

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE MOULOU MAMMERI DE TIZI-OUZOU
FACULTE DE GENIE DE LA CONSTRUCTION
DEPARTEMENT GENIE MECANIQUE



Mémoire de Master

Présenté par

KHICHANE .M

En vue d'obtention du diplôme de master professionnel en Génie mécanique
Option : Fabrication Mécanique et productive

INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT NATUREL SUR LES
PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUE ET MECANIQUE DES
BOUCHONS EN POLYETHYLENE A HAUTE DENSITE

Proposé et encadre par

Pr: BEZZAZI. B

Mr: HALIMI.R

Co- promoteur

Mr: LARBI. S

Année Universitaire 2012/2013

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Unité de Recherche Matériaux Procédés et Environnement (UR-MPE) de l'Université de Boumerdès.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude au professeur Bezzazi Boudjema directeur d'unité de recherche matériaux Procéder et Environnement (UR-MPE) de boumerdes de m'avoir accueillis au sein de son laboratoire et pour avoir bien voulu m'encadrer dans ce travail de master.

Je remercie chaleureusement Mr Larbi Saïd pour l'encadrement, laide le suivie, et l'attention constante qu'il a apporté à mon égard.

J'exprime ma profonde reconnaissance et mes vifs remerciement à monsieur Salhi Ahmed, maitre de conférence au département de génie mécanique de UMMTO, pour sa contribution à l'aboutissement de se travail.

Je souhaite exprimer mes remerciements à M. Aribi Chouaib maitre assistant à l'université de Bouira pour son assistance technique.

Mes remerciements s'adressent également à toute l'équipe du laboratoire de notre Faculté Génie mécanique ainsi qu'à toute l'équipe d'Unité de Recherche Matériaux Procédés et Environnement de boumerdes.

Mes vifs remerciements vont aussi à Melle Touati Zohra ingénieur du laboratoire de recherche de chimie à l'UMMTO pour m'avoir facilité l'accès pour les analyse spectrale FTIR, ainsi pour ses valeureux conseils et assistance, aux responsables du CRSTCS et surtout le chercheur Rafik Halimi, Melle Djefel Dihia chercheur à l'UMMTO, et tout les ingénieur du laboratoire Commun post-de graduation de la faculté de biologie de Tizi-Ouzou qui m'ont aidé à réaliser les essais nécessaires pour l'accomplissement de ce travail.

J'associe dans mes remerciements toute personne ayant contribué de près ou de loin à ce modeste travail.

Et enfin, je voudrais remercier mes chers parents qui m'accompagnent depuis 27 ans et pour leur énorme compréhension et sacrifices fournis tout au long de mon parcours. une pensée de gratitude pour ma famille, mes amis et l'ensemble de mon entourage qui m'ont soutenue pendant tout mon cursus universitaire.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I

Généralité sur les Polymères

I-1. Historique sur les polymères.....	P01
I-2 Généralités sur les polymères.....	P01
I-3 Définition des polymères	P02
I-4 Polymérisation.....	P03
I-4.1 Représentation schématique de la polymérisation.....	P03
I-4.2 Polymérisation radicalaire.....	P04
I-4.3 Degré de polymérisation et masse moléculaire.....	P05
I-5. Formulation.....	P06
➤ Additifs	
➤ Charges	
➤ Renforts	
I-5.1 Les additifs.....	P06
➤ Plastifiants	
➤ Antioxydant	
➤ Stabilisants thermiques	
➤ Stabilisants U.V	
➤ Autres additifs	
➤ Agents réticulant	
I-5.2 Les charges.....	P07
I-5.3 Autres additifs.....	P08
➤ Agents auto-extinguibles (ou flamme-retardant)	
➤ Antistatiques	
➤ Pigments:	
➤ Agents réticulant	
➤ Agents démoulant, lubrifiants	

Table des matières

➤ Fongicides

I-6 Structure des polymères.....	P08
I-6.1 Polymères linéaires.....	P08
I-6.2 Polymères ramifiés.....	P09
I.6.3 Polymères réticulés.....	P09
I.6.4 Polymères amorphes et polymères cristallisés.....	P09
I-7 classes des polymères.....	P10
I-7.1 Les polymères thermoplastiques.....	P10
I-7.2 Les polymères thermodurcissables.....	P11
I-7.3 Les élastomères.....	P11
I-8 Les polymère d'usage alimentaire.....	P12
I-8.1 le polystyrène (P S).....	P12
I-8.2 le polyéthylène (PE) et le polypropylène (PP).....	P12
I-8.3 le polychlorure de vinyle (PVC).....	P12
I-8.4 le polyéthylène téréphtalate (PET).....	P13
I-8.5 le polytétrafluoréthylène (P T F E).....	P13
CONCLUSION.....	P13
Abréviations de quelques polymères.....	P14

CHAPITRE II

Généralités sur le Polyéthylène

Introduction.....	P15
II-1 Généralités sur le PE.....	P15
II-1.1 Le polyéthylène basse densité.....	P15
II-1.2 Le polyéthylène a haute densité.....	P16
II-1.3 Le polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL).....	P16
II-1.4 Le polyéthylène super tenace.....	P16
II-2 Définition du PEHD.....	P16
II-3 Structure du polyéthylène.....	P16

Table des matières

II-3.1. Description multi-échelles de la structure du polyéthylène.....	P18
II-3.1.1. Structure moléculaire (échelle I).....	P19
II-3.1.2. Structure conformationnelle (échelle II).....	P19
II-3.1.3. Structure des états amorphe et cristallin (échelle III).....	P19
II-3.1.4. Arrangement des cristaux et de la phase amorphe (échelle IV).....	P21
II-4. Propriétés.....	P22
II-4.1-1 Paramètres structuraux.....	P22
II-4.1.1 Structure chimique et cristallinité.....	P22
II-4.1.2 Propriétés mécaniques.....	P23
➤ Rigidité	
➤ Comportement au choc	
➤ Comportement au fluage	
➤ Résistance à la fissuration sous contrainte	
➤ Dureté	
➤ Résistance à l'abrasion	
II-4.1.3 Propriétés chimiques.....	P24
➤ Résistance aux produits chimiques	
II-4.1.4 Propriétés physiques.....	P25
➤ Cristallinité et fusion	
II-5 Vieillessement des polymères.....	P26
II-5.1 Généralités sur le vieillissement des polymères semi cristallins.....	P26
II-5.2 Vieillessement physique.....	P26
II-5.3 Vieillessement chimique.....	P26
II-5.4 Mécanisme de coupures de chaîne.....	P26
II-5.5 Réticulation.....	P27
II-5.6 Vieillessement à la lumière.....	P28
II-5.7 Comportement au feu.....	P28
II-5.8 Perméabilité.....	P28
II-6 Contrôle.....	P29
II-6.1 Méthodes de contrôle.....	P29
II-6.1.1 Cristallinité.....	P29

Table des matières

II-6.1.2 Masse molaire.....	P29
II-6.1.3 Autres contrôles.....	P29
II-7 Conformité, normes spécifiques.....	P30
II-8 Alimentarité.....	P30
CONCLUSION	P31

CHAPITRE III

Matériau et techniques expérimentales

Introduction.....	P32
III-1 Matériau étudié.....	P32
III-1.1 Polymère étudié PEHD.....	P32
III-1.2 Mode d'obtention des bouchons en PEHD	P33
III-1-2.1 Le processus d'injection.....	P33
III-1.3 Les échantillons étudiés.....	P33
III-1.4 Propriétés physico-chimiques et mécanique initiales des bouchons fabriqués à partir du Moplen EP445L.....	P34
III-2 Techniques expérimentales.....	P35
III-2.1 Appareillages analytiques et Protocol d'essais.....	P35
III-2.1.1 Caractérisation mécanique : essais de traction uniaxiale.....	P35
III-2.1.2 La machine utilisée pour la caractérisation mécanique.....	P36
III-2.1.3 Objectif de l'essais de traction.....	P37
III-2.1.4 Condition de déroulement des essais mécaniques.....	P37
III-3 Contrôle non destructif par ultrasons.....	P38
III-3.1 Dispositif expérimental.....	P38
III-3.2 Contrôle par contact.....	P39
III-3.3 Contrôle par immersion.....	P39

Table des matières

III-3.4 Principe.....	P39
III-3.5 Mesures en ondes longitudinales.....	P40
III-3.6 Vitesse de propagation.....	P40
III-3.7 Mesures en ondes transversales.....	P41
III-3.8 Vitesse de propagation.....	P41
III-3.9 Méthode de calcul.....	P42
III-4 Analyses physico-chimiques.....	P43
III-4.1 caractérisation chimique.....	P43
III-4.1.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	P43
III-4.1.2 Le Principes de la spectroscopie infra- rouge.....	P44
III-4.1.3 mode d'obtention des pastilles.....	P45
III-5 Analyses Thermiques.....	P46
III-5.1 La thermogravimétrie ATG.....	P46
III-5.2: Analyse par calorimétrie différentielle à balayage Différentiel Scanning Calorimetry (DSC).....	P46
III-5.3 L'objectif de cette analyse thermique du PEHD.....	P48
III-5.4 -Protocole.....	P49
III-5.5 Appareil utiliser	P50
III-5.6 Méthode de détermination expérimentale de la transition vitreuse.....	P50
III-6 Caractérisation morphologique du polyéthylène.....	P50
III-6.1. Le microscope électronique à balayage.....	P50
III-6.2. Présentation de la technique d'observation.....	P51
III-7 Teste d'absorbation d'eau par les bouchons.....	P51
III-7.1 Phénoménologie de l'absorption d'eau.....	P52
III-7.2 Taux d'absorption d'humidité (TH).....	P52
III7.2.1 protocole.....	P52
III-7.2.2 Teste d'absorption d'eau a 100% humidité.....	P53

Table des matières

CHAPITRE IV

Présentation des résultats expérimentaux et interprétation

introduction.....	P55
VI-1 Résultats des essais de traction.....	P55
VI-1.1 Comportement en traction des lanières de la sous série 01.....	P55
VI-1.2 Comportement en traction des lanières de la sous série 02.....	P55
VI-1.3 Discussion des resultats obteneus.....	P57
VI-2 les résultat obtenu par ultrason.....	P60
IV-3 Résultats de la spectroscopie IRTF.....	P63
IV-4 Interprétation des spectres.....	P64
IV-5 présentation des morphologies des bouchons vieillie et non vieillie.....	P65
IV-5.1 discussions des résultats obtenu par MEB.....	P67
IV-6 Résultat de l'analyse thermique différentielle (DSC).....	P68
IV-6.1 Discussion des resultats obteneus pour lanalyse thermique.....	P69
IV-6.1.1 Calorimétrie différentielle à balayage.....	P69
IV-6.1.2 L'analyse DSC et TG.....	P69
IV-7 Présentation des résultats de l'absorption humidité (AH).....	P70
IV-7.1 Interprétation des courbe.....	P71

Liste des figures

Figures du chapitre I

Figure I-1: Représentation schématique d'un monomère (éthylène en blanc, acide acrylique en orange, maléique en jaune).....	P4
Figure I-2 : Représentation schématique de la polymérisation radicalaire d'un copolymère d'acideacrylique (billes oranges) et méthacrylique (billes jaunes).....	P5
Figure I-3 : Distribution des masses moléculaires d'un polymèrepoly-dispersé.....	P6
Figure I-4 : Différents polymères linéaires.....	P8
Figure I- 5 : Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b).....	P9
Figure I- 6: Polymère réticulé avec ponts di-sulfure reliant deux chaînes.....	P9
Figure I-7: Représentation schématique d'un polymère semi-cristallisé.....	P10

Figures du chapitre II

Figure II-1 : Représentation semi-développée de la chaîne macromoléculaire du polyéthylène.....	P17
Figure II-2 : Représentation des différentes échelles structurelles d'un matériau polymère.....	P18
Figure II-3 : Représentation de la polymérisation du polyéthylène.....	P19
Figure II-4 : Maille cristalline du polyéthylène.....	P20
Figure II-5 : Morphologie semi cristalline du polyéthylène.....	P21
Figure II-6 : Représentation schématique d'un sphérolite et des lamelles le constituant....	P21
Figure II-7 : Sphérolites d'un polyéthylène observés en microscopie optique en lumière polarisée.....	P22
Figure II-8: Processus de coupures de chaînes macromoléculaires.....	P27
Figure II-9 : Représentation schématique des processus de réticulation dans un polymère.....	P27

Liste des figures

Figures du chapitre III

Figure III-1 : Evolution du polyéthylène.....	P32
Figure III-2 : Presse a injection pour bouchons.....	P33
Figure III-3 : les échenillons étudier.....	P34
Figure III-4 : Courbe de la contrainte appliquée à l'éprouvette en fonction de son allongement pour la détermination des caractéristiques mécaniques du PE.....	P35
Figure III-5 : Banc d'essai de Traction.....	P36
Figure III-6 : Essai de traction.....	P37
Figure III-7 : Banc d'essai pour caractérisation ultrasonore.....	P38
Figure III-8 :Principe de mesure par contact.....	P39
Figure III-9 Représentation du trajet d'une onde acoustique pénétrant dans L'échantillon (a) sous incidence normale , (b) sous incidence oblique.....	P42
Figure III-10 :Domaines d'absorption correspondant à divers types de liaisons chimiques..	P42
Figure III-11 :Spectrophotomètre FTIR.....	P43
Figure III-12 :Déférentes étapes de préparation.....	P44
Figure III-13 Schéma d'un appareil ATG.....	P45
Figure III-14 : Schéma de principe de la DSC.....	P46
Figure III-15 : Graphe représentant la variation de l'enthalpie en fonction de la température.....	P47
Figure III-16 : L'appareil DSC.....	P49
Figure III-17 Microscope Electronique a Balayage.....	P51
Figure III-18 Protocole opératoire avec agitation magnétique.....	P53

Liste des figures

Figures du chapitre IV

Figure IV-1: Courbes de traction , contrainte déformation lanières non vieilli.....	P55
Figure IV.2 Courbes de traction, contrainte déformation lanières vieilli.....	P55
Figure IV.3: Courbes moyenne de traction (contrainte – déformation) du PEHD vierge....	P65
Figure IV.4: Courbes moyenne de traction (contrainte – déformation) du PEHD vieilli pendant 3ans.....	P65
figure IV.5: évolution du module de Young pour les Eche -V-.....	P59
figure IV.6: évolution du module de Young pour les Eche -NV-.....	P59
Figure IV.7. Signaux ultrasonore des deux bouchon (NV, V).....	P61
Figure IV.8 : Spectre IRTF de l'échantillon non vieilli.....	P63
Figure IV.9 : Spectre IRTF de l'échantillon non vieilli.....	P63
Figure IV.10 : Superposition des spectres IRTF des échantillons (vieillie et non vieillie....	P64
Figure IV.11 : Clichés MEB de la surface du PEHD (a):NV,(b):V avec un agrandissement de 100.....	P65
Figure VI.12 : Clichés MEB de la surface du PEHD (a):NV,(b):V avec un agrandissement de 200.....	P65
Figure IV.13 : Clichés MEB de la surface du PEHD (a):NV et (b):V avec un agrandissement de 500.....	P66
Figure IV.14 : Clichés MEB de la surface du PEHD (a)NV,(b)V avec un agrandissement de 1000.....	P66
Figure IV.15: Courbes d'analyse thermique par DSC pour les bouchons vieilli.....	P68
Figure IV.16: Courbes d'analyse thermique par DSC pour les bouchons non vieilli.....	P68
Figure IV.17: Courbe caractéristique de la prise en eau (AH) en fonction de \sqrt{t} suivant un comportement fickien.....	P70

Liste des figures

Liste des figures

Liste des tableaux

CHAPITRE I

Tableaux : I.1 Classification des polyméries.....P10

CHAPITRE II

Tableau II.1 : Energie et distance des interactions de Van der Walls et des liaisons covalentes.....P31

Tableau: II.2 Propriétés mécaniques des différents polyéthylènes (Hert, 1982).....P25

CHAPITRE III

Tableau III.1 Propriétés du(PEHD) Moplen EP445L.....P34

Tableau III.2 :Teneurs massiques en eau de polymères en fonction de leurs conditions d'expositions en température T et en humidité relative HR.....P55

CHAPITRE IV

Tableau IV.1: Les propriétés mécaniques en traction pour les deux type d'échantillon.....P58

Tableau IV.2: Résultat de contrôle ultrasonore des stratifiés.....P61.

Introduction générale

Dans un contexte économique tendu, les consommateurs et utilisateurs des bouchons sont en recherche permanente de la qualité et de la sécurité. Contrairement aux bouchons naturels (liège....) les bouchons en matériaux synthétiques sont totalement issus d'une fabrication chimique à partir de dérivés des hydrocarbures.

Ces bouchons ont totalement leur place dans la filière de boisson soda ou eau minérale. Mais leur fabrication demande un réel savoir faire de chimiste et un grand professionnalisme pour répondre aux contraintes techniques et législatives de la filière. Les matériaux synthétiques obtenus presque exclusivement à partir du pétrole ont envahi progressivement toutes les branches de l'industrie alimentaire. Les progrès accomplis récemment se traduisent par la conquête pratiquement totale du secteur des boissons par les polyoléfinés (polyéthylène PE, le polyéthylène téréphtalate PET, Polypropylène.PP)

Le secteur des bouchons et bouteilles termine sa mutation, du moins avec l'adoption des polymères synthétiques, soit pour le sertissage des bouteilles et les accessoires, soit pour la fabrication des préformes. Des évolutions sont prévisibles tant au plan des procédés de fabrication que dans les formulations, mais il ne faut pas s'attendre à des changements importants. Les polyoléfinés (PE, PEHD, EPDM, PET) resteront maîtres du terrain encore pendant de nombreuses années, compte tenu de leurs prix qui se situent parmi les plus bas et de leurs caractéristiques avantageuses.

