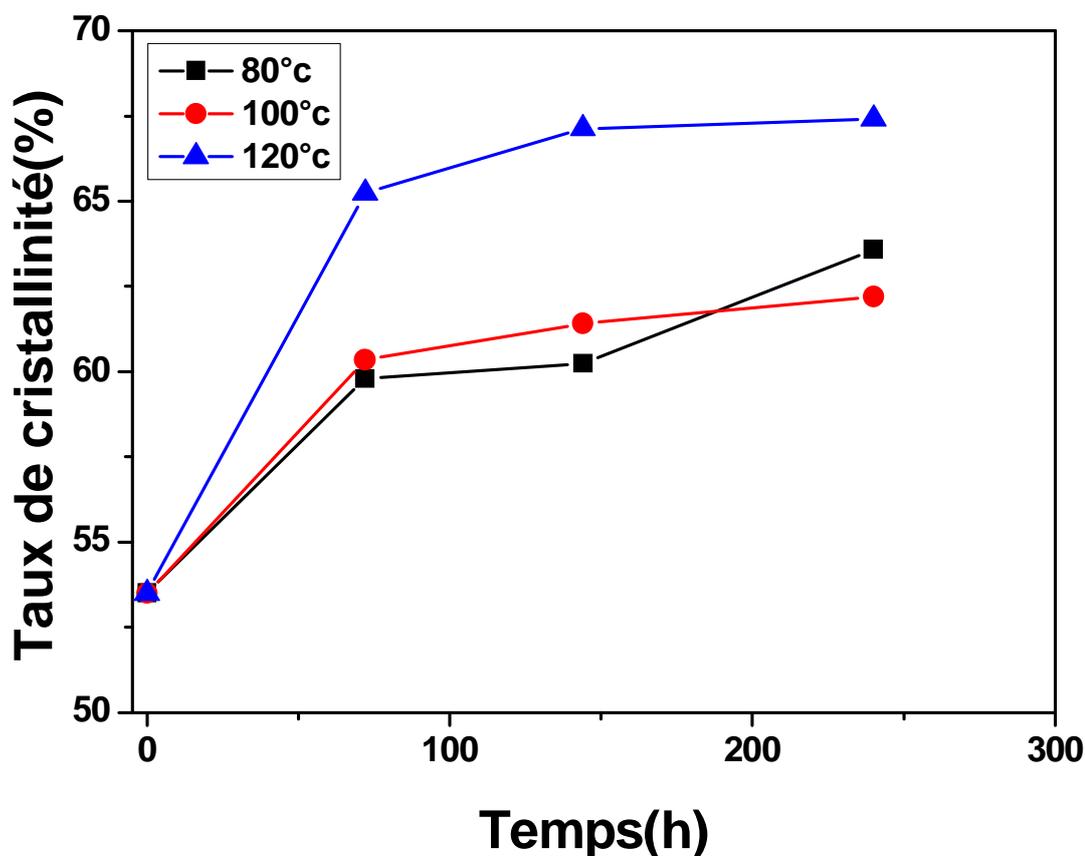


Figure III.9: Variations du taux de cristallinité avec la durée d'exposition du PE80 vieillis à 80, 100 et 120°C

Une corrélation entre la cristallinité et la rupture du matériau peut être établie. Ainsi, une augmentation du taux de cristallinité du PEhd est bien observée avec le temps de vieillissement. Cette augmentation serait principalement responsable de celle de la contrainte à la rupture comme semble le suggérer la figure III.10. En effet, à partir du taux de déformation naturel, commence le durcissement où les chaînes moléculaires s'allongent suivant la direction de la sollicitation pour donner une forte cristallisation qui est en relation étroite avec la contrainte à la rupture.

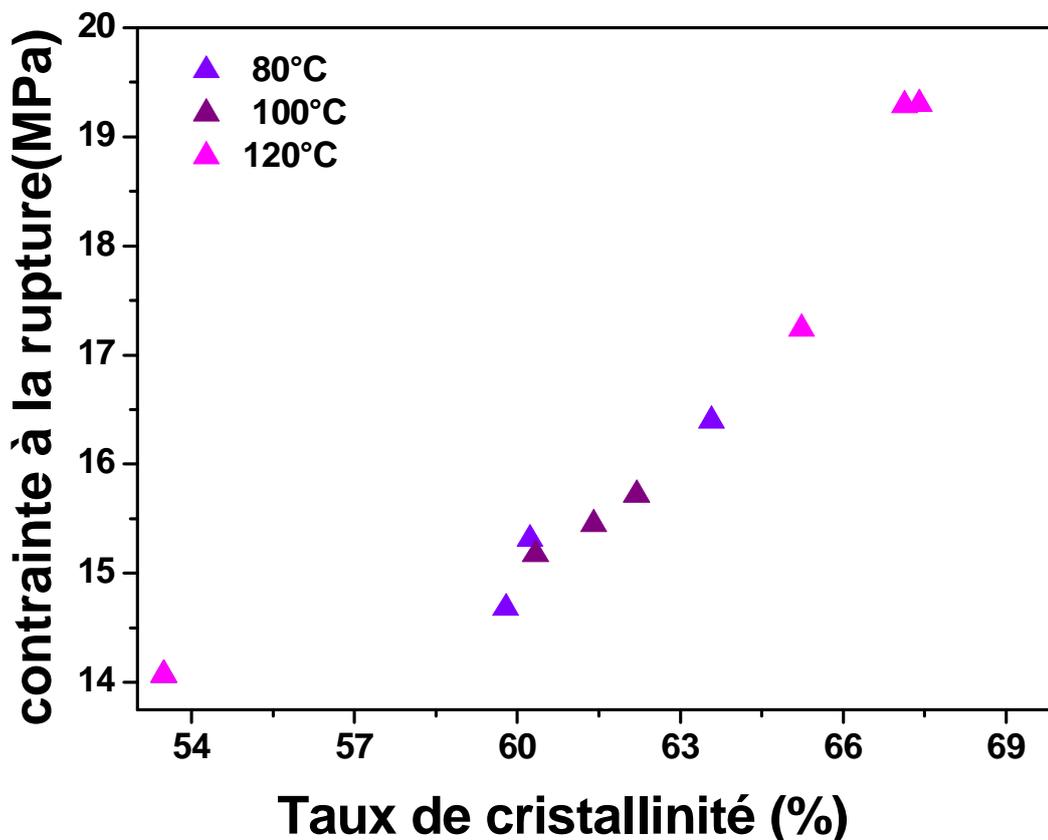


Figure III.10 : Contrainte à la rupture en fonction du taux de cristallinité pour le PE80 vieilli à 80,100 et 120°C

2.2 Temps d'induction à l'oxydation (TIO)

Les pertes physiques et chimiques en antioxydants sont étudiées par la mesure du Temps d'Induction à l'Oxydation (TIO) à 250°C. Le temps d'induction à l'oxydation (TIO) correspond au temps nécessaire pour amorcer l'oxydation du polymère sous oxygène pur dans des conditions isothermes sévères. Lors d'un essai de TIO, un échantillon polymère de 10 à 15 mg est placé dans des capsules ouvertes en aluminium, il est chauffé sous azote (débit de 50 mL.min⁻¹) de 50 à 250 °C puis il est maintenu pendant environ 5 minutes à 250 °C. Ensuite, une fois la température équilibrée, l'azote est remplacé par l'oxygène pur (même débit) et la variation du flux de chaleur au cours du temps est enregistrée par un ordinateur. Ces mesures, répétées deux à trois fois pour estimer la dispersion des résultats, ont été effectuées à l'aide d'un calorimètre différentiel à balayage

de type (DSC 200 F3) NETZSCH. Le TIO correspond à « l'onset » temps nécessaire à l'apparition du pic d'oxydation du polymère. La Figure III.11 résume la méthodologie de cette caractérisation et indique comment la valeur du TIO est déterminée à partir du thermogramme obtenu.