Les bouchons synthétiques en PEHD présentent des avantages non négligeables sur les plans techniques et économiques. Parmi ces avantages nous pouvons citer : la grande facilité de leur mise en œuvre, leur exploitation aisée et la non nécessité de leur entretien. Ajoutés à ces qualités, ils possèdent de bonnes propriétés physico-chimiques et mécaniques ainsi qu'une durée de vie largement supérieure à celle des autres bouchons. Le polyéthylène haute densité (PEHD) est le matériau le plus utilisé grâce à ces nombreux avantages qu'il procure tels que:

- leur résistance à la corrosion, ils n'ont donc besoin d'aucune protection contre celle-ci pendant leur durée de vie.
- Les bouchons en PEHD ne se décomposent pas, ne se rouillent pas, et ne perdent pas d'épaisseur sous l'effet des réactions chimiques.

Ainsi, on ne doit pas oublier que même si le PEHD ne représente aucun risque de corrosion, il est toujours un matériau qui vieillit et sa durée de vie peut être affecté par divers

Introduction générale

facteurs tels que , la température, l'humidité, les conditions d'emploi, les contraintes mécaniques, les UV...etc. Les normes ISO9080 et ASTM D2837 prévoient une vie minimale de 50 ans à la pression et à la dégradation chimique de la structure [3].

Cependant, peu de travaux ont traité le vieillissement naturel à long terme du PEHD sous l'action de la température, l'humidité et autre facteur. Cette étude est donc consacrée à l'influence du vieillissement naturel sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques du PEHD utilisé dans le sertissage des bouteilles de boissons gazeuses (coca cola) .LE vieillissement naturel peut avoir comme conséquences une dégradation des propriétés mécaniques (l'allongement à la rupture), ainsi qu'une influence sur les propriétés physico-chimiques comme par exemple un rétrécissement du matériau ou un changement de propriétés thermiques telle que la transition vitreuse T_g , une perte de masse en fonction de la température TD ou une prise de masse (eau, adjuvant technologique).

Afin de mettre en évidence et de constater tous ces phénomènes, nous avons réalisé des essais expérimentaux dans différents laboratoires. quatre parties constituent notre travail.

Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique, qui revient en détail d'un point de vue théorique, sur quelques généralités concernant les matériaux polymères.

Le deuxième chapitre est réservé à la présentation du matériau PEHD, sa formulation et ses propriétés, ainsi que des généralités sur le vieillissement des polymères semi cristallins.

Nous abordons ensuite la partie expérimentale (troisième chapitre) qui comporte la description du matériau étudié et les dispositifs expérimentaux. Les résultats d'essais obtenus et l'interprétations qui en découles feront l'objet d'un quatrième chapitre. Ce travail sera achevé par une conclusion générale.

PRÉSENTATION DE L'ÉTUDE

L'entreprise **Coca- Cola** à rencontré un problème dans le vissage des bouchons qui assurent l'étanchéité et la fermeture des bouteilles de soda en polyéthylène téréphtalate(PET). En effet, des fissures sont apparues sur ces bouchons à leur mise en place. Coca cola à directement remis en cause la qualité des bouchons livrés par l'entreprise **Alpha PET** déclenchant une étude.

En effet, une expertise a été lancée. Un expert a sollicité l'unité de recherche de matériaux procédé et environnement (UR-MPE) de l'université de Boumerdés à fin d'assurer cette étude.

les bouchons livrer par l'entreprise Alpha PET a coca -cola n'en été utilisés qu'après deux ans et demi de stockage dans un entrepôt de cette dernière dans des conditions défavorables.

Cette étude est destinée à évaluer l'influence du vieillissement naturel sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques de ces bouchons et à la vérification de leur conformité par rapport à la norme standard applicables dans se domaine dans le but de détecter d'éventuelles non-conformités qui pourraient être préjudiciables dans l'application de ces bouchons dans le domaine alimentaire.

Chapitre I
Généralités sur
les polymères

I-1 Historique sur les polymères : [1]

Le terme de polymère est très ancien puisque, dès 1866, Berthelot mentionnait que « le styrolène (le styrène actuel), chauffé à 200 °C pendant quelque heures, se transforme en un polymère résineux », avec les travaux de Staudinger (prix Nobel 1953), accepte au cours de la décennie suivante que la théorie «macromoléculaire» a définitivement convaincu de la théorie «micellaire» à laquelle elle était opposée.

Les polymères artificiels et synthétiques avaient conquis leur droit de cité et étaient utilisés comme succédanés de substances rares (artificielle...) ou comme matériaux présentant des propriétés nouvelles engendrant ainsi de nouvelles applications (bakélite...).

La variété des polymères synthétiques découverts par Staudinger est impressionnante et nombre de matériaux polymères utilisés couramment de nos jours ont été préparés pour la première fois par ce chercheur génial. Ses travaux n'ont pas tardé à retenir l'attention des chercheurs de l'industrie chimique et, dès 1933, la firme ICI, au Royaume-Uni, obtenait un polyéthylène dont la production mondiale est encore de plusieurs dizaines de millions de tonnes par an. Peu de temps après (1938) des chercheurs de la firme Du Pont de Nemours conduits par Carothers, après quelques désillusions dans le domaine des polymères, découvraient les polyamides (nylons) et démontraient que les chimistes polyméristes étaient capables d'inventer des matériaux de caractéristiques mécaniques supérieures à celles des matériaux issus des règnes végétal ou animal.

À la fin de la seconde Guerre mondiale, les polymères avaient montré leur capacité à se substituer à de nombreux matériaux traditionnels mais n'avaient cependant pas réussi à se départir d'une réputation de qualité médiocre des objets qu'ils servaient à fabriquer. Des investigations, menées tant dans les laboratoires académiques que dans les centres de recherches industriels, ont abouti à des améliorations surprenantes de nombreuses propriétés et les polymères ont maintenant pénétré les secteurs les plus avancés de la technologie.

I-2 Généralités sur les polymères : [2]

Les polymères, appelés plus communément "matières plastiques", sont indissociables de notre environnement et de notre vie pratique. Ils se sont imposés dans tous les domaines de nos activités: des objets les plus banals jusqu'à des applications techniques sophistiquées, en passant par leur utilisation dans les produits d'hygiène ou alimentaires.

Le plus souvent synthétiques, quelquefois naturels, ils doivent cet essor à leur large gamme de caractéristiques, durs, mous ou élastiques, transparents ou opaques, isolants et quelquefois conducteurs, plus ou moins résistants aux conditions agressives de leur usage, toujours légers

Le terme « polymère » désigne des matières abondantes et variées : des protéines les plus ténues aux fibres de *Kevlar* haute résistance. Certains polymères sont utilisés en solution comme par exemple dans les shampooings ; d'autres forment des matériaux solides. Les polymères ont un comportement viscoélastique. En effet, ils démontrent simultanément des propriétés élastiques et un caractère visqueux.

Les polymères fabriqués à partir d'un seul type de monomère sont désignés par homopolymère (exemples : polyéthylène, polystyrène). Dès qu'au moins deux types de monomère participent à la formation des macromolécules, on parlera de copolymères (cas du styrène-butadiène). La variété des copolymères est très importante. On distingue deux grandes catégories de réactions chimiques permettant la préparation des polymères : *la* polymérisation en chaîne ou polyaddition (pour produire par exemple le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène) et la polymérisation par étapes ou polycondensation (pour synthétiser par exemple le polyéthylène téréphtalate).

I-3 Définition des polymères : [3]

On appelle polymère une grande molécule constituée d'unités fondamentales appelées monomères (ou motifs monomères) reliées par des liaisons covalentes. Un monomère est un composé constitué de molécules simples pouvant réagir avec d'autres monomères pour donner un polymère. Contrairement au polymère, un monomère a une faible masse moléculaire. Le terme macromolécule est souvent utilisé à la place de polymère.

La polymérisation est la réaction qui, à partir des monomères, forme en les liants des composés de masse moléculaire plus élevée, les polymères ou macromolécules. Les noyaux des monomères sont le plus souvent constitués d'un atome de carbone (molécules organiques) ou d'un atome de silicium (polymères siliconés). Un homopolymère est un polymère qui comporte des motifs monomères tous identiques. Un copolymère est un polymère qui comporte des motifs monomères de deux ou plusieurs sortes différentes.

Les polymères peuvent être d'origine naturelle (animale ou végétale) ou d'origine synthétique. Les macromolécules naturelles sont les caoutchoucs, les polysaccharides, le glycogène, l'ADN, les protéines... Les macromolécules synthétiques sont représentées par exemple par le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, le PVC, le PTFE, les polyesters, les polycarbonates, les polysiloxanes, les polyamides...

I-4 Polymérisation : [4]

Deux mécanismes entièrement différents sont utilisés pour la synthèse de polymères lors de la polymérisation. Le premier type de réaction est appelé polymérisation par étape où la croissance des macromolécules est le résultat de réactions chimiques classiques entre les groupements fonctionnels réactifs des monomères.

Une réaction de polycondensation avec libération d'un sous-produit de la réaction, (souvent de l'eau...) est une réaction de polymérisation par étape.

Le deuxième type de réaction est appelé polymérisation en chaîne et résulte de la formation d'un centre actif qui fixe de façon successive de nombreuses molécules de monomère.

Une réaction de polyaddition sans libération de sous produit est une réaction de polymérisation en chaîne. Dans ce cas, le mécanisme implique généralement l'ouverture d'une double liaison (C=C, par exemple) ou l'ouverture d'un cycle.

I-4.1. Représentation schématique de la polymérisation

La chimie macromoléculaire peut se représenter de façon stylisée et schématique sous la forme d'un jeu de construction en deux ou trois dimensions où les macromolécules en présence sont représentées sous la forme de billes reliées les unes aux autres.

Chacune des billes peut être liée à deux ou quatre autres, suivant sa constitution. Celles-ci possèdent des propriétés physico-chimiques intrinsèques pouvant également être schématisées. La bille peut être simple ou plus complexe en fonction de ses propriétés propres. Des groupements chimiques fonctionnels peuvent être représentés par de petits bras attachés sur la bille monomère et leur fonction spécifique peut être, elle aussi, représentée.

Par exemple, un groupement fonctionnel acide sera représenté par un bras portant un signe négatif (-) à son extrémité.

La liaison covalente fonctionnelle du monomère est elle aussi schématisée dans la bille du monomère. Sur la figure 1 où est représenté l'acide acrylique, la bille représente le squelette carboné, le bras représente le groupement fonctionnel acide carboxylique (-COOH) capable

d'être ionisé en présence d'eau. La double liaison réactive est représentée par le symbole (=) dans la bille.

D'autres monomères plus complexes peuvent être représentés de la même façon. La chimie macromoléculaire des polymères en odontologie cosmétique fait appel à la polymérisation en chaîne et plus particulièrement à la polymérisation radicalaire où la croissance du polymère a lieu par addition des molécules de monomère en fin de chaîne.

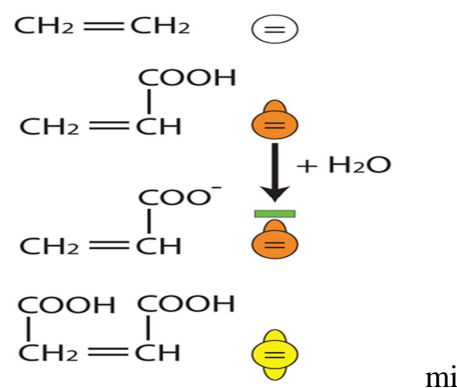


Figure I-1: Représentation schématique d'un monomère (éthylène en blanc, acide acrylique en orange, maléique en jaune).

I-4.2 Polymérisation radicalaire :

Un amorceur de la réaction chimique peut être excité par la chaleur ou par la lumière. En odontologie, la photo polymérisation est fréquemment utilisée pour les matériaux composites dont la matrice est un polymère. Un photo-amorceur excité se transforme en un radical libre très instable qui va interagir avec le monomère le plus proche. Celui-ci est une molécule porteuse d'une double liaison réactive. Le radical libre va capter un électron d'un des doublets électroniques de la double liaison pour former une liaison covalente entre l'amorceur et le monomère. Cette réaction a consommé un électron du radical libre et un électron de la double liaison du monomère.

L'autre électron de cette double liaison va chercher très rapidement lui aussi à se lier et va ouvrir la double liaison d'un autre monomère...

La molécule formée de l'amorceur et du monomère devient un radical libre qui va réagir avec un autre monomère proche, porteur d'une double liaison. C'est la propagation de la réaction de polymérisation radicalaire.

Cette propagation se fait très rapidement dans le milieu réactionnel jusqu'à la terminaison pour aboutir à la formation de macromolécules d'un haut poids moléculaire. La polymérisation radicalaire d'un copolymère d'acide acrylique et méthacrylique est représentée sur la figure I-2.

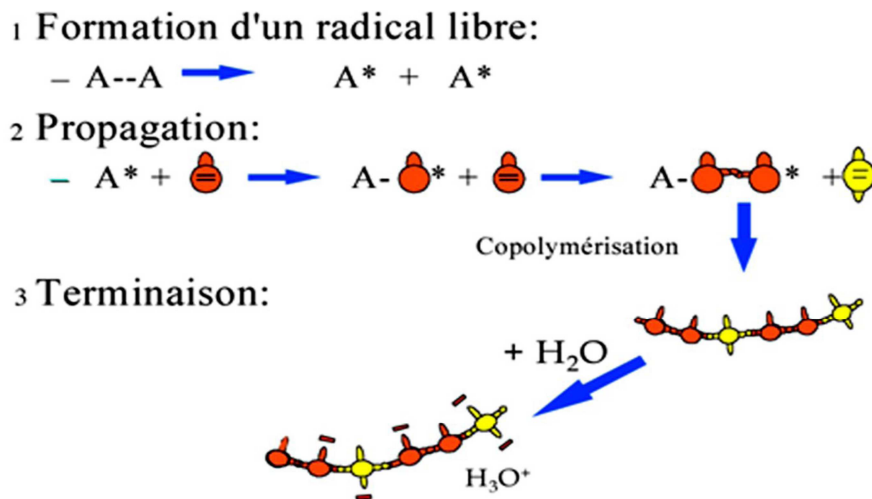


Figure I-2 : Représentation schématique de la polymérisation radicalaire d'un copolymère d'acide acrylique (billes oranges) et méthacrylique (billes jaunes).

Chaque monomère excité se lie, grâce à l'ouverture de sa double liaison, à un monomère adjacent qui peut être de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique, aboutissant à la formation d'un copolymère.

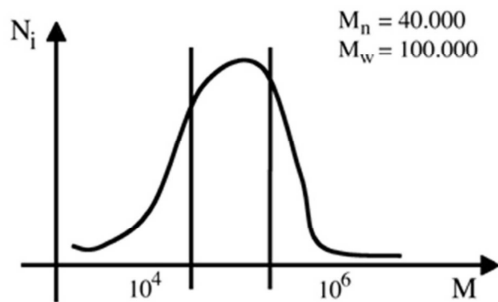
I-4.3. Degré de polymérisation et masse moléculaire :

Un polymère peut être caractérisé par son degré de polymérisation ou sa masse moléculaire. Le degré de polymérisation est le nombre total de monomères contenus dans une macromolécule. Lorsque ce degré de polymérisation (DP) est inférieur à 30, on parle d'oligomère et lorsqu'il est supérieur à 30, c'est un polymère.

Lorsqu'on observe un polymère de synthèse ou un polymère naturel, il est souvent constitué d'un mélange de chaînes macromoléculaires de tailles différentes avec des degrés de polymérisation différents. La masse moléculaire M d'un matériau polymère est calculée de deux façons :

M_w : est la masse moléculaire moyenne de toutes les macromolécules présentes dans le matériau,

M_n : est la masse moléculaire majoritaire dans le mélange.



$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

(N_i est le nombre de chaînes et M la masse moléculaire)

Figure I-3 : Distribution des masses moléculaires d'un polymère poly-dispersé

Lorsque M_n est égale à M_w , toutes les chaînes macromoléculaires du polymère ont la même masse moléculaire et le même degré de polymérisation. Un copolymère résulte de l'union, régulière ou non de plusieurs motifs monomères différents.

I-5. Formulation : [5]

Pour ces applications, les polymères sont généralement mélangés à d'autres substances des charges telles la craie, des additifs tels les antioxydants dans des opérations de formulation. La fabrication des objets eux-mêmes résulte la plupart du temps d'une opération de mise en œuvre dans un procédé industriel qui relève du domaine de la plasturgie.

Additifs: ce qui est ajouté au polymère. Cela peut être des chaînes courtes de polymères, des oligomères ou de petites molécules. Le produit final est un polymère.

Charges: ce sont des éléments organiques et inorganiques d'environ 10 microns que l'on ajoute. Il n'y a pas d'interactions entre charge et polymères. Les charges n'ont donc pas d'effet spécifique sur les propriétés du produit final que l'on appelle alors un polymère chargé.

Renforts: ces éléments ajoutés interagissent avec le polymère originel. Ils servent à optimiser les propriétés (surtout mécaniques). On obtient comme produit final un composite.

I-5.1. Les additifs :

Plastifiants : Ils augmentent la souplesse en diminuant la température de transition vitreuse.

Le problème principal est que les plastifiants migrent.

On utilise principalement des phtalates, des huiles paraffiniques ou du tricrésylphosphate.

En augmentant le volume libre entre les molécules, la température de transition vitreuse diminue. Pour qu'il y ait une bonne adéquation entre polymère et plastifiant, il faut que leurs paramètres de solubilité respective soient assez proches.

On utilise un minimum de 10% de plastifiant en masse dans la composition, sinon le matériau durcit.

Antioxydant : Ils évitent la dégradation du polymère par l'oxygène. On utilise généralement du diterbutylparacrésol.

Stabilisants thermiques : Sous l'effet de la chaleur, le PVC libère de l'acide chlorhydrique HCl et devient très cassant. On utilise alors des pièges à HCl pour stopper la réaction. On se sert généralement de métaux lourds (Pb, Pa, sels de Cd, ...) ou d'huiles époxydes qui sont moins toxiques.

Stabilisants U.V : Un photon U.V. a une longueur d'onde comprise entre 0,28 et 0,40 microns. Ce qui correspond à une énergie de 72 à 100 kcal par mole. Cette énergie est suffisante pour casser une liaison d'un carbone tertiaire. Pour éviter de fragiliser le polymère, on utilise de la phénylsalicilate dont les liaisons tertiaires sont particulièrement faibles. Ce sont celles-là et non celles du polymère qui casseront.

Autres additifs : Agents auto-extinguibles (ou flamme-retardant): des phosphagènes.

Antistatiques: agents hygroscopiques, acides gras, lubrifiants, pellicule métallique, ...: ils permettent d'augmenter l'écoulement des charges en augmentant la conductivité superficielle.

Pigments: inorganiques (denses et opaques, volumineux (oxydes de fer,...) ou organiques (plus brillants et plus petits).

Agents réticulant: pour faire des polymères 3D.

Agents démoulant, lubrifiants: silicones ou esters d'acide gras.

Fongicides: pour tuer les microorganismes qui croissent dans le polymère.

I-5.2 Les charges.

Si les charges (elliptiques ou sphériques) n'ont aucune interaction avec les polymères, on a un polymère chargé. Si les charges interagissent légèrement, on a un polymère à renforts réticulaires. Si les charges interagissent beaucoup on a un composite.

I-5.3 Autres additifs :

Agents auto-extinguibles (ou flamme-retardant): des phosphagènes.

Antistatiques: agents hygroscopiques, acides gras, lubrifiants, pellicule métallique, ...: ils permettent d'augmenter l'écoulement des charges en augmentant la conductivité superficielle.

Pigments: inorganiques (denses et opaques, volumineux (oxydes de fer,...) ou organiques (plus brillants et plus petits).

Agents réticulant: pour faire des polymères 3D.

Agents démoulant, lubrifiants: silicones ou esters d'acide gras.

Fongicides: pour tuer les microorganismes qui croissent dans le polymère.

I-6 Structure des polymères [6]

Les polymères peuvent présenter des architectures extrêmement variables. Ils peuvent être linéaires, ramifiés ou réticulés. Le plus souvent, ils sont amorphes, parfois ils peuvent être, au moins partiellement, cristallisés.

I-6.1 Polymères linéaires :

Les polymères linéaires sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes. Ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du polymère. Ces liaisons secondaires sont des liaisons ou ponts hydrogène ou des liaisons de Van der Waals. Lorsque ces liaisons existent, le matériau devient rigide et présente un comportement de solide. Si la température s'élève, l'agitation moléculaire qui en résulte va rompre progressivement ces liaisons secondaires. Le matériau va pouvoir s'écouler sous son propre poids: il présente alors le comportement d'un liquide visqueux. La température à laquelle se produit cette évolution s'appelle la température de transition vitreuse. La transition vitreuse correspond à l'apparition de mouvements de longs segments de chaîne et marque le passage de l'état vitreux à l'état caoutchouteux.

(a. : homopolymère, b. : copolymère statistique, c. : copolymère alterné, d. :copolymère séquencé).

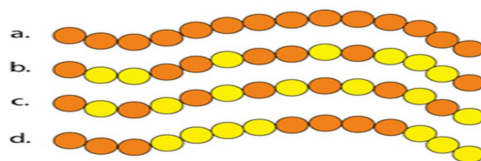


Figure I-4 : Différents polymères linéaires

Les propriétés mécaniques des copolymères varient en fonction du type et de la disposition des monomères. Les rotations de la chaîne sont facilitées ou au contraire rendues plus difficiles en fonction de la nature, de la disposition et de l'encombrement de chacun des monomères.

I-6.2. Polymères ramifiés :

Des chaînes homopolymériques ou copolymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation. Au dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaires.

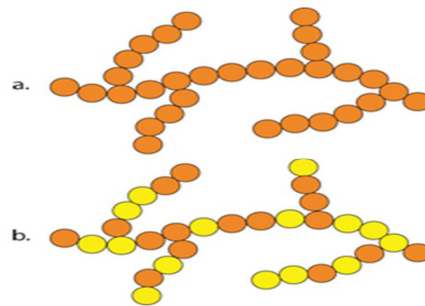


Figure I-5 : Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b)

I.6.3. Polymères réticulés :

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une polycondensation ou d'une polyaddition, et qui conduit à la formation d'un réseau.

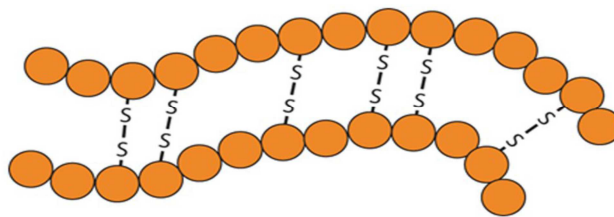


Figure I-6 : polymère réticulé avec ponts di-sulfure reliant deux chaînes

I.6.4. Polymères amorphes et polymères cristallisés :

Les chaînes macromoléculaires peuvent être organisées de façon aléatoire dans l'espace et constituer ainsi une phase amorphe. La phase amorphe est en théorie équivalente à un liquide « figé », sans ordre moléculaire à grande distance. Il existe néanmoins des orientations macromoléculaires préférentielles. Elles peuvent être rangées régulièrement avec

la constitution d'un ordre responsable d'une propriété caractéristique de l'état cristallin: l'aptitude du matériau à diffracter les rayons X selon des angles définis. Ces structures peuvent aussi être objectivables en lumière polarisée. Dans un polymère, les deux états ordonnés et désordonnés peuvent exister dans un même matériau qui est alors de nature semi-cristalline.

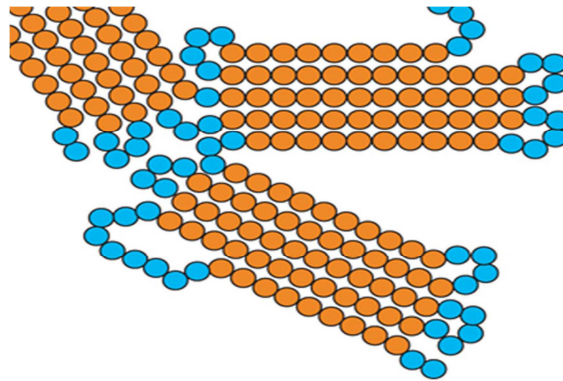


Figure I-7 : Représentation schématique d'un polymère semi-cristallisé

I-7 classes des polymères [6]

Les polymères sont souvent classés d'après leurs propriétés thermomécaniques :

Polymères		
Thermoplastiques		Thermodurcissables
Amorphes	Semi-cristallins	Epoxy, polyester insaturé, vinylester, phénoliques, Polyuréthannes.
PC, PS, PMMA, ABS	PE, PP, Nylon, POM (polyacetal) PTFE, PEEK	

Tableaux : I-1 Classification des polyméries

I-7.1 Les polymères thermoplastiques : Ils deviennent malléables quand ils sont chauffés, ce qui permet leur mise en forme. Ils sont formés de l'entassement de chaînes linéaires (ou légèrement ramifiées). Ce qui relie ces macromolécules entre elles et donne l'apparence de solide au polymère c'est des forces **intermoléculaires** faibles et l'**enchevêtrement**.

Les polymères ou les résines thermoplastiques sont des composés dérivés d'éléments constitutifs organiques se formant naturellement, qui fondent lorsqu'on les chauffe. Ce sont des matières «transformables à l'état fondu », ce qui signifie qu'on peut leur donner des

formes utilisables lorsqu'elles sont en phase liquide (fondues) ou visqueuse. Dans la plupart des procédés de fabrication, les thermoplastiques sont chauffés, puis formés par moulage par injection, extrusion ou thermoformage, avant d'être refroidis afin que le produit fini conserve sa forme. On trouve aujourd'hui de nombreux types de thermoplastiques offrant une vaste gamme de propriétés intéressantes. On peut les rendre aussi souples que le caoutchouc, aussi rigides que le métal et le béton, ou aussi transparents que le verre, pour un usage dans de nombreux produits de tuyauterie et autres composants.

Certains d'entre eux peuvent supporter des températures atteignant 315 °C. D'autres conservent leurs propriétés jusqu'à -73 °C. Ils ne s'oxydent pas, ont une haute résistance à la corrosion et sont d'excellents isolants thermiques et électriques. De part leur légèreté, leur haute résistance mécanique et leur résistance aux effets de l'environnement, les thermoplastiques constituent un matériau idéal pour les installations de tuyauteries industrielles, municipales, commerciales et d'habitations. Une résine thermoplastique est constituée de chaînes linéaires ou ramifiées à liaisons covalentes. Ces chaînes sont liées entre elles par des liaisons faibles de type Van der Waals et hydrogène par exemple.

I-7.2 Les polymères thermodurcissables : Ils se durcissent de façon irréversible, le plus souvent sous l'action de la chaleur en présence de réactifs, Les thermodurcissables sont des mélanges de molécules, de chaînes appelées polymères.

Les thermodurcissables sont des chaînes avec de véritables liaisons chimiques. La forme qu'on leur donne après chauffage est irréversible. S'ils sont soumis à haute température ils cassent. Ils représentent 20% du marché mondial des plastiques.

Une résine thermodurcissable est constituée de chaînes linéaires réticulées. Les chaînes sont liées dans l'espace par des liaisons fortes de type covalent. Nous sommes donc en présence d'un réseau tridimensionnel insoluble et infusible.

I-7.3 Les élastomères : Ils sont déformables de manière réversible.

On tire sur le morceau de caoutchouc et tout est bouleversé. Les molécules sont obligées de s'aligner dans la direction dans laquelle le caoutchouc est étiré. Quand les molécules s'alignent comme ça, elles deviennent plus ordonnées. Si vous étirez suffisamment le matériau, les chaînes vont être suffisamment droites pour cristalliser. Elles n'aiment pas ça, elles préfèrent le désordre.

Quand vous relâchez l'échantillon de caoutchouc que vous avez étiré, les molécules reviennent rapidement à leur état emmêlé et désordonné. Elles reprennent leur entropie

d'origine. Rappelez-vous, elles aiment l'entropie. Quand cela se produit, l'échantillon reprend d'un seul coup sa forme d'origine.

Tous les polymères amorphes ne sont pas des élastomères. L'une des différences est la température de transition vitreuse. Pour aider les élastomères à bien rebondir on les réticule. La réticulation est la formation de liaisons covalentes entre les différentes chaînes du polymère, ce qui les réunit en une seule molécule en réseau. La plupart des objets en caoutchouc contiennent une seule molécule. Quand les chaînes de polymères sont réunies de cette façon, il est très difficile de les tirer hors de leur position d'origine, et l'échantillon reprend d'autant mieux sa forme après avoir été étiré. Mais cela rend les élastomères difficiles à recycler. Comment faire fondre une seule molécule? Pour que les élastomères soient recyclables, il faut trouver une méthode pour attacher les molécules ensemble lorsqu'on utilise le caoutchouc, mais qui permette de séparer les chaînes quand on veut le mettre en œuvre. La solution s'appelle thermoplastique élastomère.

I-8 Les polymère d'usage alimentaire[7]

Parmi les matériaux plastiques les plus courants, on trouve

I-8.1 le polystyrène (P S)

ce polymère du styrène est surtout utilisé dans les emballages de produits laitiers (yaourts, crème fraîche, desserts lactés) et les gobelets pour distributeurs automatiques. Le polystyrène expansé (P S E) intervient dans la fabrication des barquettes et des matériaux de calage (électro -ménager) ou la coque des téléviseurs.

I-8.2 le polyéthylène (PE) et le polypropylène (PP)

ils font partie de la famille des polyoléfines, constitués essentiellement à partir d'éthylène et de propène. Ils entrent principalement dans la fabrication de films d'emballage. Le polyéthylène basse densité est surtout utilisé dans la fabrication des films rétractables ou étirables pour la palettisation. Le polyéthylène haute densité intervient dans la fabrication de bouteilles, flacons, bidons (huiles de moteurs, phytosanitaires), conteneurs, caisses et casiers, ou films pour expédition. Les films d'emballage de paquets de cigarettes, de fleurs, bonneterie, produits alimentaires secs sont eux en polypropylène.

I-8.3 le polychlorure de vinyle (PVC)

Il est utilisé pour faire des conduites d'alimentation d'eau ou dans la fabrication de films à usage alimentaire ou médical (poches à sang), mais l'exemple le plus connu est celui des

bouteilles d'eau, d'huile, de vin ou de vinaigre. Si le même polymère de base entre dans la fabrication de ces bouteilles, la nature des additifs, elle, est différente. En effet, si on remplissait d'huile une bouteille d'eau, la bouteille se ramollirait car une grande quantité d'additifs spécifiques à la formulation passerait dans l'huile, mais surtout parce que la formulation de la bouteille d'eau ne présente pas la même perméabilité à l'huile que la formulation de la bouteille d'huile. En conséquence, l'huile peut pénétrer dans la paroi de la bouteille d'eau et jouer le rôle du plastifiant.

I-8.4 le polyéthylène téréphtalate (PET)

ce plastique de la famille des polyesters a, contrairement au PVC, une très faible perméabilité au CO₂. Il est donc employé dans la fabrication des bouteilles de boissons gazeuses ; il intervient aussi dans la fabrication de flacons de produits cosmétiques.

I-8.5 le polytétrafluoréthylène (P T F E) :

ce sont des polymères fluorés que l'on trouve dans les revêtements anti-adhésifs comme les poêles Tefal.

CONCLUSION

Plusieurs qualités permettent d'expliquer cet engouement pour l'emballage plastique : facilité de mise en œuvre à l'aide de technologies variées (extrusion, injection, thermoformage, moulage...), conditionnements à haute cadence, aptitude à des usages variés, matériau que l'on peut colorer et imprimer, performances remarquables pour une faible consommation de matière, solidité et légèreté. En effet, l'une des principales caractéristiques du plastique est son remarquable rapport qualité/poids. Ainsi par exemple, un sac de sortie de caisse, un pot de yaourt, un flacon d'adoucissant, un film de palettisation ont vu leur poids réduit de 45 à 70% en moins de 20 ans. Cette performance des plastiques permet le meilleur rapport poids contenant/contenu. Il en résulte de considérables économies de transport. On peut, par exemple, transporter 10 kg dans un sac à bretelles de 6 g, conditionner 9 litres d'eau avec 250 g de bouteilles, et un film de 14 g regroupe 6 bouteilles de 1,5L chacune. Des développements technologiques permettront sans doute encore des réductions de poids.

Abréviations de quelques polymères

PP: Polypropylène

PE: Polyéthylène

PA :Polyamide

PVC: Polychlorure de vinyle

PET :Polyéthylène téréphtalate

PEbd : Polyéthylène à basse densité

PEhd: Polyéthylène à haute densité

PSE :Polystyrène expansible

PMMA: Polyméthacrylate de méthyle

PEEK : Polyéthyletherketone

PC : Polycarbonate

PTFE : Polytétrafluoroéthylène

Chapitre II

Généralités sur le polyéthylène

Introduction

Ce premier deuxième chapitre est consacré à la description des polymères semi cristallins, et plus particulièrement du polymère qui nous intéresse dans le cadre de cette étude, le polyéthylène a haute densité. Nous aborderons dans un premier temps la description morphologique de ce type de polymère, basée sur une description multi-échelle. Puis nous traiterons successivement les modes de dégradation des polymères, à savoir le vieillissement physico-chimique et la sollicitation mécanique.

II-1 Généralités sur le PE

Cette matière plastique représente à elle seule environ un tiers de la production totale des matières synthétiques et constitue la moitié des emballages plastiques. Plusieurs millions de tonnes de polyéthylène sont produites chaque année car c'est un matériau extrêmement polyvalent et important sur le plan économique et écologique. Grâce à sa structure chimique simple, le polyéthylène prime sur la plupart des autres matériaux car il peut être réutilisé. Au cours de ces dernières années, le recyclage des produits usés en PE a pris de plus en plus d'importance : 50% du PE constituant les sacs poubelle sont recyclés. Le polyéthylène est translucide, inerte, facile à manier et résistant au froid. Il existe différents polyéthylènes classés en fonction de leur densité. Celle-ci dépend du nombre et de la longueur des ramifications présentes dans le matériau. On distingue deux familles: le PEBD ou polyéthylène basse densité et le PEHD polyéthylène haute densité.

II-1.1 Le polyéthylène basse densité:

Le PEBD est utilisé dans les domaines les plus divers. Sa densité est inférieure à celle de l'eau. Il présente une bonne résistance chimique, il est olfactivement, gustativement et chimiquement neutre pour les denrées alimentaires. Il est transparent, peut être facilement transformé et se prête très bien au soudage. Sa durée de vie est très longue à cause de sa grande stabilité mais il se recycle bien. Les principales applications du PEBD sont des produits souples : sacs, films, sachets, sacs poubelle, récipients souples (bouteilles de ketchup, de shampoing, tubes de crème cosmétique ...)