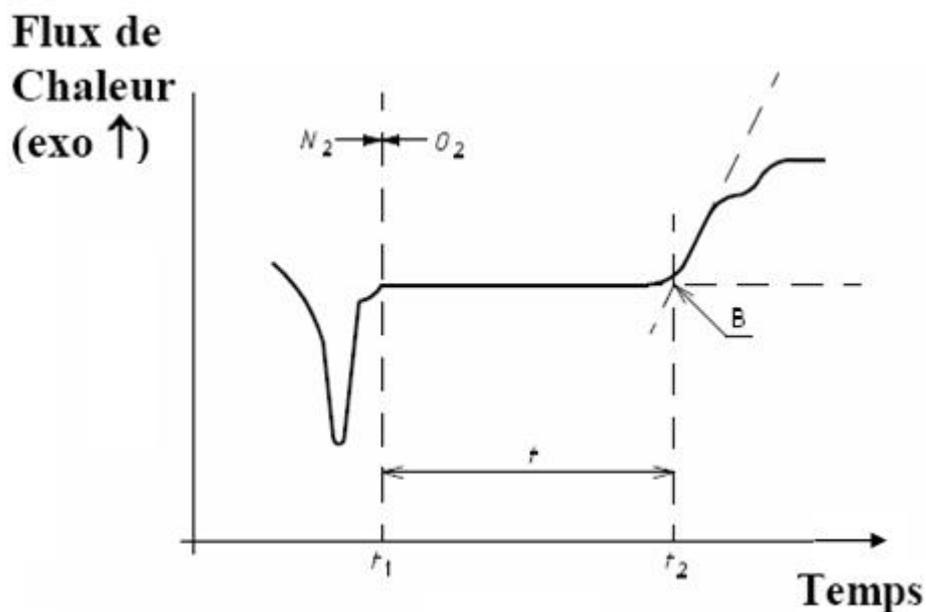


Figure III.11: Méthode de détermination du Temps d'Induction à l'Oxydation [34]

Le temps d'induction à l'oxydation, t , de chaque éprouvette est le temps qui s'écoule entre l'alimentation en oxygène, t_1 , et le temps, t_2 , correspondant à l'intersection du prolongement de la ligne de base et du prolongement de la tangente, tracée sur l'exotherme, au point où la courbe présente une pente maximale, comme en B dans la figure III.11. La figure III.12 montre une mesure de TIO pour un échantillon PEhd vierge de valeur 71.7 min.

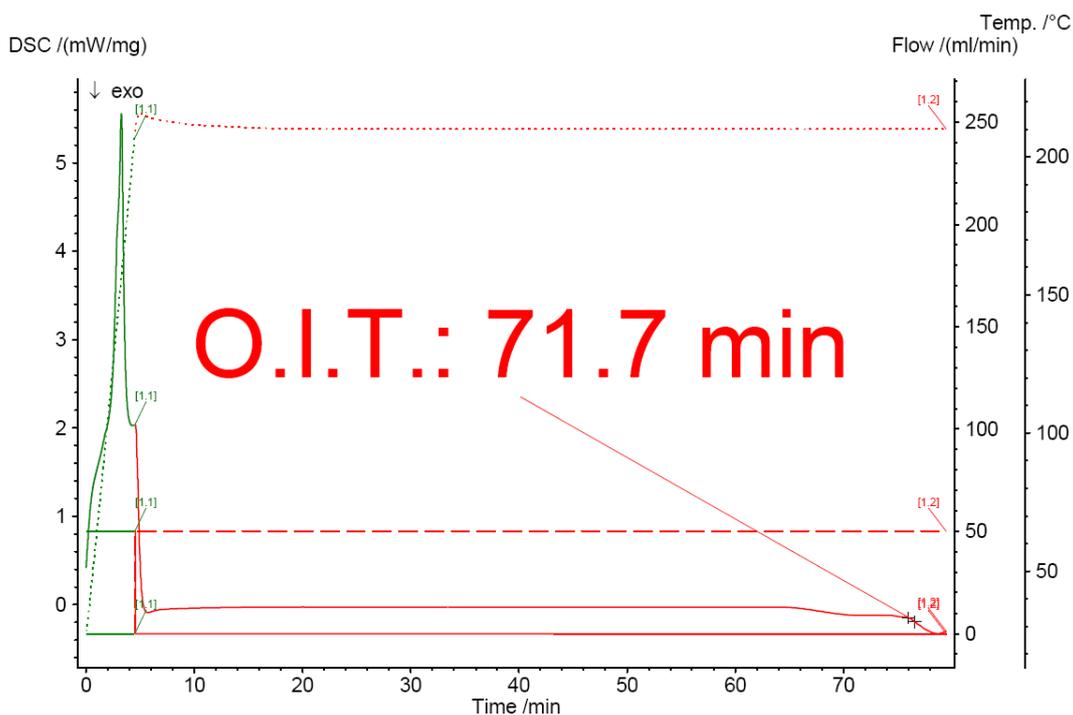


Figure III.12 : Méthode de détermination du Temps d'Induction à l'Oxydation pour un échantillon vierge

Le tableau III.2 récapitule les TIO des matériaux PE80 à différents temps de vieillissement et à différentes températures.

		Temps		
		3jours	6jours	10jours
TIO (min)	Température			
	80°C	50.5	68.4	73.6
	100°C	74.5	74	69.3
120°C	73.5	73.5	40.8	

Tableau III.2 Variation du Temps d'Induction à l'Oxydation avec la durée d'exposition du PE80 vieillis à 80,100 et 120°C

3. SUIVI DU VIEILLISSEMENT THERMIQUE DU PE80 PAR FTIR.

Le polyéthylène haute densité a été largement étudié durant les dernières décennies et constitue donc un matériau modèle. Dans le but d'identifier les additifs qui peuvent être présents dans le polymère, la spectroscopie infrarouge a

été utilisée. L'objectif de nos travaux étant le suivi de la dégradation de certaines propriétés au cours du temps et la température. Il s'agit principalement de :

- Réaliser la caractérisation initiale du matériau non vieilli en vérifiant la nature du matériau.

-Suivre le vieillissement thermique du PE.

3.1 Caractérisation initiale :

Avant le vieillissement, la composition chimique de PEhd stabilisé industriellement a été vérifiée par spectrométrie infrarouge (IR) en mode ATR (figure III 13). Cette technique permet d'identifier les fonctions chimiques présentes au sein du matériau.

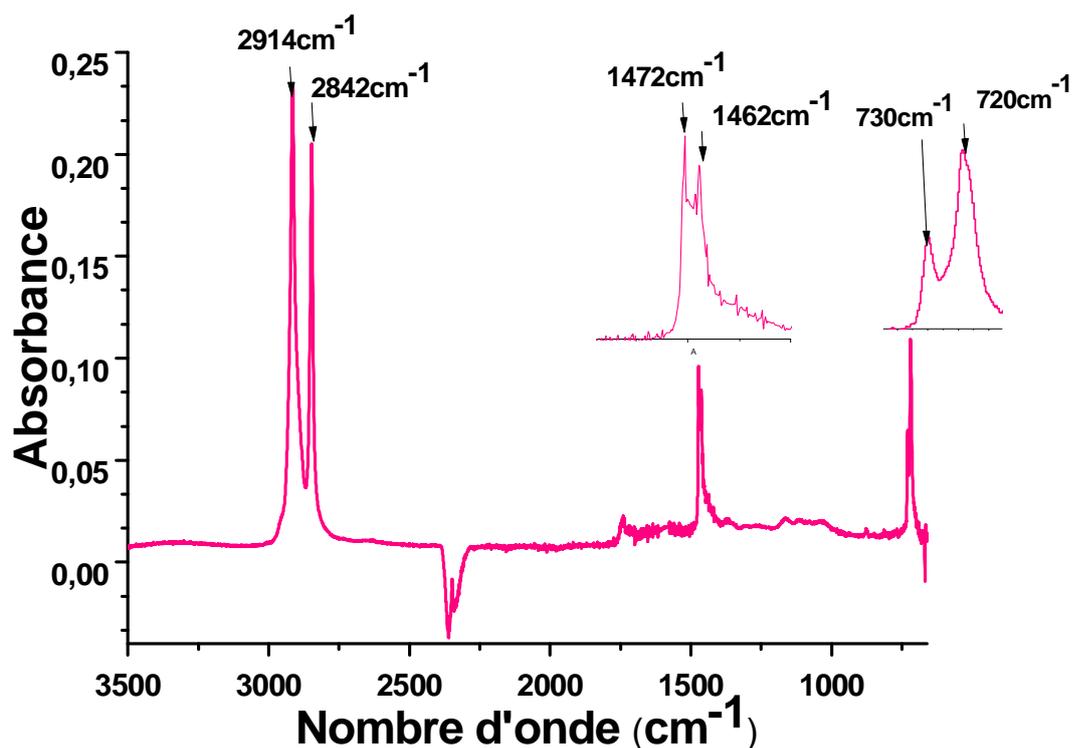


Figure III.13 : Spectre infrarouge d'un échantillon PEhd vierge

Chapitre III: Effet de vieillissement thermique sur le PEhd

Les principales vibrations obtenues sur le spectre sont regroupées dans le Tableau III.3 :

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Type de vibration
2914	$\nu(as)C-H$
2842	$\nu(s)C-H$
1472	$\delta C-H$ (phase cristalline)
1460	$\delta C-H$ (phase amorphe)
730	$\gamma C-H$ (phase cristalline)
720	$\gamma C-H$ (phase amorphe)

Tableau III. 3 : Principales vibrations du PEhd

3.2. Taux de cristallinité par FTIR

Le taux de cristallinité du matériau conditionne entre autres les propriétés mécaniques, il est donc primordial de connaître sa valeur.

Les spectres obtenus en IRTF constituent une alternative à la méthode de mesure du taux de cristallinité par DSC et DRX. La technique d'acquisition choisie pour l'étude de nos échantillons est l'ATR (réflexion totale atténuée), celle-ci a la particularité de donner une réponse surfacique (quelques micromètres d'épaisseur [35]). A partir de deux doublets observés à 1474-1464 et 730-720 cm⁻¹ (figure III-14), correspondant à la partie cristalline (1474 et 730 cm⁻¹) et à la partie amorphe (1464 et 720 cm⁻¹)[36], il est possible de réaliser deux mesures du taux de cristallinité selon la formule suivante [37] :

$$X_{cr} = 100 - \left(\frac{\left(\frac{1 - \frac{I_a}{I_b}}{1.233} \right)}{1 + \frac{I_a}{I_b}} \times 100 \right) \quad (III.1)$$

où I_a et I_b peuvent être déterminées soit à partir des bandes à 1474-1464 cm^{-1} , soit à partir des bandes à 730 -720 cm^{-1} respectivement comme le montre tableau III.4, et représentent l'aire sous les pics. La constante 1,233 correspond à la relation des intensités de ces bandes pour un polyéthylène totalement cristallin. Ceci est directement corrélable avec le fait que certains auteurs aient démontré que l'utilisation des bandes à 1464 et 1474 cm^{-1} mène à des résultats non fiables en raison de l'asymétrie de ces dernières [38, 39].

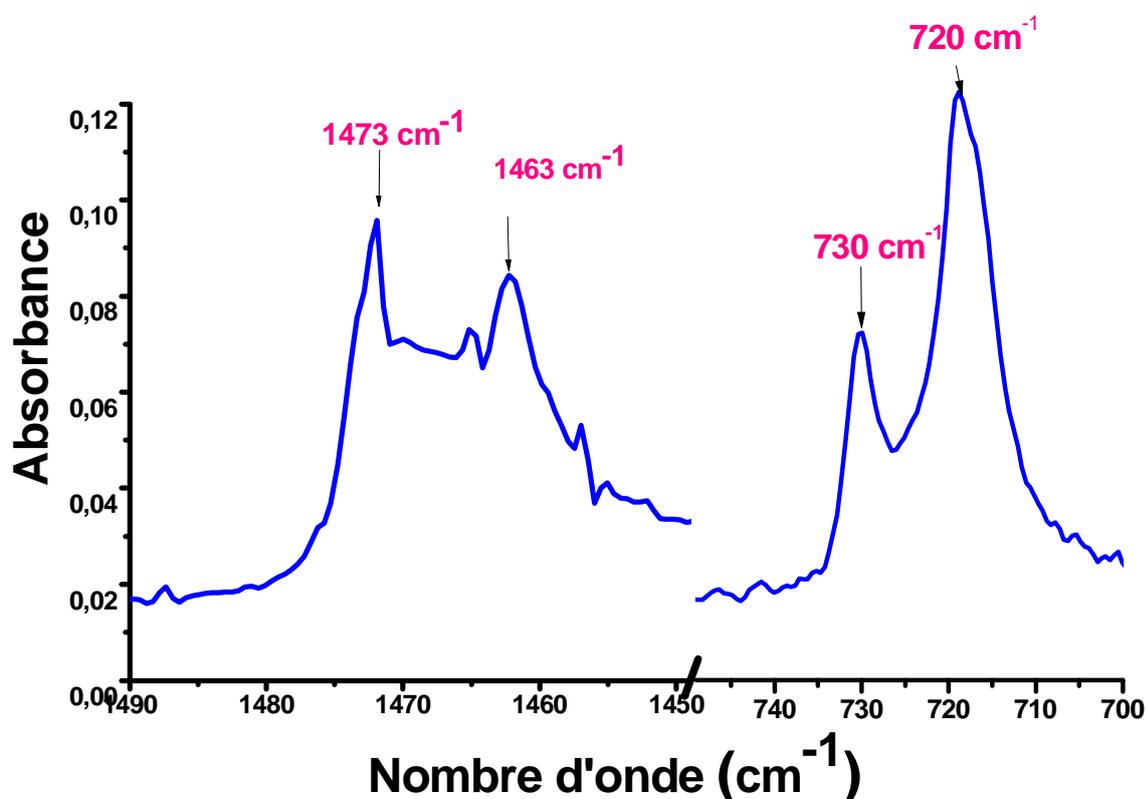


Figure III.14 : Spectre Infrarouge présent les bandes utilisées pour le calcul de taux de cristallinité

Nombre d'onde (cm^{-1})	Groupement fonctionnel	Type de vibration
1474	-CH ₂ - C-H	bending cristallin
1464	-CH ₂ - C-H	bending amorphe
730	-CH ₂ - C-H	rocking cristallin
720	-CH ₂ - C-H	rocking amorphe

Tableau III.4 : Vibrations observées en spectroscopie infrarouge permettant de calculer le taux de cristallinité [37, 40]

Le taux de cristallinité des échantillons vieillis par FTIR montre une augmentation en fonction du temps de vieillissement (figure III.15). On remarque que pour la température 120°C le taux de cristallinité augmente rapidement et présente un début de plateau vers 6 jours de vieillissement de la même manière que celui trouvé par la DSC.

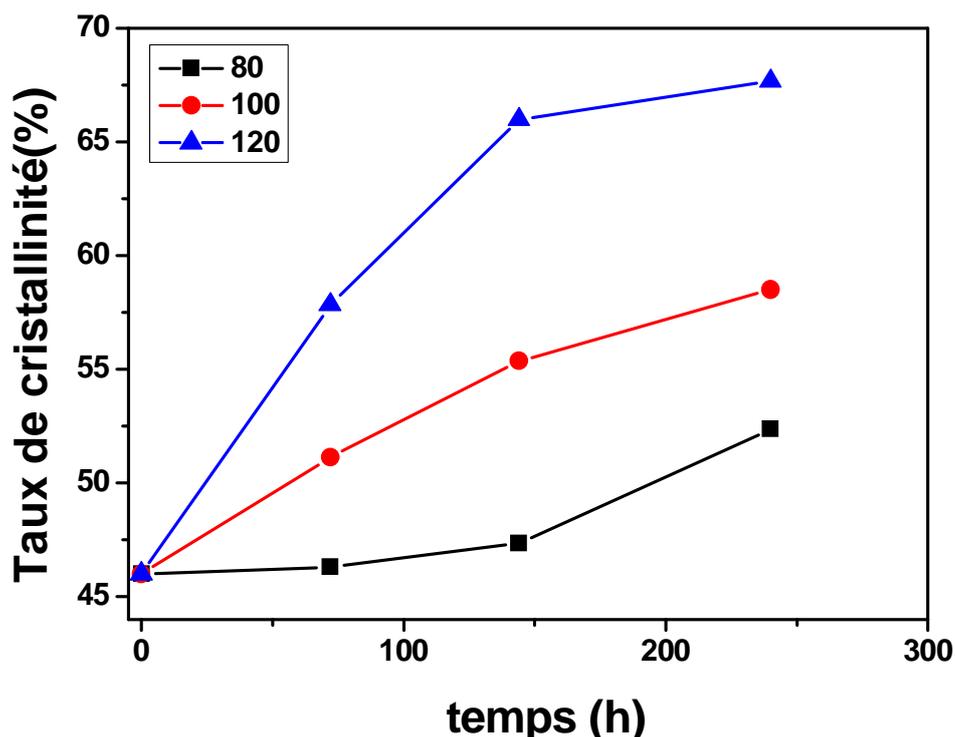


Figure III.15: Variations du taux de cristallinité avec la durée d'exposition du PE80 vieillis à 80, 100 et 120°C

3.3. Bilan des taux de cristallinité Les deux méthodes de mesure du taux de cristallinité, par DSC et FTIR, donnent des résultats semblables, regroupés dans le tableau III.5. La mesure par DSC de l'échantillon vierge montre des valeurs du taux de cristallinité plus élevées. L'augmentation est plus rapide dans le cas de la DSC.