Il est obtenu par polymérisation radicalaire à température et pression élevées (150 à 300 °C sous 1200 à 2500 bar), d'où une structure irrégulière, ramifiée. Il est souple, même à très basse température (– 50 °C), et présente un toucher doux.

II-1.2 Le polyéthylène a haute densité

Le PEHD est utilisé pour des objets plastiques rigides. On le trouve par exemple dans des bouteilles et des flacons, des bacs poubelles, des cagettes, des tuyaux, des fûts, des jouets, des ustensiles ménagers, des boîtes type « Tupperware », des jerricans...

Certains sacs plastiques sont constitués par du PEHD : lorsque le sac se froisse facilement sous la main, avec un bruit craquant et revient spontanément à sa forme d'origine, c'est du PEHD. Lorsque le touché est plus « gras », que le plastique se froisse sans bruit et se perce facilement avec le doigt, De même formule théorique que le PEBD, il est obtenu par polymérisation radicalaire à température modérée sous faible pression (50 à 100 °C sous 20 à 50 bar). Sa structure est plus régulière que celle du PEBD, il est plus rigide et plus résistant à la chaleur (jusqu'à 120 °C). on combinant entre ces deux grande famille en obtient:

II-1.3 Le polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL)

Ce copolymère d'éthylène, mélangé à de petites quantités d'un autre alcène (C4 à C8), combine la souplesse du PEBD et la solidité du PEHD, d'où son intérêt en sacherie.

II-1.4 Le polyéthylène super tenace

C'est un polyéthylène de très haute masse molaire, sans aucune ramification, très cristallin. Ce nouveau matériau présente, à poids égal, la plus forte résistance à la traction connue actuellement. Applications du polyéthylène supertenace: câbles, notamment pour la marine.

II-2 Définition du PEHD:

Le polyéthylène haute densité est un polymère thermoplastique de grande diffusion. Il fait partie de la famille des polyoléfinés, au même titre que les polyéthylènes basse ou moyenne densité, et le propylène, qui font l'objet d'articles séparés dans le présent traité. Les principales qualités du PE-HD : résilience même à basse température, résistance aux produits chimiques, faible sensibilité à l'eau, imperméabilité à la vapeur d'eau, excellentes propriétés électriques, en font un matériau de choix dans les applications les plus variées comme l'extrusion-soufflage de corps creux, l'injection d'articles les plus divers, l'extrusion de films, tubes et câbles pour ne citer que les plus importantes.[2]

II-3 Structure du polyéthylène

Polyéthylène est un nom générique utilisé afin de décrire les polyoléfinés issues de la polymérisation de l'éthylène. Ce sont probablement les polymères les plus couramment utilisés, en effet ils sont employés pour la fabrication des sacs plastiques, des bouteilles

d'emballage et de certains jouets. Il en existe de nombreux types mais ceux-ci sont généralement classés dans deux grandes familles qui se définissent en fonction de leur masse volumique :

- polyéthylènes basse densité ou PE-BD : $0,92 \text{ g/cm}^3 < \rho < 0,94 \text{ g/cm}^3$.

- polyéthylènes haute densité ou PE-HD : $0,95 \text{ g/cm}^3 < \rho < 0,97 \text{ g/cm}^3$

En 2008, la quantité produite de plastiques synthétiques a été de 245 millions de tonnes. Le polyéthylène à lui seul représente un quart de cette production en raison de son faible coût de fabrication et de ses bonnes propriétés physiques et mécaniques. De plus ce polymère permet une mise en forme généralement aisée telle que l'extrusion ou l'injection. Il possède également d'excellentes propriétés d'isolation électrique et de résistance aux chocs et présente une grande inertie chimique et biologique (contact alimentaire).

Le polyéthylène est un matériau thermoplastique obtenu par polymérisation de l'éthylène (C₂H₄) menant à des macromolécules composées par la répétition du motif $-(\text{CH}_2)-$

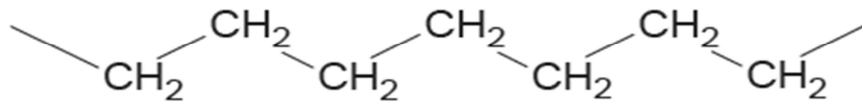


Figure II-1 : Représentation semi-développée de la chaîne macromoléculaire du polyéthylène.

C'est en 1933 dans les laboratoires de la société anglaise I.C.I., que E. Fawcett et R. Gibson découvrent un procédé de fabrication du polyéthylène fondé sur la polymérisation radicalaire de l'éthylène à haute pression conduisant à des chaînes ramifiées. Cette synthèse sera utilisée à l'échelle industrielle à partir de 1939. L'architecture macromoléculaire irrégulière résultant de cette technique a pour conséquence une cristallisation difficile du matériau qui est alors appelé polyéthylène à basse densité (PEBD).

La découverte du PE-HD sous la forme d'un polyéthylène linéaire, appelé PE-L, date des années 50 et est due à quatre équipes appartenant à trois laboratoires différents. En 1945, Bailey et Reid de la Phillips Petroleum Company utilisent un catalyseur à base d'oxyde de nickel et d'oxyde de chrome pour synthétiser du PE-L. En 1950, Zletz de la Standard Oil of Indiana met au point un catalyseur à base d'oxyde de molybdène. En 1951, Hogan et Banks de la Phillips Petroleum Company améliorent le procédé existant par l'utilisation d'oxyde de chrome et d'oxyde d'aluminium. Enfin en 1953, Karl Ziegler, à l'Institut Max Planck, met au

point un procédé basse pression utilisant un catalyseur appartenant à la famille de catalyseurs dits de Ziegler-Natta. De nouveaux catalyseurs furent développés dans les années 1990 par Dow et Exxon, ce sont les métallocènes, qui ont la particularité d'assurer un meilleur contrôle de la dispersion des masses moléculaires, de la dispersion des comonomères le long de la chaîne et du degré de branchement long et branchement court du polyéthylène.

Aujourd'hui le PE-HD est obtenu par polymérisation cationique catalysée de l'éthylène. On utilise principalement les catalyseurs Ziegler-Natta et les catalyseurs au chrome. Les catalyseurs "Ziegler-Natta" (exemple le tétrachlorure de titane $TiCl_4$) sont constitués d'un composé halogéné d'un métal de transition des groupes 4 ou 5 (titane, vanadium...) et d'un composé alkylé d'un métal des groupes 2, 12, 13 (béryllium, magnésium, zinc, aluminium...). Leur productivité est supérieure à 30 kg de polymère pour 1 g de catalyseur. Les catalyseurs au chrome sont des dépôts supportés d'oxyde de chrome, réduits et activés à haute température (400 à 800°C). En 2002, la production a été réalisée à 52 % en suspension, 38 % en phase gazeuse et 10 % en solution. En 2003 la production de polyéthylène haute densité s'élevait à 505000 tonnes uniquement pour la France.

II-3.1. Description multi-échelles de la structure du polyéthylène

La structure du polyéthylène peut être décrite à différentes échelles, partant de la macromolécule pour arriver à l'échantillon macroscopique. Cinq échelles se distinguent, la structure moléculaire, directement issue des réactions de synthèse du polymère, la structure conformationnelle, c'est-à-dire l'arrangement spatial de la chaîne macromoléculaire, l'échelle des phases amorphe et cristalline, l'organisation entre elles sous forme de sphérolites constitue l'échelle microscopique, et enfin la dernière échelle représente l'échantillon macroscopique (Figure I-2).[3]

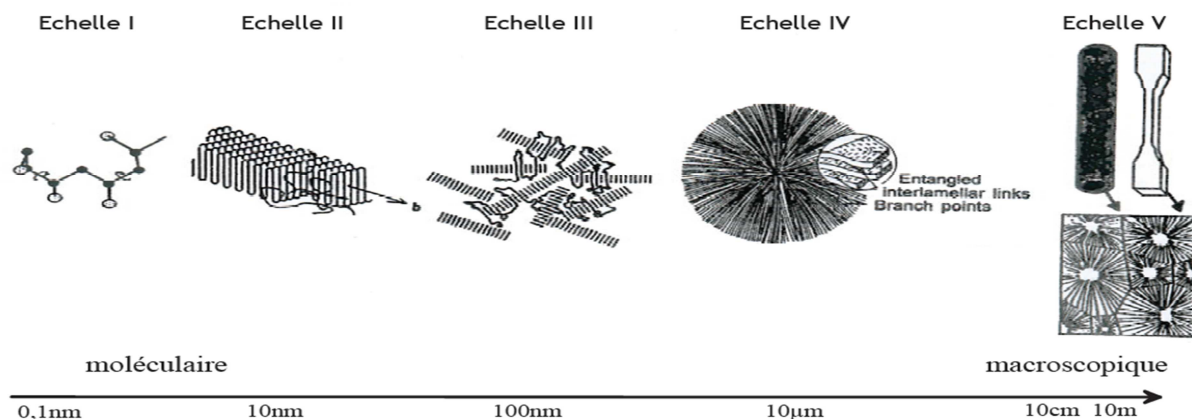


Figure II-2 : Représentation des différentes échelles structurelles d'un matériau polymère.

II-3.1.1. Structure moléculaire (échelle I)

Une macromolécule est constituée d'une chaîne principale appelée squelette sur laquelle des atomes de nature chimique différente ou des molécules peuvent se substituer de façon plus ou moins régulière, à certains atomes appartenant au monomère constitutif d'origine. Dans le cas où les groupes d'atomes disposés latéralement sur le squelette ont une structure chimique identique à celle de la chaîne principale, on parle de ramifications ou de branches. La présence de ces substituants peut avoir deux effets, soit ils rendent la chaîne principale et l'ensemble des macromolécules plus mobiles et flexibles, soit au contraire ils tendent à rigidifier l'édifice macromoléculaire. La macromolécule du polyéthylène est obtenue par la répétition de l'unité constitutive de masse molaire M_0 (Figure I-3). Le nombre de répétition n de cette unité est appelé degré de polymérisation (DP). Il est donc possible de calculer la masse molaire de la macromolécule selon l'expression $M=n.M_0$. [3]

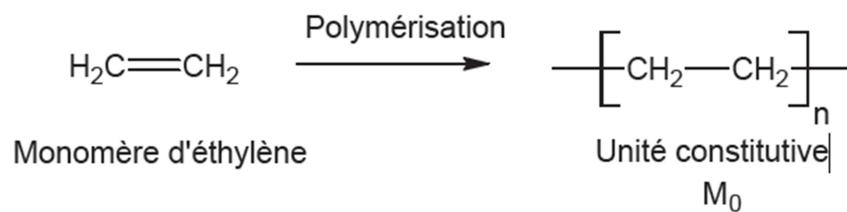


Figure II-3 : Représentation de la polymérisation du polyéthylène.

II-3.1.2. Structure conformationnelle (échelle II)

La chaîne macromoléculaire est caractérisée par une conformation locale qui correspond à l'orientation relative des segments et des groupes latéraux des chaînes. La conformation locale dépend de la structure covalente locale et des interactions entre atomes et groupements d'atomes. Elle résulte des possibilités de rotation autour des liaisons covalentes en fonction de l'encombrement stérique des différents groupements fixés sur la chaîne. Une seconde caractéristique des chaînes macromoléculaires est la conformation globale à l'échelle de la chaîne (Figure I-4). Elle définit la position relative des atomes de carbone constituant l'ossature de la chaîne. Dans le cas du PE, la chaîne macromoléculaire peut adopter deux conformations globales : en pelote statistique ou en zigzag plan[4]

II-3.1.3. Structure des états amorphe et cristallin (échelle III)

La structure cristalline du polyéthylène est constituée par l'assemblage périodique de chaînes ayant une conformation régulière, liées entre elles par des liaisons faibles de Van Der Walls. La configuration la plus stable et la plus couramment rencontrée est la maille

orthorhombique (Figure I-6), dont les paramètres déterminés par Bunn en 1939 [4] sont : $a=0,740$ nm, $b=0,493$ nm, $c=0,253$ nm, l'axe c correspondant à l'orientation des chaînes macromoléculaires.

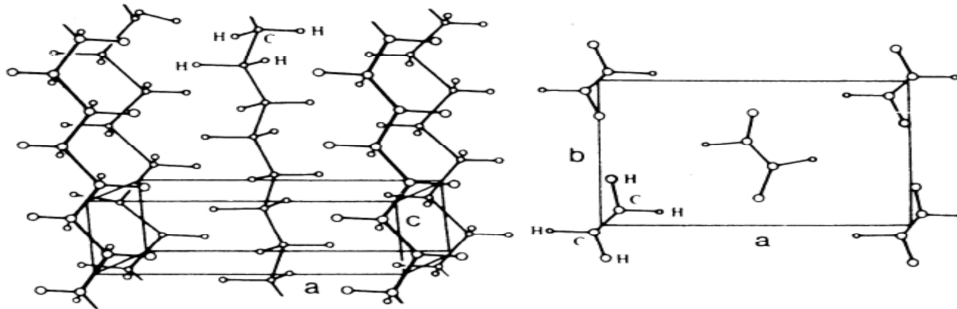


Figure: II-4 : Maille cristalline du polyéthylène.

La phase amorphe, quant à elle est caractérisée par l'absence d'ordre à grande distance, c'est-à-dire, l'ordre des macromolécules par rapport à leurs proches voisins, à la différence d'un ordre à courte distance, qui décrit les états d'ordre qui ne se rapportent qu'aux premiers voisins. L'agitation thermique entraîne l'apparition et la disparition continue de ces ordres.

A l'état amorphe, les macromolécules linéaires sont imbriquées de façon complexe et leur comportement dépend largement de la température. A haute température, elles adoptent une conformation en pelote statistique. Si l'on refroidit le polymère, l'état structural va se figer, c'est la transition vitreuse (T_g). Structurellement, cette zone amorphe est constituée de différents types d'organisation au niveau de ses chaînes : elle contient des boucles de chaînes repliées repénétrant dans les cristallites, des chaînes traversant plusieurs cristallites, des extrémités de chaînes et même des chaînes indépendantes [5]. De plus la phase amorphe est caractérisée par une entropie et une enthalpie plus élevées que la phase cristalline.

Une troisième phase, appelée interphase faisant l'intermédiaire entre la phase cristalline et la phase amorphe a pu être mise en évidence par spectroscopie Raman [6, 7]. Celle-ci est partiellement ordonnée et constituée de segments de chaîne en conformation trans.

La stabilité du polymère est assurée par les liaisons inter macromoléculaires de type Van der Waals entre les différents segments de chaîne. Celles-ci sont d'énergie beaucoup plus faible que les liaisons intra moléculaires de type covalente que l'on trouve entre les atomes constituant la chaîne (Tableau II-1)

Type de liaison	Covalente		Van der Walls		
	C – C	C – H	C...C	C...H	H...H
Energie (kJ/mol)	19,8	23,7	0,1 – 0,5	0,7 – 1,2	0,1 – 0,5
Distance (nm)	0,154	0,109	0,34 – 0,85	0,29 – 0,7	0,23 – 0,6

Tableau II-1 : Energie et distance des interactions de Van der Walls et des liaisons covalentes.

L'arrangement de ces phases pour constituer l'échelle IV se fait par une alternance de lamelles cristallines et de zones amorphes (Figure I-7), les lamelles cristallines étant connectées à la phase amorphe par des fragments de molécules appelées molécules de liaisons [2].

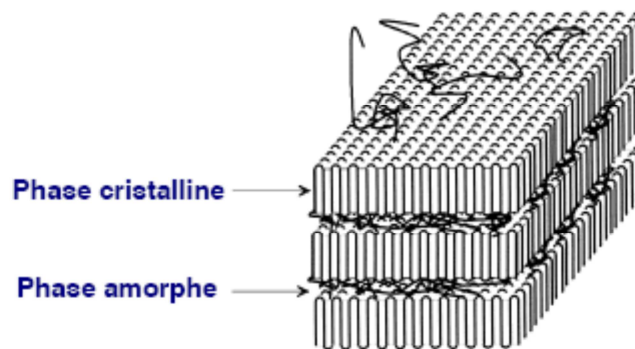


Figure II-5 : Morphologie semi cristalline du polyéthylène.

II-3.1.4. Arrangement des cristaux et de la phase amorphe (échelle IV)

Dans les polymères cristallisés à partir de l'état fondu comme le polyéthylène, les lamelles cristallines ainsi que la phase amorphe s'organisent en arrangements semi-cristallins dont la taille peut varier d'un micromètre à plusieurs millimètres. Les plus communément rencontrés sont les sphérolites (Figure I-8).

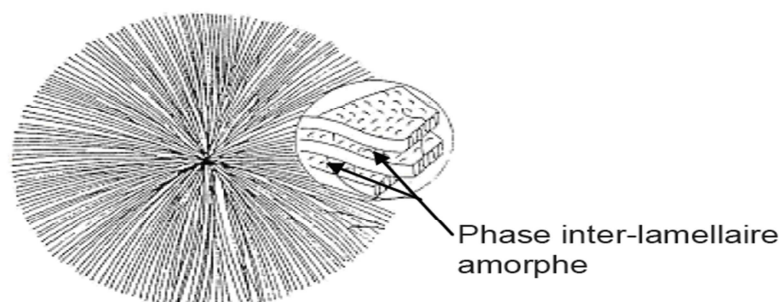


Figure II-6 : Représentation schématique d'un sphérolite et des lamelles le constituant.