	Eprouvette Température	vierge	vieilli 72h	vieilli 144h	vieilli 240h
Taux de cristallinité DSC (%)	80°C	52	59.79	60.24	63.58
	100°C		60.34	61.41	62.2
	120°C		65.24	67.13	67.41
Taux de cristallinité FTIR (%)	80°C	46	46.3	47.35	52.36
	100°C		51.123	55.36	58.5
	120°C		57.84	65.98	67.67

Tableau III.5 : Taux de cristallinité pour les différents échantillons obtenus par DSC et FTIR

3.4. Présence des produits de dégradation dans les échantillons vieillis

L'exposition du PEhd à un vieillissement thermique entraîne des modifications du spectre IR dans la région attribuée aux hydroxyles formés des acides et des alcools (3700 –3200 cm⁻¹) et aux carbonyles formés de différents produits: ester, acide carboxylique, aldéhyde et cétone (1830 – 1600 cm⁻¹) (figure III.16). L'absorbance des hydroxyles résulterait de la contribution de plusieurs espèces telles que les hydroperoxydes et les alcools, tandis que l'absorbance des carbonyles correspondrait au chevauchement de plusieurs bandes attribuées aux lactones, aldéhydes, acides, cétones saturées et insaturées [41] [42] [43].

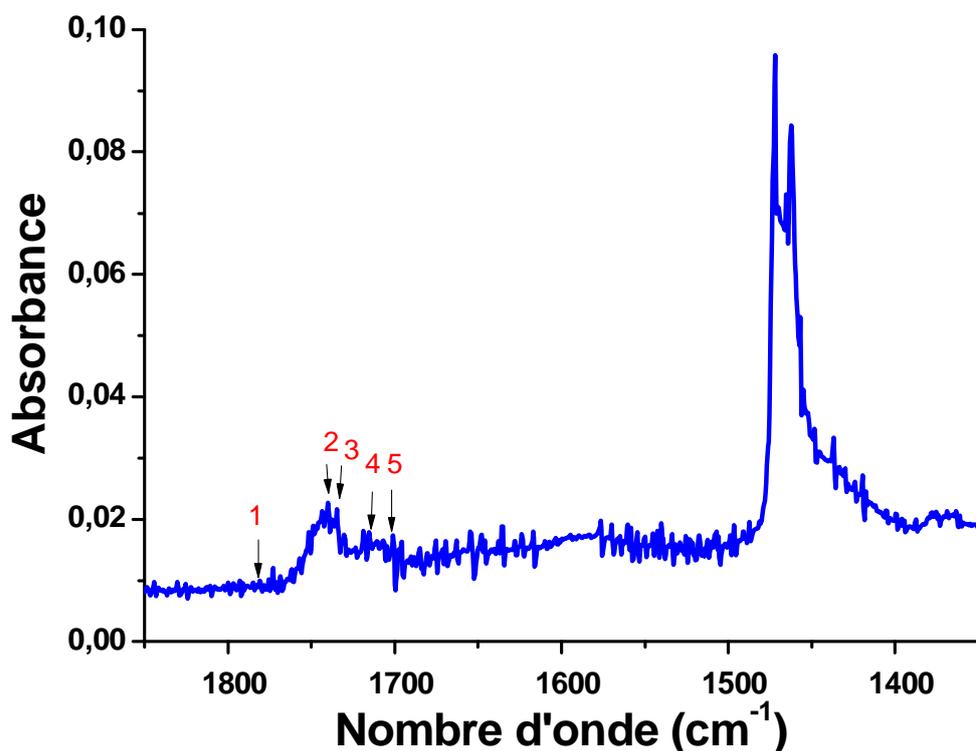


Figure III.16 : Spectre infra rouge identifiant les différents produits contenus dans la famille des carbonyles pour l'échantillon vierge

	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Type de vibration
1	1780 cm ⁻¹	γ -ter Lactone
2	1733 cm ⁻¹	Ester
3	1733 cm ⁻¹	Aldehyde
4	1714 cm ⁻¹	Ketone
5	1700 cm ⁻¹	Carboxylic Acid

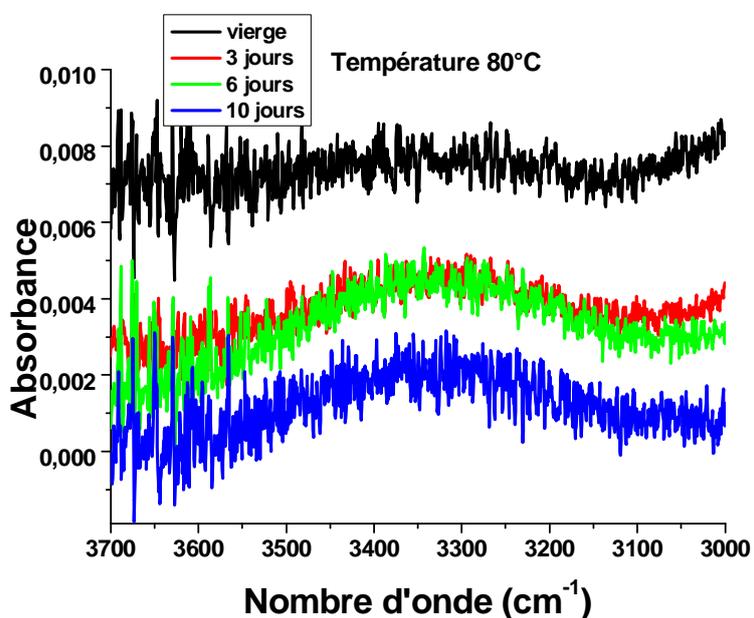
Tableau III.6 : Les différents produits contenus dans la famille des carbonyles pour l'échantillon vierge

Les bandes hydroxyles et carbonyles sont illustrées dans les figures III. 17 et 18. D'une manière générale, la bande attribuée aux hydroxyles, qui n'existe pas

dans le vierge, apparait à partir de 3j pour les PE80 vieillis à 80°C. Pour le vieillissement de 100°C, un pic très intense apparait pour un temps de 3j et diminue vers 6 et 10j. Dans le cas du vieillissement 120°C, la bande apparait rapidement à 3j, ensuite diminue pour 6j et disparaît à 10j.

En ce qui concerne les carbonyles, pour les températures de vieillissement, la bande carbonyle qui existe à l'état vierge, diminue progressivement pour disparaître vers 10j de temps de vieillissement.