Un sphérolite est un arrangement polycristallin, constitué de lamelles cristallines radiales séparées par la phase amorphe. Ils croissent à partir de leur centre avec une symétrie sphérique jusqu'à entrer en contact entre eux de façon à occuper tout l'espace disponible. La direction radiale correspondant à la direction de croissance représente une direction cristallographique. Dans le cas du polyéthylène, cette direction correspond à l'axe b de la maille orthorhombique. Les propriétés optiques des sphérolites permettent d'en faire une observation optique entre polariseurs croisés présentant le plus souvent une extinction en croix de Malte. Une autre méthode d'observation consiste à réaliser une attaque acide visant à dissoudre la phase amorphe, la visualisation est ensuite faite à l'aide d'un microscope à force atomique [8].

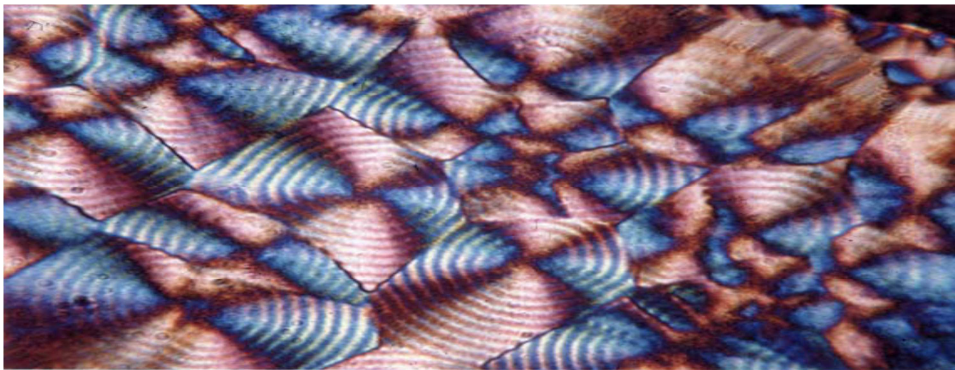


Figure II-7 : *Sphérolites d'un polyéthylène observés en microscopie optique en lumière polarisée.*

II-4. Propriétés [2]

Les propriétés d'un objet en polyéthylène haute densité dépendent :

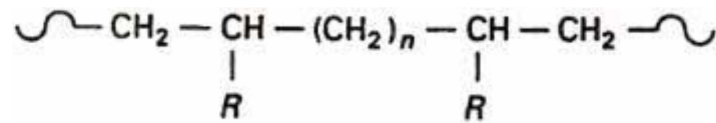
- de ses paramètres structuraux : cristallinité, masse volumique et distribution des masses molaires ;
- de la conception de la pièce ;
- des conditions de mise en œuvre ;
- de paramètres d'utilisation comme le type et la durée des contraintes, la température.

II-4.1-1 Paramètres structuraux

II-4.1.1 Structure chimique et cristallinité

La polymérisation de l'éthylène seul, selon un procédé à basse pression, conduit au polyéthylène homopolymère:

La polymérisation de l'éthylène en présence d'une oléfine comonomère (propylène, butène-1, hexène-1, octène-1) produit un copolymère



les branchements $-R$ étant $-(\text{CH}_2)_n - \text{CH}_3$ avec $n = 0, 1, 3, 5$ selon que le comonomère utilisé est du propylène, du butène, de l'hexène ou de l'octène. Le nombre de branchements R dans le copolymère est proportionnel à la teneur en comonomère incorporé. Il faut signaler que, même en l'absence de tout comonomère, le PE-HD homopolymère peut contenir 1 à 2 branchements courts ($-\text{CH}_3$) pour mille atomes de carbone de la chaîne principale. Ces branchements correspondent à des accidents de polymérisation. Le PE-HD est un polymère semi-cristallin. L'introduction de branchements courts dans la chaîne carbonée, favorisant l'encombrement stérique, abaisse la masse volumique du PE-HD et sa cristallinité.[2]

II-4.1.2 Propriétés mécaniques

Rigidité

La rigidité d'une pièce en polyéthylène haute densité est d'autant plus élevée que la cristallinité du polymère est importante ; dans une moindre mesure, elle baisse quand la masse molaire augmente.

Comportement au choc

La résistance au choc varie en sens inverse de la rigidité. La résistance au choc d'une pièce en polyéthylène haute densité est d'autant meilleure que :

- sa masse molaire est plus élevée (mais sa transformation est plus difficile)
- sa cristallinité est plus faible (mais sa rigidité également)
- la température est plus élevée (mais la rigidité décroît fortement avec la température)
- la distribution des masses molaires est plus étroite (pour les pièces injectées), les tensions internes étant plus faibles. L'excellent comportement au choc à froid du polyéthylène haute densité est lié à sa température de transition vitreuse de l'ordre de -125 oC.

Comportement au fluage

Le fluage caractérise l'évolution au cours du temps (allongement, fléchissement, écrasement) d'une pièce soumise à une charge constante : c'est une manifestation de la viscoélasticité des plastiques. Il faut tenir compte de cette propriété pour le dimensionnement de pièces soumises à des contraintes de longue durée. Le comportement au fluage peut être évalué au cours d'essais mécaniques simples de traction monoaxiale ou de flexion ; il est d'autant meilleur que la masse molaire est importante.

Résistance à la fissuration sous contrainte

Les pièces en polyéthylène haute densité soumises à des contraintes internes ou externes dans un milieu liquide polaire peuvent se fissurer. Ce phénomène apparaît au cours du temps d'autant plus vite que la température est plus élevée. Les milieux les plus agressifs sont surtout les agents tensioactifs (détergents, émulsionnants, alcools, huiles de silicone, etc.). La résistance à la fissuration sous contrainte (Environmental Stress-Cracking Resistance : *ESCR*) du polyéthylène haute densité est relativement modérée Elle augmente quand la masse molaire augmente et quand la cristallinité diminue.

Dureté

Le polyéthylène haute densité a une dureté relativement faible (il est rayé par l'ongle). Sa dureté varie relativement peu d'une résine à l'autre et augmente avec la cristallinité.

Résistance à l'abrasion

La surface paraffinique du polyéthylène haute densité lui assure un faible coefficient de friction. Sa résistance à l'abrasion augmente avec la masse molaire et la cristallinité ; elle est remarquable pour les PE-HD de masse molaire très élevée.

II-4.1.3 Propriétés chimiques**Résistance aux produits chimiques**

Le polyéthylène haute densité, par sa nature paraffinique non polaire, résiste bien aux acides forts non oxydants et aux bases fortes

Cette bonne résistance chimique est exploitée pour le transport des matières dangereuses dans des fûts extrudés-soufflés en polyéthylène haute densité de masse molaire élevée.

La résistance chimique augmente avec le taux de cristallinité et, dans une moindre mesure, avec la masse molaire ; elle diminue fortement quand la température augmente.

En revanche, le PE-HD gonfle légèrement dans les solvants aliphatiques et davantage dans les solvants aromatiques dans lesquels il se dissout partiellement à haute température. Il est

attaqué par les substances très oxydantes telles que les halogènes et les acides minéraux oxydants concentrés (acides nitrique et perchlorique, oléums...)[2]

II-4.1.4 Propriétés physiques [9]

De nombreuses propriétés physiques des polymères ont été étudiées durant les dernières décennies, telles que la fusion, la cristallinité, les propriétés diélectriques etc.... Dans le cadre de cette étude, nous allons uniquement nous focaliser sur les propriétés de cristallinité et des processus de relaxation, qui nous serviront dans la suite de l'étude pour suivre les différents phénomènes intervenant au cours des vieillissements (physico-chimique et mécanique).

Cristallinité et fusion

La sensitométrie permet d'obtenir le taux de cristallinité à partir de la détermination expérimentale de la masse volumique ρ du matériau et en considérant les masses volumiques de la phase amorphe (ρ_a) et cristalline (ρ_c). Les taux de cristallinité en masse X_{cm} et en volume X_{cv} sont donnés par les relations

$$X_{cm} = X_{cv} \times \frac{\rho_c}{\rho}$$

$$X_{cv} = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a}$$

Propriétés	Unité	Moyenne Densité	Basse Densité	Haute Densité
Poids Volumique	Kg/m ³	930 à 945	915 à 929	946 à 960
Coefficient de Poisson		0.40	0.45	0.40
Module en Flexion	Mpa	600 à 900	300 à 600	600 à 1300
Résistance Traction au seuil	Mpa	15 à 23	7 à 15	23 à 30
Allongement Rupture	%	500 à 1000	500 à 1000	500 à 1000
Température de transition vitreuse	°C	-110	-110	-110
Conductivité thermique	W/m°C	0,48	0,48	0,48
Point de Fusion	°C	~125	~120	~135
Coefficient de Dilatation	10 ⁻⁴ K ⁻¹	2x10 ⁻⁴	2x10 ⁻⁴	2x10 ⁻⁴

Tableau: II-2 Propriétés mécaniques des différents polyéthylènes (Hert, 1982)

II-5 Vieillissement des polymères

On appelle vieillissement, tout phénomène d'évolution lente et irréversible de la structure et/ou de la composition d'un matériau sous l'effet de son instabilité propre, de l'interaction avec l'environnement, de sollicitations mécaniques ou bien de leurs effets combinés (Verdu,1984). Plusieurs types de vieillissement affectent les polymères : le vieillissement chimique, physique et biologique. Dans la pratique, les différents vieillissements se superposent et les trois phénomènes interfèrent.

II-5.1 Généralités sur le vieillissement des polymères semi cristallins

Le vieillissement des thermoplastiques se manifeste par une dégradation souvent irréversible de leurs propriétés physiques, chimiques ou mécaniques. Ce phénomène de dégradation entraîne la notion de « durée de vie » du matériau, c'est-à-dire le temps nécessaire pour qu'une propriété atteigne un seuil critique en dessous duquel le matériau n'a plus les propriétés attendues. Les différents mécanismes responsables de la dégradation des polymères peuvent être classés dans deux grandes catégories : les vieillissements physiques et chimiques.

II-5.2 Vieillissement physique

Par convention, on appelle vieillissement physique tout phénomène de vieillissement n'impliquant pas une altération chimique des macromolécules ou des additifs. On distingue :

- les vieillissements physiques avec transfert de masse dans lesquels la matière est adsorbée ou désorbée par le matériau (pénétration de solvants, migration d'adjuvant,...).
- les vieillissements physiques sans transfert de masse pour lesquels il n'y a pas d'échange de ce type, ce qui concerne en particulier les vieillissements sous contrainte mécanique et les phénomènes de relaxation.

II-5.3 Vieillissement chimique

Le vieillissement chimique concerne quant à lui tous les phénomènes conduisant à une modification chimique du matériau. Dans la pratique, il s'agit le plus souvent d'un vieillissement entraîné par l'attaque d'un réactif chimique. On rencontre donc différents modes de dégradation, tels que thermochimique, radiochimique, hydrolytique ou photochimique. Dans le cadre de cette étude, c'est plus particulièrement le vieillissement photochimique qui nous intéresse.

II-5.4 Mécanisme de coupures de chaîne

Ce mécanisme de dégradation se traduit par une diminution de la masse moléculaire moyenne du polymère, il peut être schématisé par la Figure I-12:

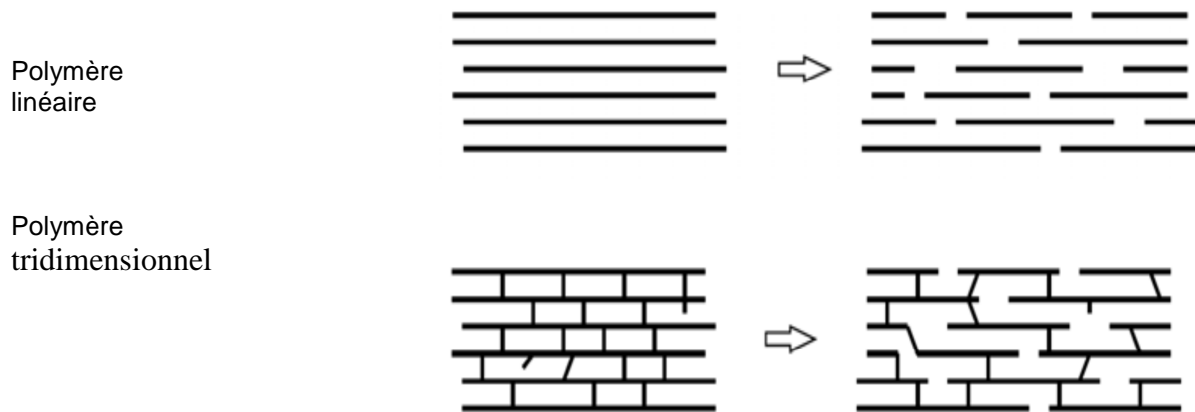


Figure II-8 : *Processus de coupures de chaînes macromoléculaires.*

Différentes techniques d'analyses permettent de caractériser le processus de rupture de chaîne suivant le type de polymère. Dans le cas d'un linéaire tel que le polyéthylène, les méthodes classiques de GPC et de viscosimétrie donnent accès à la mesure de la masse moléculaire. Dans le cas de polymères tridimensionnels, les mesures de la température de transition vitreuse T_g (qui diminue avec le temps), et du gonflement (qui augmente) sont utilisables.

II-5.5 Réticulation

C'est le processus inverse de la coupure de chaîne, il se traduit par la formation de ponts entre les segments voisins de macromolécules (Figure I-9).

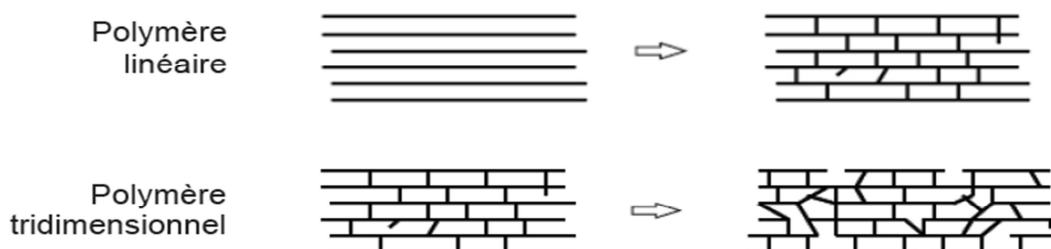


Figure II-9: *Représentation schématique des processus de réticulation dans un polymère.*

Ce mécanisme de dégradation se traduit par une augmentation de la masse moléculaire moyenne à cause de l'association des différentes chaînes. Cependant ces deux mécanismes interviennent dans la plupart des cas simultanément, rendant ainsi l'étude de la photodégradation des polymères complexes [10,11]

II-5.6 Vieillessement à la lumière

polyéthylène haute densité est sensible au rayonnement solaire, plus particulièrement dans le domaine ultraviolet (UV). Après une exposition prolongée, le vieillissement se traduit par une baisse de la résistance au choc et de l'allongement à la rupture ; la teinte peut être altérée. Notons que les effets du vieillissement sur les propriétés mécaniques sont moins sensibles dans le cas d'objets à parois épaisses. Une stabilisation bien étudiée en fonction de la durée d'exposition des objets et de l'intensité du rayonnement permet, par incorporation d'agents anti-UV dans le polymère, d'obtenir une importante amélioration de sa résistance à la lumière. L'addition de **noir de carbone** bien dispersé est encore plus efficace et permet d'allonger la durée de vie du PE-HD.

II-5.7 Comportement au feu

Le polyéthylène haute densité s'enflamme vers 340°C en présence d'une flamme. Sa température d'auto-ignition est d'environ 350°C. La combustion s'entretient d'elle-même si la concentration en oxygène de l'air ambiant est supérieure à 17 %. En plus du dioxyde de carbone et de l'eau, le polyéthylène haute densité dégage, dans des conditions de combustion incomplète, de l'oxyde de carbone, des hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques et différents produits oxygénés. Le polyéthylène haute densité est généralement classé **M4** à l'essai selon la norme NF P 92-501. L'addition d'agents ignifugeants et de charges inertes améliore ce classement.[12]

II-5.8 Perméabilité

Le polyéthylène haute densité a une perméabilité relativement importante aux gaz tels que le dioxyde de carbone et l'oxygène, aux arômes et à certains liquides ; par contre, par son caractère hydrophobe, il a peu tendance à fixer l'eau et sa perméabilité à la vapeur d'eau est faible (tableau 3). La grande perméabilité du PE-HD aux vapeurs de certains produits tels que les solvants aliphatiques, aromatiques et chlorés s'explique par la solubilité de ces produits dans le polyéthylène. Dans le domaine de l'emballage, quand un produit conditionné doit être protégé de l'oxydation, ou pour éviter la diffusion de certains de ses constituants et arômes,

les techniques d'enduction ou de co-extrusion du PEHD avec des matériaux très imperméables peuvent être envisagées. La perméabilité du polyéthylène haute densité diminue lorsque le taux de cristallinité augmente et quand la température diminue.[12]

II-6 Contrôle

II-6.1 Méthodes de contrôle

Les paramètres structuraux des polyéthylènes haute densité sont mesurés par des techniques de laboratoire plus ou moins sophistiquées.

II-6.1.1 Cristallinité

Le taux de cristallinité peut être mesuré par analyse thermique différentielle, diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge. Les contrôles de routine porteront essentiellement sur la mesure de la masse volumique standard (*MVS*). L'échantillon est une pastille de polyéthylène moulée dans des conditions rigoureuses de pression (510 N/cm²), de température et de programme de refroidissement (14 °C/min). La mesure est faite à l'aide d'une balance hydrostatique selon la norme **ISO 1183**.

II-6.1.2 Masse molaire

La masse molaire peut être mesurée par chromatographie d'exclusion stérique (ancienne GPC) ou par détermination de la viscosité intrinsèque en solution. Dans la pratique, la masse molaire

moyenne est estimée d'après l'indice de fluidité à chaud ou *MFR* (*Mass Flow Rate*) anciennement, en anglais : *Melt-Index* (*MI*). La mesure consiste à déterminer la masse de polyéthylène fondu qui s'écoule pendant 10 min à 190 °C à travers une filière normalisée sous l'action d'un piston lesté d'une masse. L'indice de fluidité selon la norme **ISO 1133** est mesuré sous une charge :

- de 2,16 kg pour les résines de faible masse molaire ;
- de 5 kg pour les résines de masse molaire moyenne ;
- de 21,6 kg pour les résines de masse molaire élevée.

Une valeur indicative de la largeur de la distribution des masses molaires (permettant de comparer différents grades) peut être donnée par le rapport *FRR* (*Flow Rate Ratio*) ou par des mesures rhéologiques[2]

II-6.1.3 Autres contrôles

Les contrôles de fabrication peuvent porter également sur :

- la présentation : propreté, granulométrie, coordonnées colorimétriques, brillance ;
- la teneur en additifs et la dispersion de ceux-ci ;

- les propriétés mécaniques : caractéristiques en traction et en flexion, dureté, point de ramollissement Vicat, température de fléchissement sous charge, etc.
- les propriétés rhéologiques : viscosité à l'état fondu, taux de gonflement
- la résistance à la fissuration sous contrainte
- les tests d'odeur et de goût

II-7 Conformité, normes spécifiques

Pour certaines applications, il est indispensable que la qualité de polyéthylène haute densité utilisé soit conforme à certaines normes, législations ou recommandations en vigueur dans les domaines d'utilisation concernés [règlements de transport des matières dangereuses, marques de qualité (tubes et réservoirs) (§ 4)]. Le lecteur se reportera au paragraphe Normalisation en [Doc. A 3 315]. Il est important de souligner qu'il n'existe pas d'obligation de reprise des normes de l'Organisation Internationale de Normalisation (ISO) dans la collection des normes françaises gérées par l'AFNOR ; par contre, les normes établies par le Comité Européen de Normalisation (CEN) s'imposent en normalisation nationale aux comités membres qui les ont approuvées.

II-8 Alimentarité [2]

La conformité aux diverses législations alimentaires en vigueur est exigée pour les applications pour lesquelles le polyéthylène haute densité peut être en contact avec les aliments. Elle est également souvent demandée par les fabricants de jouets. Les attestations fournies par les producteurs de matière première les engagent sur la conformité de la composition du polyéthylène haute densité. Il est important de signaler qu'il est du ressort du conditionneur d'effectuer :

- les tests de migrations nécessaires pour garantir la compatibilité de l'emballage avec le produit emballé ;
- le contrôle des propriétés organoleptiques.

CONCLUSION

Ce chapitre donne une description du matériau, sa composition, sa formulation ainsi que ses propriétés. Le rapport quantitatif des monomères constituant le polymère lui attribue des propriétés spécifiques. La formulation fait intervenir des charges, des plastifiants et des agents de vulcanisation afin d'apporter à ce dernier les propriétés requises lors de son utilisation en service. Les propriétés obtenues que ce soit physico-chimiques, électriques ou mécaniques doivent être satisfaisantes pour l'utilisateur de ce matériau. C'est la raison pour laquelle les fabricants travaillent sans cesse et plusieurs procédés de mise en œuvre sont recherchés.

Chapitre III

Matériau et techniques expérimentales

Introduction

Sur la base de la bibliographie précédemment réalisée (chapitre I,II), ce chapitre est consacré à la caractérisation mécanique de notre matériau particulièrement à l'étude des conséquences du vieillissement naturel sur les chaînes macromoléculaires du PEHD. Dans un premier temps nous décrivons les l'appareillages analytiques et les protocoles utilisés pour la réalisation des essais. Et la deuxième partie sera consacrée a la caractérisation physico chimique de notre matériau.

III-1 Matériau étudié

III-1.1 Polymère étudié PEHD

Le matériau utilisé dans cette étude est un polyéthylène à haute densité, PEHD (Moplen EP445L) fabriqué dans un premier temps sous forme de granulés, importé par l'entreprise ALEPHA-PET située à TIDJLABINE (Algérie). Il a été ensuite extrudé afin de fabriquer des bouchons. Il s'agit d'un thermoplastique semi-cristallin, comportant une phase amorphe et une phase cristalline, se présentant sous forme d'un agrégat sphéroïtique. Sa masse molaire est de l'ordre de 500 g/mol, les températures de fusion et de transition vitreuse sont respectivement de 135 °C et de -125 °C, et la masse volumique égale à 0,97 g/cm³.

Le grade PE100 est l'une des dernière évolution des résines polyéthylène, et de ce fait, garantit les meilleures caractéristiques mécaniques de toutes les résines polyéthylène sur le marché.

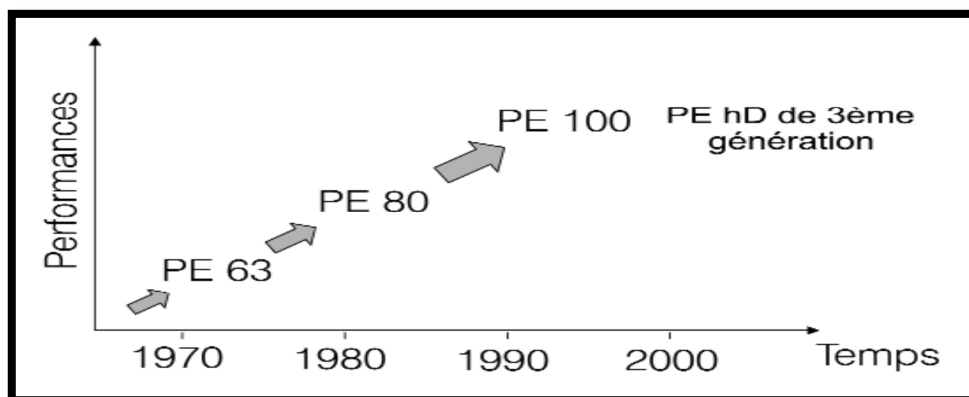


Figure III.1: Evolution du polyéthylène

III-1.2 Mode d'obtention des bouchons en PEHD:

III-1-2.1 Le processus d'injection

Les bouchons en PEHD sont fabriqués par l'injection plastique. Les granulés sont placés dans une machine appelée boudineuse ou extrudeuse. Cette machine chauffe le granulé, le transforme en pâte à 230°C et l'injecte à travers un outillage de forme. Les bouchons sont calibrés en diamètre extérieur (30mm) et en épaisseur. Une fois mouler les bouchons durcissent presque instantanément grâce à un système de refroidissement intégré. Ils transitent dans une enceinte de refroidissement par circulation ou aspersion d'eau.



Figure III.2: Presse à injection pour bouchons

III-1.3 Les échantillons étudiés

Les échantillons ont été livrés par l'Expert en matériel industriel Mr : ARIS Mouloud, ces échantillons sont des bouchons en PEHD de coloration rouge utilisés pour les bouteilles de boisson, ces bouchons sont classés en deux types:

- Bouchons de type 01: étiquetés par la marque Coca Cola (figure 01), contenant dans une boîte notée par les dates de fabrications 03, 04 et 12 /07/2010.
- Bouchons de type 02: ne contiennent aucun signe (figure 01), et donnés dans une boîte notée par les dates de fabrications 28/11/2012.

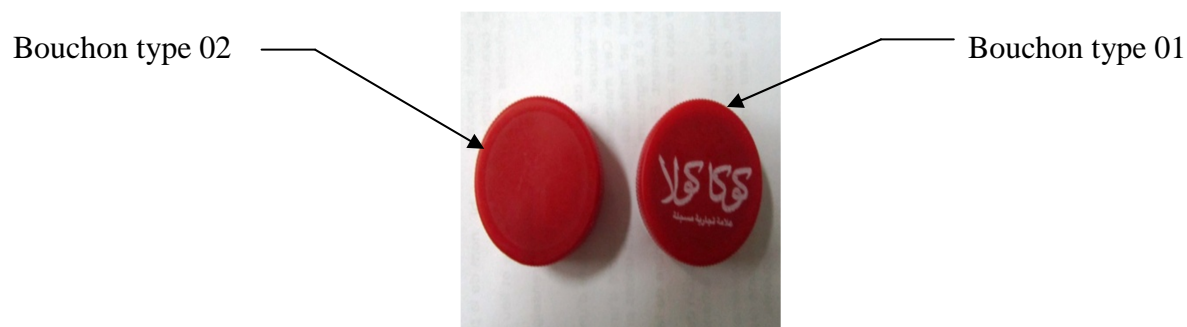


Figure III.3: les échantillons étudiés

III-1.4 Propriétés physico-chimiques et mécaniques initiales des bouchons fabriqués à partir du Moplen EP445L

Caractéristiques techniques	
Densité	0,9 g / cm ³
Indice de fluidité	(MFR) 6,0 g/10 min (230 ° C/2.16Kg)
Module de traction	1500 MPa
Contrainte au seuil d'écoulement	30 MPa
Allongement à la rupture	> 350%
Allongement à rendement	7,0%
Résistance au choc Charpy entaillé	2,5 kJ / m ² (-20 ° C)
Résistance au choc Charpy entaillé	3,5 kJ / m ² (0 ° C)
Résistance au choc Charpy entaillé	5,5 kJ / m ² (23 ° C)
Température de ramollissement Vicat A/50	151 ° C
Température de ramollissement Vicat B/50	80 ° C

Tableau III.1 Propriétés du(PEHD) Moplen EP445L

ETUDE DES DIFFERENTES TECHNIQUES D'ANALYSES POUR UNE MEILLEURE CARACTERISATION DE L'INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT SUR LE (PEHD)

III-2 Techniques expérimentales

Dans cet partie, nous présentons tout d'abord la méthodologie adoptée pour étudier le comportement mécanique du PEHD à partir d'essais simples Traction uni axiale pour les deux types de bouchons(01 et 02)et le contrôle non destructif CND. Nous détaillerons ensuite la technique gravimétrique ,ATG et de spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) utilisées pour une caractérisation chimique. Le comportement thermique du polyéthylène à haute densité est étudié par la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Ces outils sont complétés par la microscopie électronique à balayage (MEB) pour une étude morphologique du matériau avant et après le vieillissement et enfin le teste d'absorption d'humidité.

III-2.1 Appareillages analytiques et Protocoles d'essais

III-2.1.1 Caractérisation mécanique : essais de traction uniaxiale

L'évolution du comportement mécanique du polyéthylène est évaluée par un essai de traction uniaxiale. Cet essai permet de mesurer le degré de résistance à la rupture d'un matériau. Il consiste à placer une éprouvette du matériau entre deux mors de la machine de traction puis à appliquer une contrainte jusqu'à la rupture de l'éprouvette. Les essais de traction menés au cours du temps, permettent notamment de déterminer l'évolution de la déformation à la rupture, ϵ_R (exprimée en %) en fonction du temps de vieillissement du PEHD ainsi que le module de Young et la contrainte max (Figure III-4)

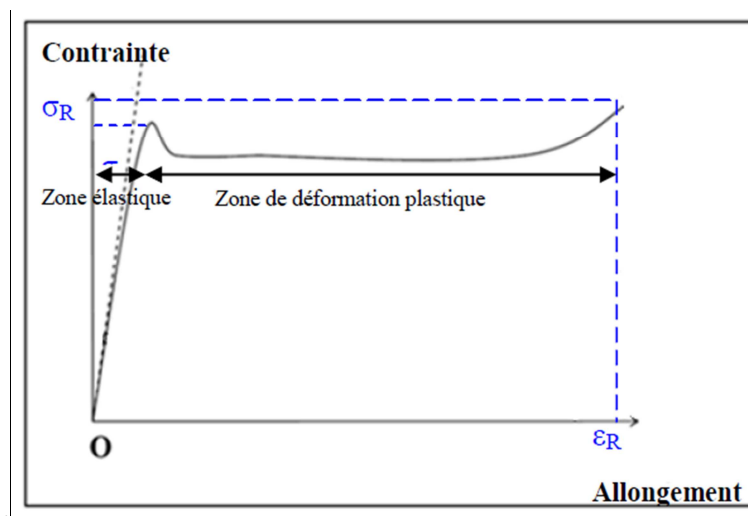


Figure III.4: Courbe de la contrainte appliquée à l'éprouvette en fonction de son allongement, pour la détermination des caractéristiques mécaniques du PE

Les essais de traction ont été réalisés sur une machine de traction munie d'un capteur de force de 10kN. Afin de tenir compte de la dispersion des résultats, dix essais de traction ont été réalisés dans le cas des échantillons non vieillis à l'état initial, et 10 essais ont été réalisés dans le cas des échantillons vieillis.

III-2.1.2 La machine utilisée pour la caractérisation mécanique

pour la caractérisation mécanique nous avons utilisés une machine de type **ZWICK 10**, cette dernière est constituée de deux compartiments, traction et flexion, elle est commandée automatiquement par un micro-ordinateur ou manuellement par la boîte de commande qui se situe sur la colonne droite de la machine.

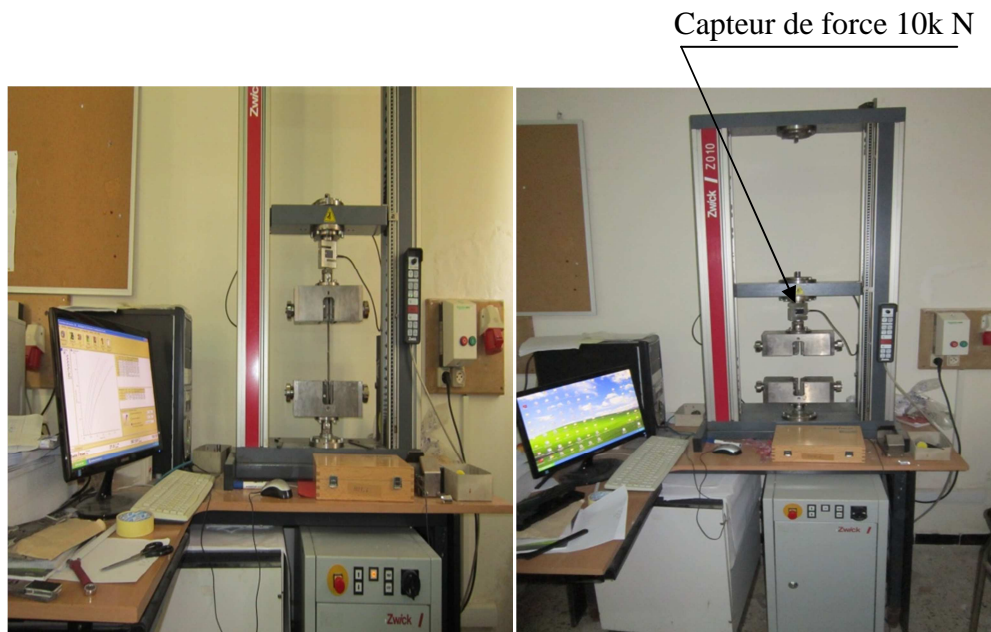


Figure III.5: Banc d'essai de Traction.

Les essais ont été réalisés au sein de l'université des sciences de l'ingénieur de Boumerdès au niveau d'unité de recherche Matériaux Procéder et environnement (UR-MPE) dans des conditions de travail thermique ambiantes et isotherme sur des lanières plates. Celles-ci ont été découpées directement sur les bouchon, en utilisant un kuteur.