Les hydroxyles



Les carbonyles

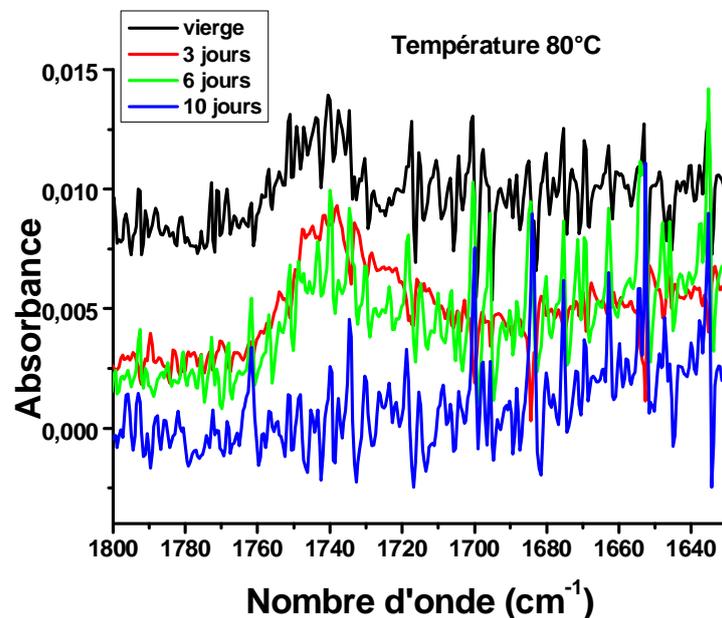
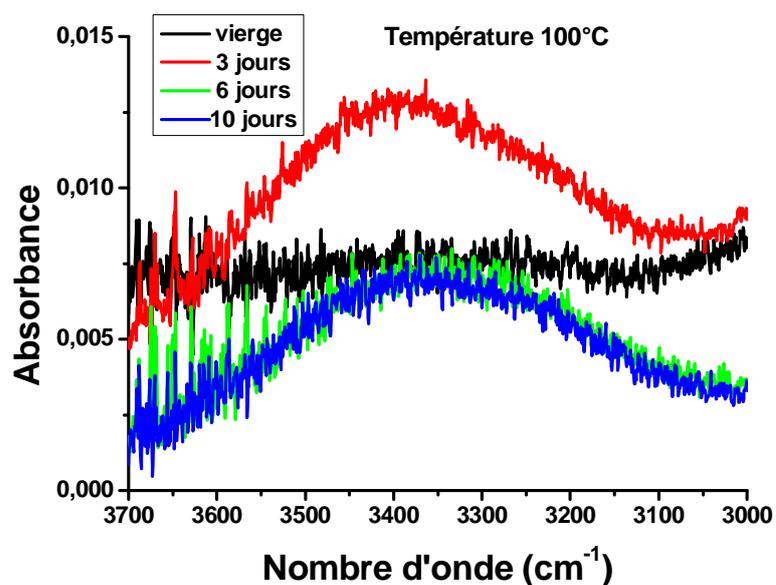


Figure III.17 Spectre infrarouge identifiant les différents produits contenus dans la famille des hydroxyles et carbonyles pour la température 80°C

Les hydroxyles



Les carbonyles

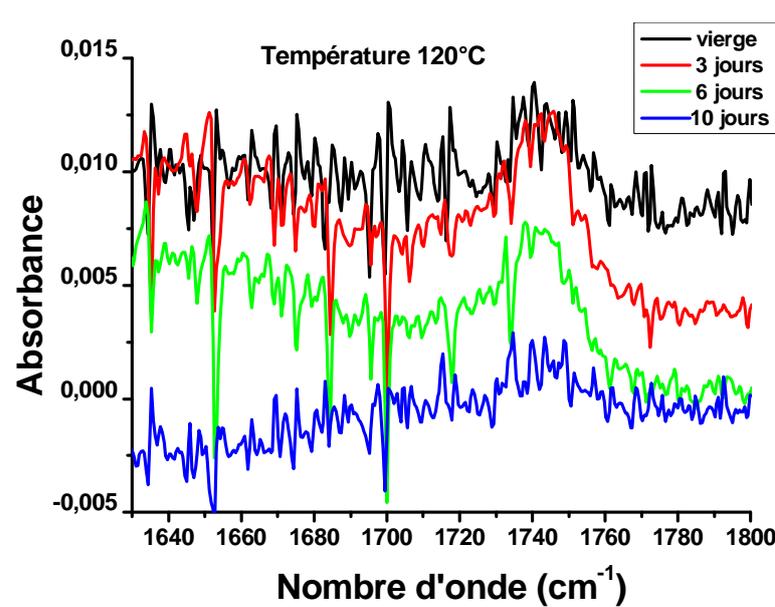
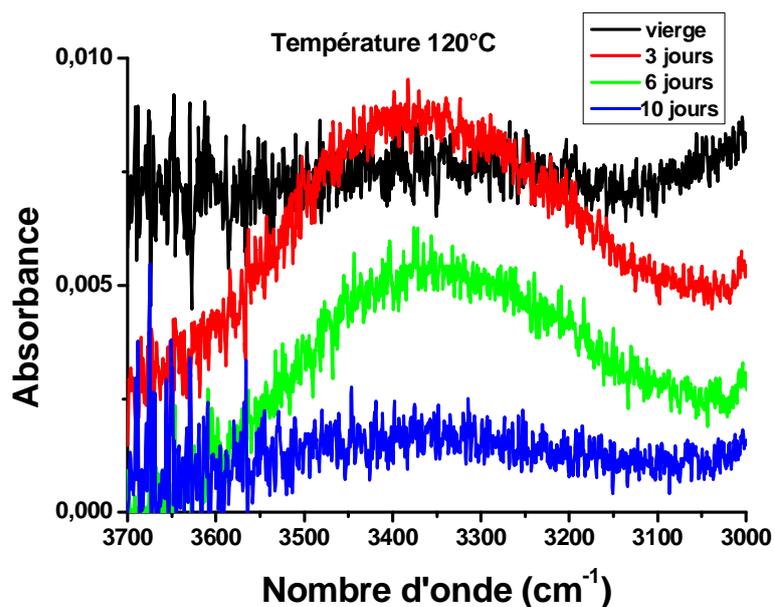
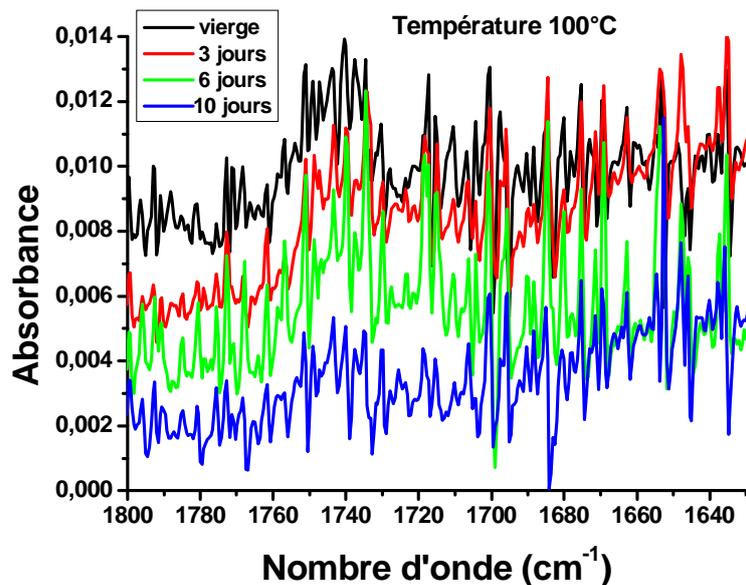


Figure III.18 Spectre infrarouge identifiant les différents produits contenus dans la famille des hydroxyles et carbonyles pour les températures 100 et 120°C

3.5 Suivi des antioxydants par FTIR

Dans notre travail on s'est contenté de suivre l'antioxydant phénolique qui apparait facilement dans le spectre IR. Le Pentaerythritol Tetrakis (3 -(3,5-di-

Chapitre III: Effet de vieillissement thermique sur le PEhd

tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate), commercialisé sous le nom d'Irganox 1010, dont la structure est représentée sur la Figure 19, est un des phénols encombrés commerciaux les plus utilisés dans les formulations de PE actuellement. Cet antioxydant a une masse molaire de 1178 g.mol⁻¹ et une température de fusion comprise entre 110 et 125 °C.

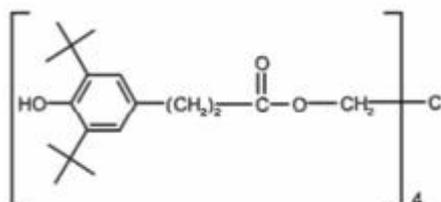


Figure III.19 : Structure chimique de l'Irganox 1010

Etant donné que le pic des phénols à 3650 cm⁻¹ n'est pas très bien défini (pic large), nous avons choisi de suivre, par spectrométrie IR, l'Irganox 1010 via les fonctions ester à 1741 cm⁻¹ donnée dans le Tableau III.7.

	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
Ester	1741	

Tableau III.7 La fonction ester

Les analyses IR révèlent une diminution de l'absorbance à 1740 cm⁻¹ attribuée aux groupements ester de l'Irganox 1010 comme le montre la figure III-20. Ceci nous a permis de confirmer que l'Irganox 1010 fait partie de la formulation du PE stabilisé industriellement. Nous pouvons en déduire que cette diminution ne peut correspondre qu'à une perte physique de l'antioxydant et plus particulièrement à son évaporation.