III-2.1.3 Objectif de l'essai de traction :

On a sollicité les différentes lanières en traction uni-axiale, ces essais ont pour but de déterminer qualitativement si le matériau est fragile ou ductile, rigide ou souple. Aussi, ils permettent de quantifier certaines propriétés mécaniques telles, module d'Young, la résistance maximale ou la contrainte et l'allongement à la rupture en traction. Ainsi de voir l'influence du vieillissement naturel sur les propriétés mécaniques de ces derniers

III-2.1.4 Conditions de déroulement des essais mécaniques :

Les essais sont réalisés sur des lanières de dimension (90x4,x1,) mm sur l'appareil **ZWICK 10** avec une vitesse de traverse de 02mm/min, pour l'étude du comportement à la rupture et pour la mesure des propriétés élastiques. Les conditions d'essais étant fixées par la norme ISO 527. Le logiciel TestExpert 12.0 nous a permis d'effectuer les calculs nécessaires à partir des courbes expérimentales obtenues. La rigidité ainsi que les propriétés à la rupture de chaque lot ont été évaluées sur dix lanières. L'échantillon est disposé verticalement entre deux mors à serrage manuel, avec une distance entre points de serrage de 40 mm. Le mors inférieur est relié à un bâti fixe, tandis que le mors supérieur est relié à une traverse mobile dans le sens vertical. Le capteur de force utilisé est de 10 (KN)

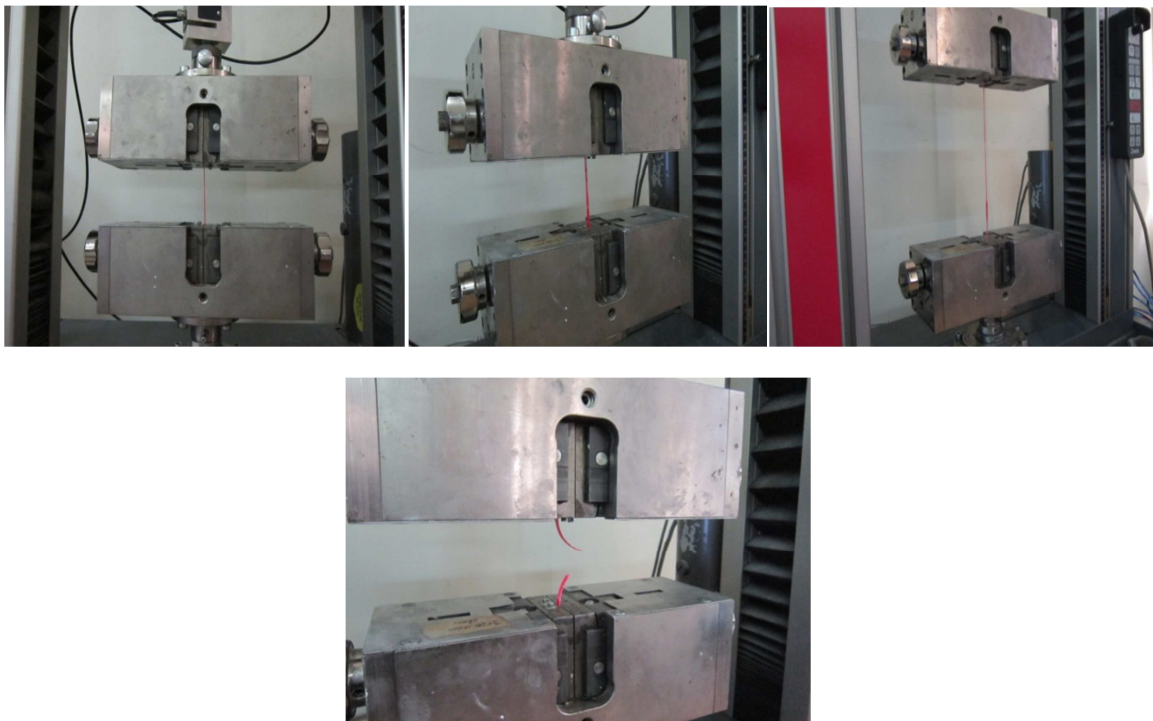


Figure III.6 : Essai de traction

III-3 Contrôle non destructif par ultrasons

Le contrôle non destructif par ultrasons a été effectué au niveau du Centre de Recherche Scientifique et Technique en soudage et contrôle et **CRSTCS** a Cheraga (Alger)

Les techniques ultrasonores sont devenues l'outil privilégié pour le contrôle et l'évaluation non destructives des propriétés mécaniques des matériaux. Ces techniques présentent l'avantage d'être adaptées à une très large gamme de matériaux. Pour des milieux hétérogènes à l'échelle microscopique, comme par exemple, les matériaux plastique, l'outil acoustique autorise l'évaluation des propriétés mécaniques du milieu homogénéisé à l'échelle de la longueur d'onde. Les méthodes de caractérisation ultrasonores s'avèrent maintenant un outil essentiel et incontournable pour l'identification et l'évaluation du comportement mécanique du milieu à l'échelle macroscopique. [1]

.III-3.1 Principe

Les ultrasons sont des ondes sonores qui se propagent dans les milieux élastiques à des fréquences supérieurs à 20 000 Hz. Les ondes ultrasonores possèdent toutes les propriétés générales des ondes élastiques. elles n'ont de propriétés remarquables que par l'interaction qu'elles peuvent avoir avec les milieux dans lesquels elles se propagent. Le principe de base du contrôle ultrasonore consiste à envoyer une onde élastique par l'intermédiaire d'un transducteur dans le matériau à contrôler et de recevoir un signal réfléchi par des différentes discontinuités qui existe dans ce milieux. Il existe en général, deux méthodes principales d'utilisation des ultrasons: méthode par contact et méthode par en immersion

III-3.2 Dispositif expérimental

Deux transducteurs ultrasonores identiques de type Panamertics V413 de fréquence 10 MHz sont fixés sur des supports sonde, qu'on peut régler à l'aide de deux pignons : l'un pour l'orientation verticale et l'autre pour l'orientation transversale. Le diamètre de l'émetteur est de 7.5mm alors que le diamètre du récepteur est de 9.5mm pour s'efforcer de recevoir tout le faisceau émergent dans une incidence oblique. Pour assurer la propagation des ondes ultrasonores, on a utilisé comme milieu élastique l'eau douce dans lequel la pièce et les sondes sont immergées [x]Les transducteurs sont reliés à un générateur d'impulsions ultrasonores de type OLYMPUS, Modèle 5800Pr, lui-même relié à un oscilloscope. Les signaux visualisés sur l'oscilloscope (Tektronix TDS, modèle 3054) sont récupérés sur ordinateur par le biais d'une liaison GPIB.

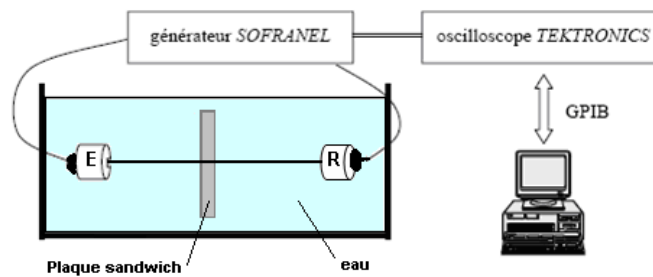


Figure III.7: Banc d'essai pour caractérisation ultrasonore. OLYMPUS

III-3.4 Mesures en ondes longitudinales

L'échantillon est immergé dans un liquide et maintenu perpendiculairement au faisceau incident. Le liquide d'immersion et L'échantillon sont traversés par des ondes longitudinales

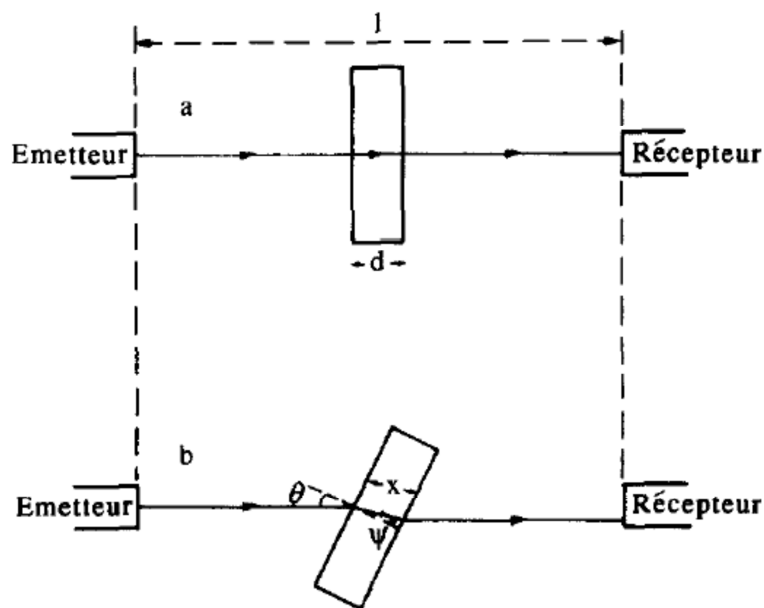


Figure III-9 Représentation du trajet d'une onde acoustique pénétrant dans L'échantillon :
(a) sous incidence normale ; (b) sous incidence oblique.

III-3.6 Vitesse de propagation.

Le temps de parcours de l'onde ultrasonore dans un échantillon d'épaisseur d est :

$$t_l - t_0 = d \left(\frac{1}{c_l} + \frac{1}{c_0} \right)$$

Avec:

t_l : temps total de parcours de l'onde (liquide + échantillon) ; t_0 : temps de parcours de l'onde dans le liquide d'immersion en l'absence d'échantillon , c_l : vitesse de propagation de l'onde longitudinale dans l'échantillon ; c_0 : vitesse de propagation dans le liquide d'immersion avec $c_0=1450$ m/s. Les mesures sont effectuées pour différentes épaisseurs d'échantillons. La variation de $t - t_0$ en fonction de d : est une droite dont la pente permet de remonter à la valeur de c_l **Figure III-9.a**

III-3.7 Mesures en ondes transversales [2]

Lorsqu'une onde acoustique arrive à la surface de séparation entre un liquide et un solide, il y a possibilité de changement de mode de vibration, c'est-à-dire qu'il peut y avoir apparition de faisceaux réfléchis et réfractés aussi bien sous forme d'ondes longitudinales que transversales. L'élimination des ondes longitudinales dans un solide permet d'étudier la propagation des ondes transversales. En pratique, il existe deux façons possibles pour éliminer les ondes longitudinales, soit par une rotation de l'échantillon, soit par une rotation des transducteurs. Dans notre expérience, une rotation est appliquée à l'échantillon jusqu'à atteindre une valeur θ pour laquelle seules les ondes transversales traversent l'échantillon (**Figure III-9. b**).

III-3.8 Vitesse de propagation.

Si l'échantillon est en place, le temps de parcours dans l'échantillon est :

$$t_0 - t' = \frac{d}{\cos \psi} \left(\frac{1}{c_t} - \frac{\cos(\psi - \theta)}{c_0} \right)$$

avec:

t' : temps total de parcours de l'onde (liquide + échantillon) ;

c_t : vitesse de propagation de l'onde transversale ;

θ angle d'incidence ;

ψ : angle de réfraction des ondes transversales.

En fait, les vitesses de propagation et les angles sont liés par la loi de Snell-Descartes

$$\frac{c_0}{\sin \theta} = \frac{c_t}{\sin \psi}$$

La différence $t_0 - t'$ peut donc s'écrire :

$$t_0 - t' = \frac{d}{c_0} (\sin \theta \cot \psi - \cos \theta).$$

L'angle d'incidence θ étant maintenu fixe pour un matériau donné, t_0 ayant été préalablement déterminé, la mesure de t' pour différentes épaisseurs d'échantillons permet de calculer ψ et de remonter ainsi à la vitesse de propagation de l'onde transversale dans le matériau immergé.

Pour les bouchons non vieillis = 50°

Pour les bouchons = 47° vieillis

III-3.9 Méthode de calcul

On utilise cette méthode de contrôle non destructive pour essayer d'évaluer l'évolution des propriétés mécaniques des échantillons en PEHD. Les ultra-sons sont des vibrations mécaniques dont la vitesse et la direction de vibration (longitudinale ou transverse) dépendent de la densité et des propriétés des matériaux. Nous avons utilisé un dispositif par immersion, les mesures sont réalisées à température ambiante. L'onde longitudinale s'obtient simplement en plaçant l'échantillon perpendiculairement à l'axe des transducteurs, et l'on fait apparaître l'onde transversale en inclinant l'échantillon par rapport à cet axe. On mesure le temps de vol dans l'échantillon et connaissant la distance entre les transducteurs, la vitesse de propagation dans l'eau, l'épaisseur de l'échantillon et son inclinaison par rapport à la normale, on déduit facilement la vitesse de propagation de l'onde dans notre matériau. Pour ensuite calculer les propriétés mécaniques, on s'aide des relations simples pour les solides homogènes isotropes et élastique :

– pour les ondes longitudinales ou ondes de compression, la vibration particulière se fait selon la direction de la propagation de l'onde.

$$V_L = \sqrt{\frac{E \cdot (1 - \nu)}{\rho \cdot (1 + \nu) \cdot (1 - 2\nu)}}$$

Pour les ondes transversales ou ondes de cisaillement, la vibration particulière se fait orthogonalement à la direction de la propagation de l'onde

$$V_T = \sqrt{\frac{E}{2\rho \cdot (1 + \nu)}}$$

Avec :

- V_L : vitesse de propagation de l'onde longitudinale ;
 - V_T : la vitesse de propagation de l'onde transversale ;
 - ρ : masse volumique du matériau ;
 - E : module de Young ;
 - ν : coefficient de poisson
- } On en déduit deux propriétés indépendantes

$$E = \rho V_T^2 \frac{3V_L^2 - 4V_T^2}{V_L^2 - V_T^2} \quad \nu = \frac{1}{2} \frac{V_L^2 - 2V_T^2}{V_L^2 - V_T^2}$$

III-4 Analyses physico-chimiques

La caractérisation chimique et morphologique a été effectuée au sein du laboratoire de recherche de chimie de l'université mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou

Les caractérisations physico-chimiques peuvent être considérées comme des mesures destructives, que se soit du point de vue physique (obtention de poudre de manière mécanique) ou chimique (dégradation des produits). Celles-ci sont cependant utiles car elles vont nous permettre de connaître la structure interne et fonctionnelle du polymère, ainsi que l'évolution de cette structure avec les contraintes endurées.

III-4.1 caractérisation chimique

Afin de voir si notre matériau a subi des modifications au niveau des groupements chimiques, nous avons réalisé un examen par infrarouge à transformée de Fourier. L'analyse a été effectuée sur les deux types d'échantillons.

III-4.1.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier est une technique de mesure basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau par la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques. Un spectre IR est représenté sur un graphe qui reporte la transmission (T, l'inverse de l'absorption : $T = -\ln 1/A$) en fonction du nombre d'onde, l'inverse de la longueur d'onde.

III-4.1.2 Le Principe de la spectroscopie infra- rouge :

Dans les molécules, les liaisons vibrent à une fréquence bien déterminée qui dépend des atomes de la liaison mais aussi de l'environnement de la liaison. Pour une fréquence donnée, ces liaisons rentrent en résonance : l'énergie apportée est alors consommée : les molécules absorbent et la transmission diminue. Si on représente sur un graphe l'évolution de la transmission en fonction de la fréquence, ou plus généralement (pour des questions pratiques) du nombre d'onde (la fréquence divisée par la vitesse de la lumière dans le milieu), on observe des variations. Chaque pic (chaque absorption) est donc caractéristique d'un certain type de liaison. [3]

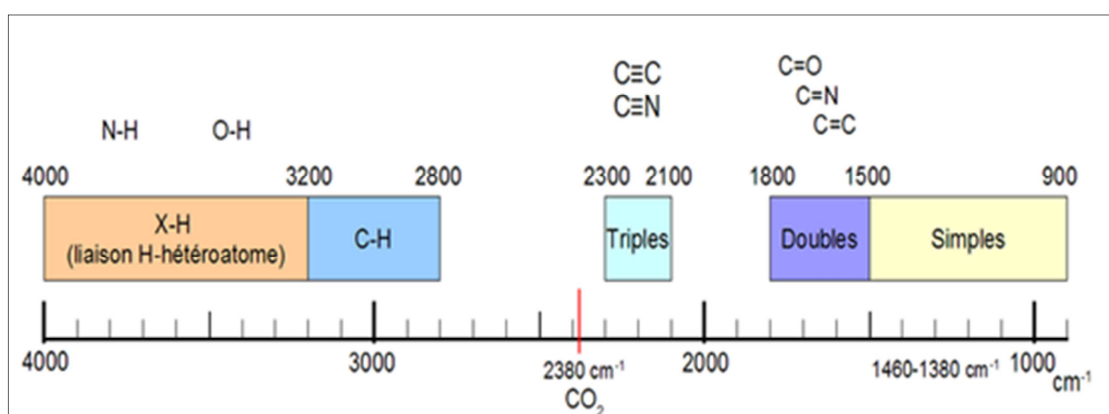


Figure III.10 : Domaines d'absorption correspondant à divers types de liaisons chimiques[3].



Figure III.11: Spectrophotomètre FTIR

L'appareil utilisé est de type FTIR-4800 piloté par un ordinateur à l'aide du logiciel SHIMADZU. Les spectres ont été mesurés dans le domaine allant de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} . Chaque spectre a été enregistré à la suite de 32 balayages avec une résolution d'un pas de 2 cm^{-1} .

III-4.1.3 mode d'obtention des pastilles

Le procédé consiste à broyer une quantité de l'échantillon avec un sel purifié (le KBr dans notre cas) à raison d'un milligramme (1mg) de polymère pour cent milligramme (100mg) de KBr afin de supprimer les effets de diffusion des gros cristaux. Ce mélange poudreux est ensuite comprimé dans une presse pour fournir une pastille translucide à travers laquelle un faisceau de spectromètre peut passer.