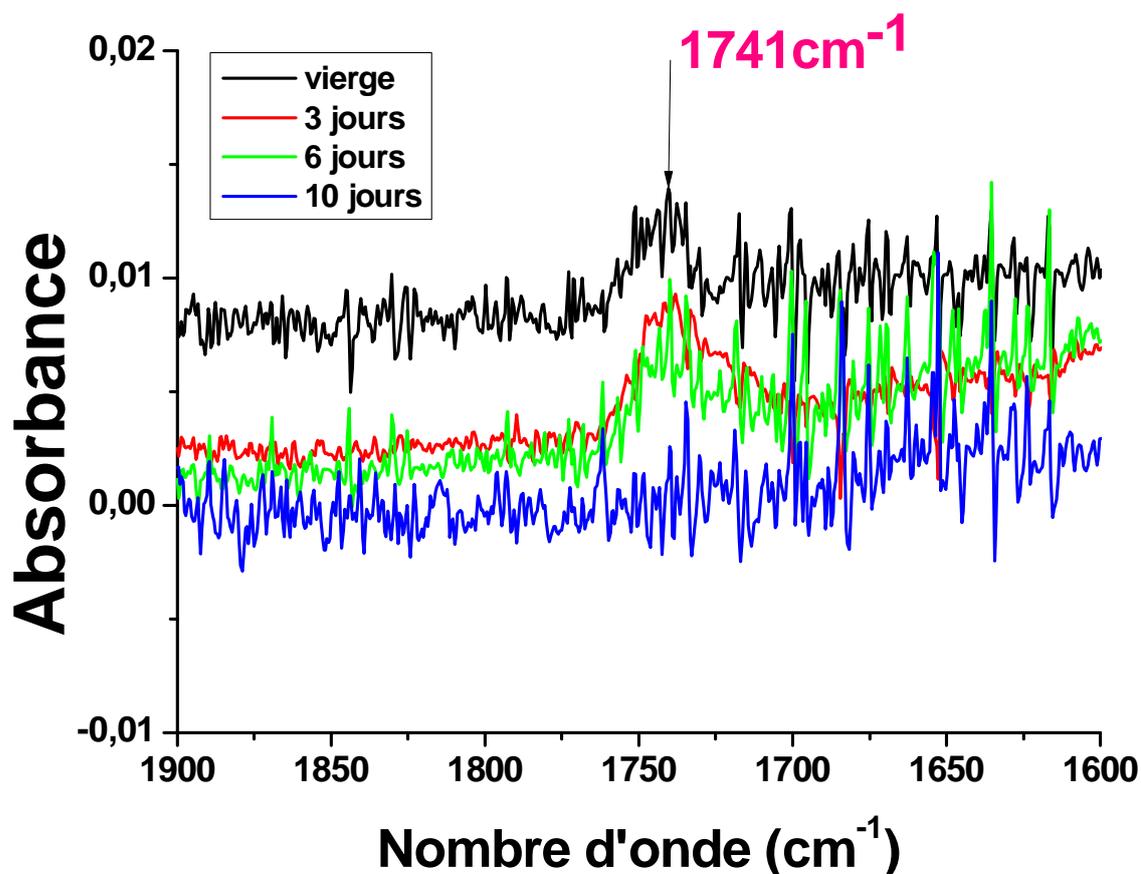


Figure III.20: Diminution de la fonction ester par rapport au temps de vieillissement pour la température 80°C

4. SUIVI DU VIEILLISSEMENT THERMIQUE DU PE80 PAR UV-VISIBLE

Les spectres UV obtenus sur les échantillons de PEhd vieillis jusqu'à 10 jours pour les températures 80,100 et 120 °C sont présentés sur les figures III.21 et 22. Il apparait un massif centré à 310 nm, attribué à la formation de quinones.[43] Dans l'hypothèse où l'oxydation des phénols entraînerait la formation de quinones, ces réactions devraient favoriser l'augmentation de l'absorbance située à 310 nm. Or, nous observons une légère diminution de cette

absorbance, ce qui semble indiquer une prédominance du processus d'évaporation par rapport à la consommation chimique des antioxydants à 80°C.

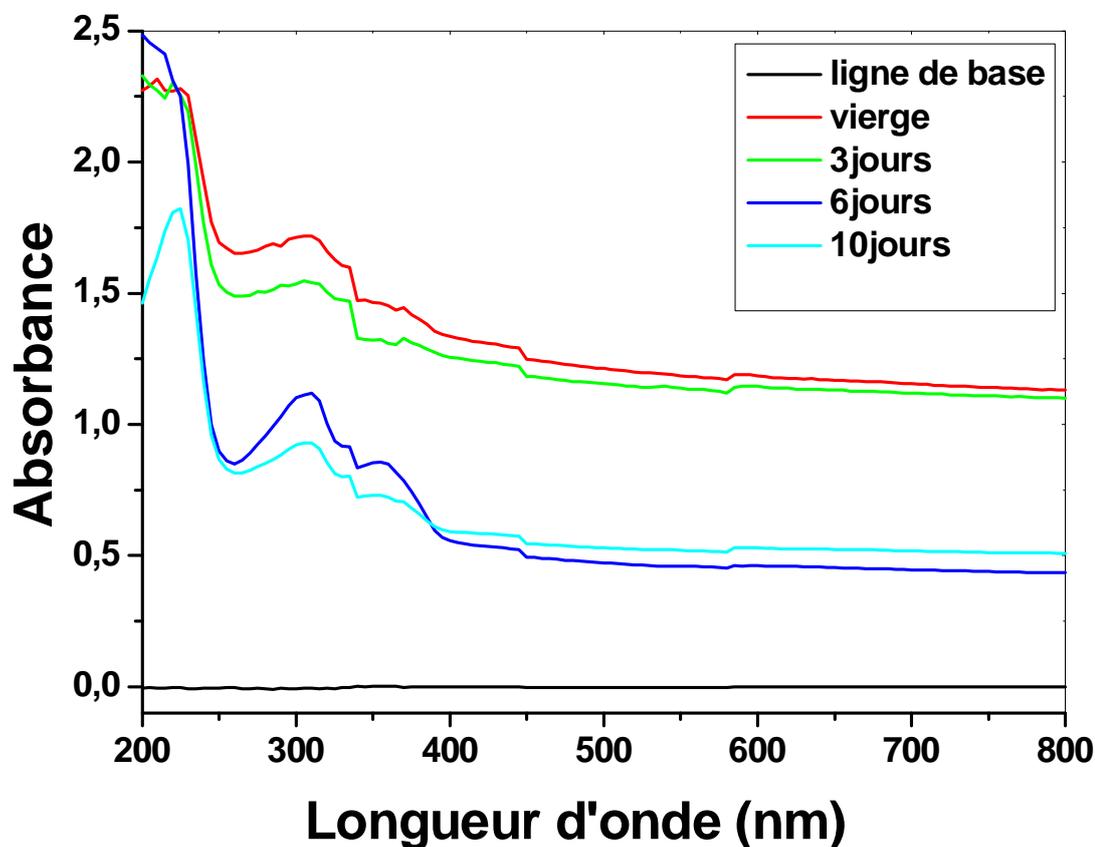


Figure III.21 : Caractérisation des PE80 par spectroscopie UV-visible avec la durée d'exposition pour la température 80°C

Pour les températures 100 et 120°C on observe une disparition totale de la fonction quinone comme le montrent les figures ci dessous.

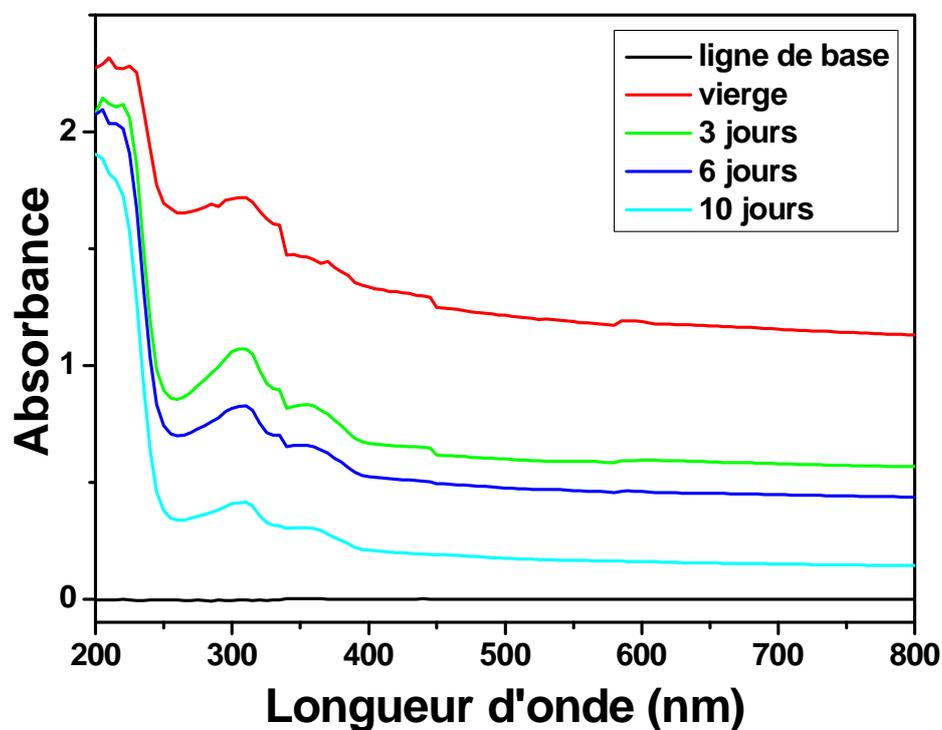
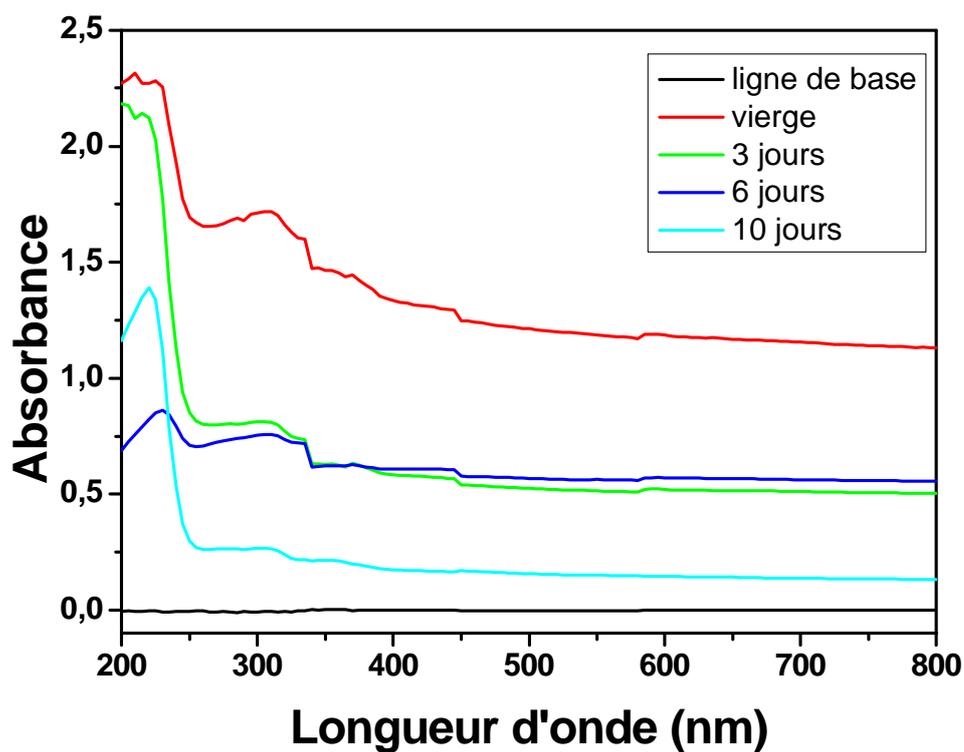


Figure III.22 Caractérisation des PE80 par spectroscopie UV-visible avec la durée d'exposition pour la température 100 et 120°C

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce mémoire était d'étudier l'effet du vieillissement thermique accéléré des échantillons prélevés sur des tubes PE80 élaborés industriellement. Dans une première étape des éprouvettes ont été élaborées suivant les conditions spécifiques à la traction. Elles sont, par la suite, vieilles thermiquement dans une étuve aérée à 80, 100 et 120°C avec des temps de vieillissements de 3, 6 et 10 jours. Dans une deuxième étape, des analyses calorimétriques par DSC, et spectroscopique infrarouge et UV-visible ont été réalisées afin de suivre l'effet du vieillissement sur la structure du matériau.

A partir de la courbe contrainte-déformation du matériau vierge et l'état vieilli, les propriétés élastiques et plastiques, en particulier la contrainte au seuil de plasticité, la contrainte à la rupture et l'allongement à la rupture ont été analysés en fonction de la durée et la température du vieillissement.

Les différentes valeurs des propriétés mécaniques du matériau tel que le module de Young, la contrainte au seuil, la contrainte à la rupture, augmentent par rapport au temps de vieillissement. Par contre, l'allongement à la rupture diminue brusquement qui se traduit par une perte de ductilité du matériau qui est liée au phénomène d'oxydation qui s'accompagne de coupures de chaînes.

Les thermogrammes DSC ont permis l'accès à la température de fusion (position du sommet du pic endothermique) et au taux de cristallinité qui est un paramètre prépondérant dans les polymères semi cristallins. Les résultats montrent une augmentation brusque du taux de cristallinité avec le temps de vieillissement pour la température de 120 °C (une augmentation relativement moins prononcée pour les deux autres cas de température 80 et 100°C). On remarque aussi l'apparition d'un début de plateau dans les trois cas à partir de 3 jours de vieillissement.

Conclusion générale

Le taux de cristallinité a été aussi déterminé par la spectroscopie infrarouge. L'accroissement avec le temps de vieillissement et le debout de plateau vers les 3 jours a été aussi confirmée. La présence des produits de dégradation dans les échantillons vieillis a été aussi suivie par l'analyse infrarouge. Ainsi, les bandes attribuées aux hydroxyles, qui n'existent pas dans le vierge, apparaissent à partir de 3j pour les PE80 vieillis. La bande carbonyle qui existe à l'état vierge, diminue progressivement pour disparaître vers 10j de temps de vieillissement.

Aussi nous avons suivie l'antioxydant l'Irganox 1010 par FTIR et UV-visible, les résultats montrent une dégradation de ce antioxydant au cours du vieillissement jusqu'à sa disparition.

Le temps d'induction à l'oxydation (TIO) par calorimétrie différentielle avant et après vieillissement du PE80.a été aussi déterminé.

Perspectives

Les résultats présentés dans ce mémoire permettent d'envisager des extensions possibles à nos travaux sur les différents points abordés.

Concernant notre investigation expérimentale, il est intéressant de faire des essais en mécanique dynamique DMA et sous microscope électronique à balayage. Ce qui permettra d'identifier les différentes relaxations et les mécanismes réels de l'endommagement au cours de la sollicitation.

Il est aussi souhaitable d'augmenter encore les temps de vieillissement et de chercher le temps et la température optimaux pour pouvoir réaliser des corrélations entre la microstructure et les propriétés mécaniques.

Le vieillissement par UV est un phénomène naturel très courant et qui interfère beaucoup avec le vieillissement thermique. Il est donc intéressant d'élargir cette étude à ce type de vieillissement et de voir la synergie qui en découle.

Conclusion générale

Concernant la partie modélisation, il est intéressant de développer un modèle thermodynamique permettant de reproduire le comportement mécanique en traction du PEhd à l'état vierge et vieilli afin de combiner des facteurs importants tels que le module de Young pour prédire la durée de vie de du polymère.

Aussi il est intéressant de faire des études sur l'influence de certains paramètres importants tels l'influence de la vitesse de déformation.

Le PEhd est de nature anisotrope, une étude sur l'anisotropie du matériau est plus que souhaitable.

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUES

[1]: G'Sell C, Hiver JM, Dahoun A. Int J Solids Struct 2002; 39(13):3857-72.

[2]: C. Cunat. A thermodynamic theory of relaxation based on a distribution of non linear processes, J. Non Crystalline Solids 131/133, 1991, 196/199.

[3]: C. Cunat. The DNLR approach and relaxation phenomena: part I- Historical account and DNLR formalism. Mech. of Time Depend. Mater., 5, 2001, 39-65.

[4]: Livre (Verdu 1984).

[5]: GHERARDI B., Organisation multiéchelle et stabilité colloïdale de suspensions d'argiles organophiles en milieu organique. Thèse chimie-physique: Université d'Orléans, 160, (1998).

[6]: Antoine Congieras « Mise au point d'un milieu solide inerte pour l'étude de la biodégradation des polymères dans le composte ». Thèse, Université de Reims Champagne Ardenne.(2005).P 65.

[7]: X Collin "Modélisation Cinétique de la Thermo oxydation de Matériaux Polymères et Composites à Hautes Performances Thermomécaniques".Thèse ENSAM.(2001).

[8]: J. Verdu, "Vieillessement physique", Techniques de l'ingénieur, (1980).

[9]: C. Menguy, "Mesure des caractéristiques des matériaux isolants solides", Techniques de l'ingénieur, D 2310, D2II, (1997).

[10]: Livre Verdu 2002b

[11]: Livre Verdu 1990

[12]: B. Wunderlich, Macromolecular Physics, vol.3: crystal melting, New York, Academic Press, 1980, 250 p.

Références Bibliographiques

[13]: J.M. Schultz, Microstructural aspects of failure in semicrystalline polymers, *Polymer engineering and science*, 1984, 24(10), p. 770-785.

[14]: B. Wunderlich, *Macromolecular Physics vol.1: crystal structure, morphology, defects*, New York, Academic Press, 1973, 388 p.

[15]: C.W. Bunn, Crystal structure of long-chain normal paraffin hydrocarbons. "Shape" of the methylene group., *Transactions of the Faraday Society*, 1939, 35, p. 482-491.

[16]: L. Hubert, *Propriétés physiques et mécaniques du polyéthylène pour application tube en relation avec l'architecture moléculaire.*, Thèse de doctorat, Ecole doctorale matériaux de Lyon, Villeurbanne : INSA de Lyon, 2001, 143 p.

[17]: L. Mandelkern, et al., Sizes and interfacial free energies of crystallites formed from fractionated linear polyethylene, *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition*, 1966, 4(3), p. 385-400.

[18]: L. Mandelkern and A.L. Peacock, The structure of linear polyethylene crystals formed in dilute solution, *Polymer Bulletin*, 1986, 16(6), p. 329-336.

[19]: H.B.H. Hamouda, *Endommagement et fissuration en fluage de polyéthylène extrudés: approche locale-approche globale*, Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2000, 267 p.

[20]: J.M. Schultz, Microstructural aspects of failure in semicrystalline polymers, *Polymer engineering and science*, 1984, 24(10), p. 770-785.

[21]: N. Brown and I.M. Ward, The influence of morphology and molecular weight on ductile-brittle transitions in linear polyethylene, *Journal of materials science*, 1983, 18, p. 1405-1420.

[22]: K. Friedrich, *Crazes and shear bands in semi-crystalline thermoplastics*, *Advances in polymer science*, 1983, 52/53, p. 225-274.

[23]: H.B.H. Hamouda, *Endommagement et fissuration en fluage de polyéthylène extrudés: approche locale-approche globale*, Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2000, 267 p.

Références Bibliographiques

[24]: J.T. Yeh, J.H. Chen, and H.S. Hong, Environmental stress cracking behavior of short chain branch polyethylenes in Igepal solution under a constant load, *Journal of applied polymer science*, 1994, 54(13), p. 2171-2186.00

[25]: S. Sasaki, et al., Microscopic lamellar organization in high-density polyethylene banded spherulites studied by scanning probe microscopy, *Polymer*, 2002, 43(12), p. 3441-3446.

[26]: Norme internationale (ISO 6259-3), Première édition 1997-12-15, Tubes en matières thermoplastiques -Détermination des caractéristiques en traction —Partie 3: Tubes en polyoléfines.

[27]: <http://pslc.ws/french/dsc.htm>

[28]: Anandakumaran, K. and D.J. Stonkus, Assessment of oxidative thermal degradation of crosslinked polyethylene and ethylene propylene rubber cable insulation. *Polymer Engineering & Science*, 1992. 32(18): p. 1386-1393.

[29]: Wunderlich, B., *Macromolecular Physics. Volume I: Crystal Structure, Morphology, Defects Summary*. Academic press ed. Vol. 1. 1973, New york and London. 549.

[30]: H.H. Kausch, et al., Crazing in semicrystalline thermoplastics, *Journal of macromolecular science, part B-Physics*, 1999, B38(5-6), p. 803-815.

[31]: A. Peterlin, Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene, *Journal of materials science*, 1971b, 6(6), p. 490-508.

[32]: Fayolle, B., et al., Review: degradation-induced embrittlement in semi-crystalline polymers having their amorphous phase in rubbery state. *Journal of Materials Science*, 2008. 43(22): p. 6999-7012.

[33]: D.BOUGUEDAD « Influence du vieillissement thermique sur les propriétés de l'éthylène propylène diène monomère (EPDM) » Thèse de doctorat, Faculté de génie électrique et d'information, Algérie.

[34]: norme algerienne(NA 7705) 1ère édition mars 2006, systemes de canalisations et de gaines en plastiques – tubes et raccords en polyolefine - détermination du temps d'induction a l'oxydation.

Références Bibliographiques

[35]: Yakimets, I., et al., Model to predict the viscoelastic response of a semi-crystalline polymer under complex cyclic mechanical loading and unloading conditions. *Mechanics of Time-Dependent Materials*, 2007. 11(1): p. 47-60.

[36]: Yakimets-Pilot, I., Elaboration d'un modèle viscoélastique et son application au comportement d'un polypropylène sous sollicitations mécaniques complexes et physico-chimiques, 2004.

[37]: Bubeck, R.A., Structure-property relationships in metallocene polyethylenes. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2002. 39(1): p. 1-

[38]: Lin, L. et A.S. Argon, Structure and plastic deformation of polyethylene. *Journal of Materials Science*, 1994. 29(2): p. 294-323.

[39]: Meijer, H.E.H. et L.E. Govaert, Mechanical performance of polymer systems: The relation between structure and properties. *Progress in Polymer Science*, 2005. 30(8-9): p. 915-938.

[40]: Hobeika, S., et al., Temperature and strain rate independence of critical strains in polyethylene and poly(ethylene-co-vinyl acetate). *Macromolecules*, 2000. 33(5): p. 1827-1833.

[41]: M. Zanetti, P. Bracco, et L. Costa. Thermal degradation behaviour of pe/clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 85:657–665, 2004.

[42]: A. Tidjani. Comparison of formation of oxidation products during photo-oxidation of linear low density polyethylene under different natural and accelerated weathering conditions. *Polymer Degradation and Stability*, 68:465, 2000.

[43]: A. Valadez-Gonzalez et L. Veleza. Mineral filler influence on the photo-oxidation mechanism degradation of high density polyethylene. part ii: natural exposure test. *Polymer Degradation and Stability*, 83:139–148, 2004.

Références Bibliographiques

[44]: P.P. Klemchuk et P.L. Horng. Transformation products of hindered phenolic antioxidants and colour development in polyolefins. *Polym. Degradation Stab.*, 34:333–346,1991.

Résumé

Ce travail consiste à étudier le comportement du polyéthylène haute densité (PEhd) de grade PE80 à l'état vierge et vieilli thermiquement. Le vieillissement thermique a été réalisé à trois températures 80,100 et 120°C pendant 3, 6 et 10 jours dans une étuve aérée. Pour évaluer les effets du vieillissement sur les propriétés mécaniques du PEhd, des essais de traction sont réalisés. Ainsi la contrainte au seuil de plasticité et la contrainte à la rupture montrent une augmentation par rapport à la température et la durée de vieillissement, par contre l'allongement à la rupture chute brusquement. Le taux de cristallinité, étudié par deux analyses, la DSC et l'infrarouge FTIR, montre une augmentation avec le temps de vieillissement. Les produits de dégradation révèlent des sensibilités tangibles lors du suivi par la spectroscopie FTIR et UV-visible. Les propriétés mesurées incluent aussi le temps d'induction à l'oxydation (TIO) par calorimétrie différentielle.

Abstract

This work is studying the behavior of the high-density polyethylene (PEHD) grade PE80 in the virgin state and thermally aged. The thermal aging was performed at three temperatures 80,100 and 120 ° C for 3, 6 and 10 days in a ventilated oven. To assess the effects of aging on the mechanical properties of PEHD, tensile tests are performed. Thus constraint at the yield of plasticity and the constraint in the break show an increase with regard to the temperature and duration of aging, against the elongation drops abruptly. The crystallinity, as studied by both analyzes, the DSC and FTIR infrared, shows an increase with the aging time. Degradation products reveal tangible sensitivities when followed by FTIR spectroscopy and UV-visible. The properties measured include also the oxidation induction (OIT) time by differential calorimetry.