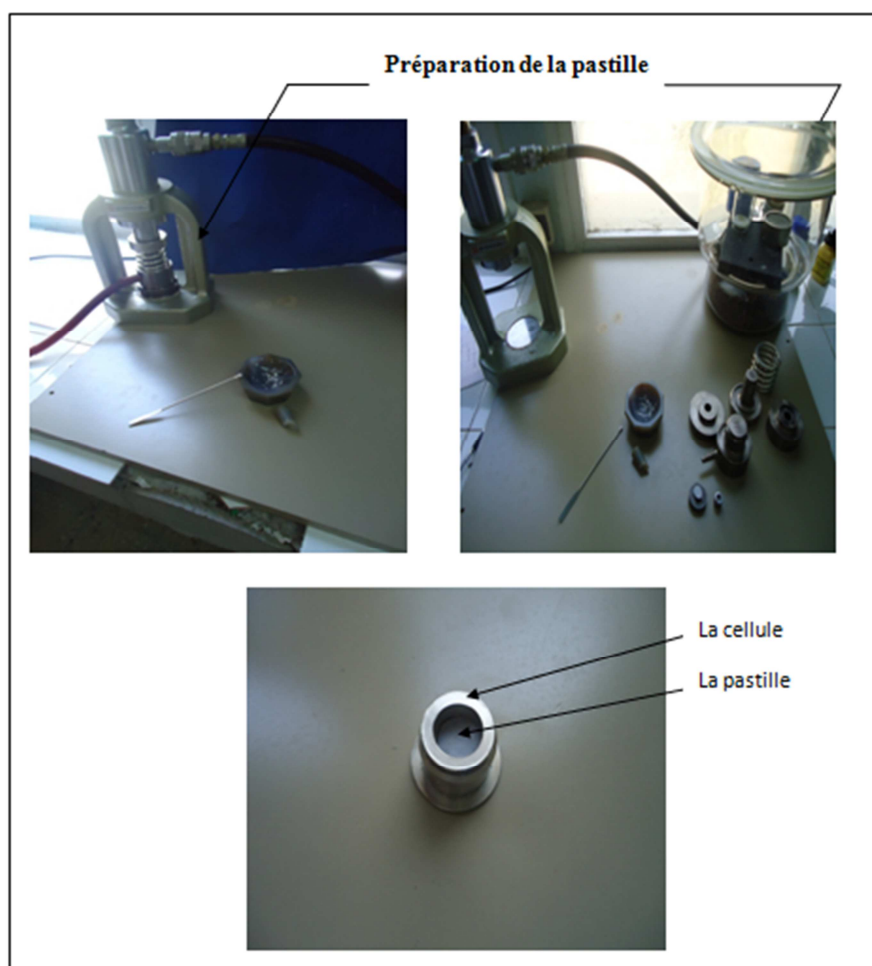


Figure III.12 : Différentes étapes de préparation

III-5 Analyses Thermiques

III-5.1 La thermogravimétrie ATG

C'est une technique d'analyse thermique basée sur la variation de masse de l'échantillon en fonction de la température ou du temps quand il est soumis à un programme de température contrôlée, dans une atmosphère contrôlée afin d'étudier l'influence de celles-ci sur les seuils et les vitesses de dégradation. Les pertes de masse observées sont attribuées, soit à des réactions (polycondensation...), soit à la dégradation thermique du matériau qui se traduit par l'émission de substances volatiles (eau, CO₂...).[4]

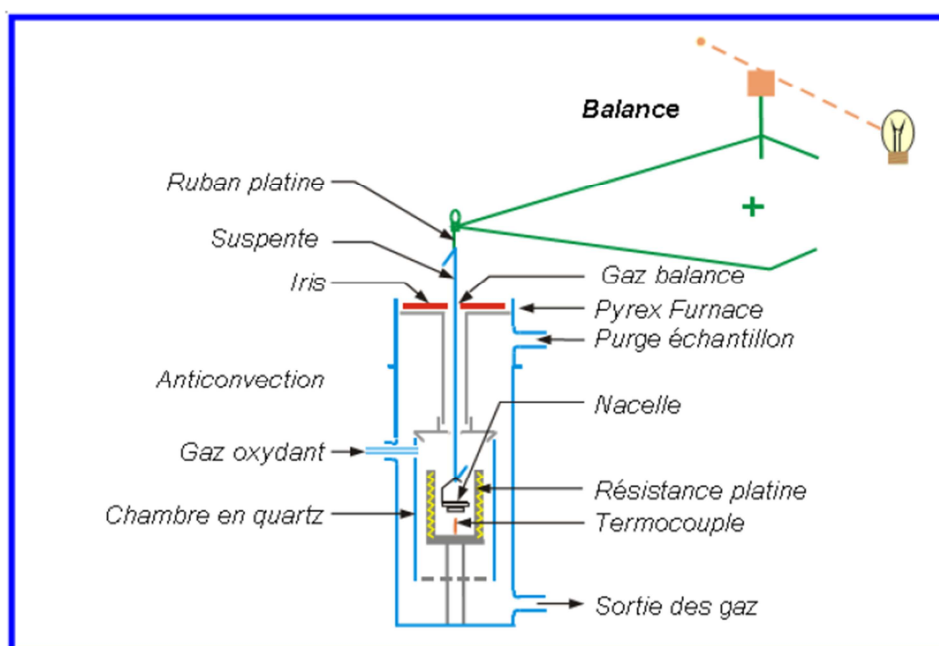


Figure III.13 Schéma d'un appareil ATG [4].

III-5.2: Analyse par calorimétrie différentielle à balayage, Différentiel Scanning Calorimetry (DSC)

C'est une technique d'analyse, de quantification des phénomènes thermiques, basée sur la mesure de la variation de la différence de température ΔT entre l'échantillon à analyser (S) et l'échantillon de référence (R), inerte, soumis, à la même loi d'échauffement ou de refroidissement. Son principe de fonctionnement consiste à mesurer la variation de la différence de température. Cette différence de température étant proportionnelle au flux de chaleur de l'échantillon, l'appareil enregistre donc le flux de chaleur Dh/Dt de l'échantillon

en fonction du temps pour un mode isotherme et en fonction de la température pour un mode dynamique [4].

Dans les systèmes de mesure de DSC à flux de chaleur, les creusets contenant l'échantillon et la référence reposent sur le disque ayant une bonne conductivité thermique qui est relié à un four massif dont la température est programmable. Sur chaque creuset sont placés des thermocouples connectés en série permettant la mesure précise de ΔT . Lorsque une transition à lieu, la chaleur émise ou absorbée par l'échantillon (S) modifie le flux de chaleur

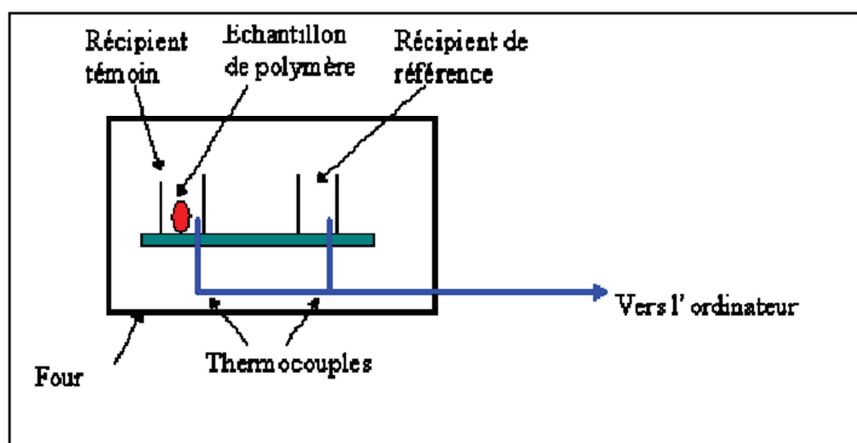


Figure III.14: Schéma de principe de la DSC

L'échantillon est placé dans un récipient témoin. Les deux récipients sont chauffés et l'ordinateur convertit la différence de température, qui existe entre les deux récipients, en flux de chaleur. La courbe qui suit l'évolution du flux de chaleur en fonction de la température peut alors être tracée. Pour l'étude nous avons utilisé un appareil **NETZSCH STA 409PC**.

Cette technique quantitative donne des mesures qui permettent d'observer et de quantifier les transformations physiques et chimiques entraînant des échanges de chaleur endothermiques ou exothermiques, qui accompagnent un changement d'état physique du matériau telle qu'une évolution structurale (transition vitreuse ou effet du vieillissement physique) ou une réaction chimique (réaction entre une résine époxydique et un durcisseur amine par exemple). En effet, le calorimètre mesure le flux de chaleur à apporter à l'échantillon testé pour le maintenir à la même température qu'un échantillon de référence. Le signal ainsi enregistré est proportionnel à la différence de flux de chaleur (dH/dT) entre l'échantillon testé et la référence.

La transition de phase est le passage de la substance d'une phase à une autre qui se traduit par une modification de la structure interne de la substance, ce changement de phase

s'accompagne d'une absorption ou d'un dégagement de chaleur. En pratique, le protocole d'essai est décrit par la norme *ISO 11357-2*. La température de transition vitreuse est indiquée par un saut de courbe expérimentale. Ce changement brutal est fortement influencée par la vitesse d'échauffement ; les travaux réalisés sur la mesure de l'énergie totale de réaction en fonction de la vitesse de chauffe montrent que la vitesse optimale est de l'ordre de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Dans des mesures effectuées en chauffage à partir de l'état solide, le polymère vient de franchir la température de transition vitreuse (T_g). Le changement n'apparaît pas soudainement, mais a lieu sur une plage de température.

III-5.3 L'objectif de cette analyse thermique du PEHD.

Cette technique quantitative donne des mesures qui permettent d'observer et de quantifier les transformations physiques et chimiques entraînant des échanges de chaleur endothermiques ou exothermiques, qui accompagnent un changement d'état physique du matériau telle qu'une évolution structurale (transition vitreuse ou effet du vieillissement physique) ou une réaction chimique (réaction entre une résine époxydique et un durcisseur amine par exemple). En effet, le calorimètre mesure le flux de chaleur à apporter à l'échantillon testé pour le maintenir à la même température qu'un échantillon de référence. Le signal ainsi enregistré est proportionnel à la différence de flux de chaleur (dH/dT) entre l'échantillon testé et la référence.

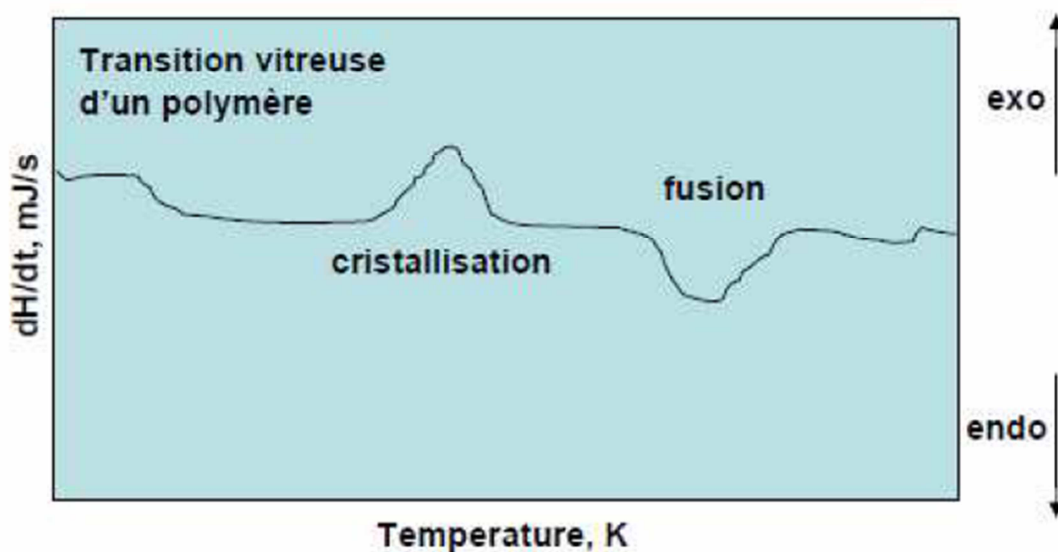


Figure III.15: Graphe représentant la variation de l'enthalpie en fonction de la température.

III-5.4-Protocole .

Tous les tests sont effectués sous azote afin d'éviter une dégradation thermo-oxidative pendant les manipulations

Les échantillons de PEHD sont pesés précisément (5 à $10 \pm 0,1$ mg) et placés dans une capsule d'aluminium hermétique. Ces échantillons sont analysés par calorimétrie différentielle modulée en température (MDSC 2920 de TA Instruments). Le débit de gaz inerte de balayage (N_2) est fixé à 50 ml/min. La vitesse de chauffe moyenne est de $5^\circ C/min$ de la température ambiante jusqu' à $300^\circ C$, la période d'oscillation de la température est fixée à 60 s et son amplitude à $0,796^\circ C$.

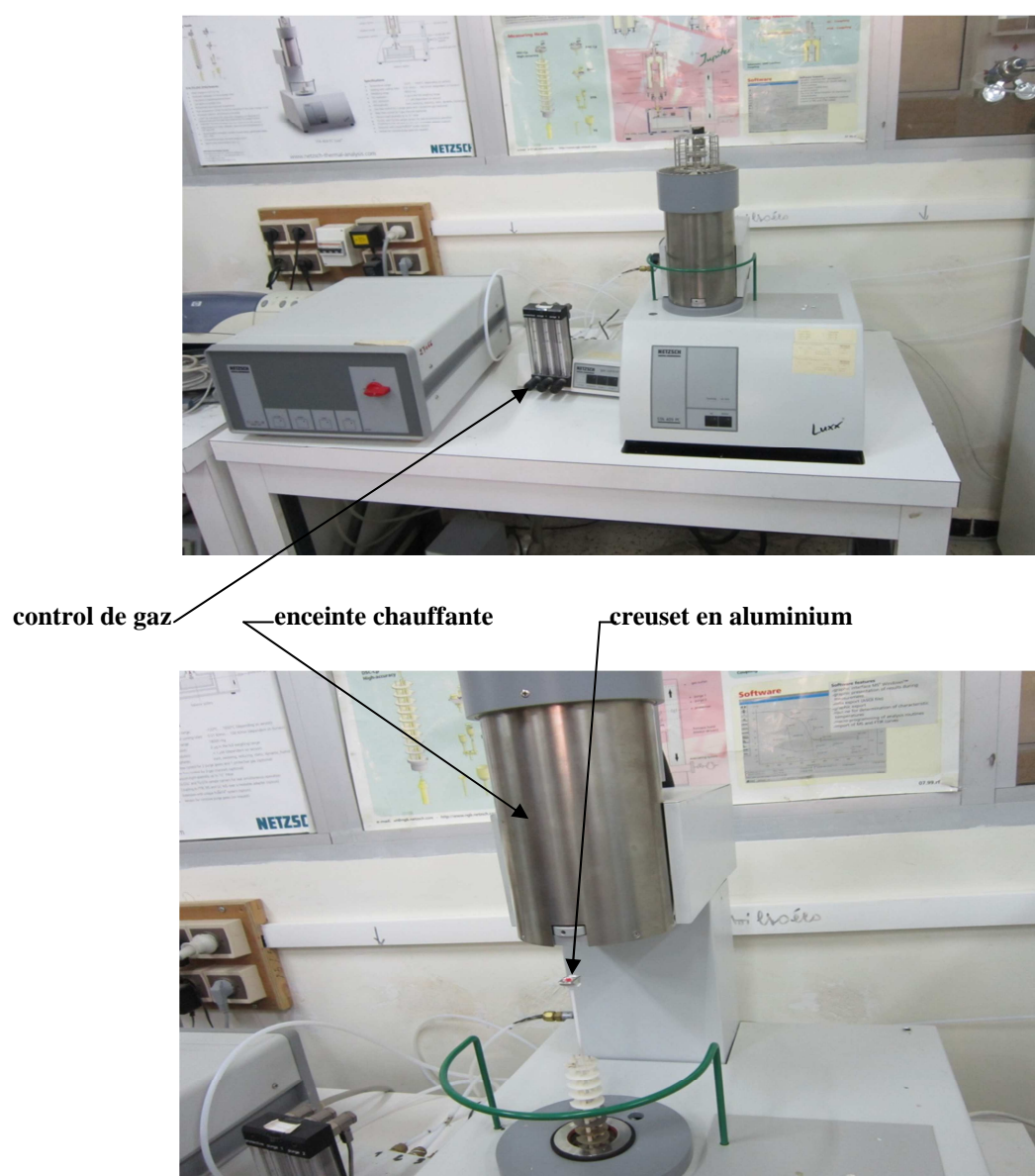


Figure III.16: L'appareil DSC.

III-5.5 Appareil utiliser

Les analyses thermiques DSC et ATG sont effectuées à l'aide de l'appareil de type STA NETZSCH 409, constitué de deux cellules identiques (échantillon et référence) scellées dans un bloc hermétique programmé en température et équipé d'une balance pour l'analyse thermogravimétrique.

L'analyse est effectuée sur les deux types d'échantillons. La vitesse d'échauffement lors des essais de l'analyse thermique est de 5 °C/min de la température ambiante jusqu'à 300°C avec retour. Pour ces essais, nous avons pris comme référence une capsule vide.

III-5.6 Méthode de détermination expérimentale de la transition vitreuse

La transition de phase est le passage de la substance d'une phase à une autre qui se traduit par une modification de la structure interne de la substance, ce changement de phase s'accompagne d'une absorption ou d'un dégagement de chaleur. En pratique, le protocole d'essai est décrit par la norme *ISO 11357-2*. La température de transition vitreuse est indiquée par un saut de courbe expérimentale. Ce changement brutal est fortement influencé par la vitesse d'échauffement ; les travaux réalisés sur la mesure de l'énergie totale de réaction en fonction de la vitesse de chauffe montrent que la vitesse optimale est de l'ordre de 5°C/min. Dans des mesures effectuées en chauffage à partir de l'état solide, le polymère vient de franchir la température de transition vitreuse (T_g). Le changement n'apparaît pas soudainement, mais a lieu sur une plage de température. L'appréciation de la valeur est relevée au milieu de la pente de façon à obtenir une valeur moyenne de la T_g (comme indiqué sur la figure 2.8) [5]

III-6 Caractérisation morphologique du polyéthylène

Des observations microscopiques sont réalisées au moyen d'une Microscopie Electronique à Balayage (MEB) de type Quanta 400 de chez FEI en mode Electrons Secondaires (SE), avec une tension d'accélération de 15 à 20kV et une distance de travail de 10 mm. Les clichés obtenus permettent d'observer l'état de surface du PEHD au cours du vieillissement.

III-6.1 Le microscope électronique à balayage [6]

Un microscope électronique à balayage est essentiellement composé d'un canon à électrons et d'une colonne électronique, dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon, d'une platine porte-objet permettant de déplacer

l'échantillon dans les trois directions et un détecteur permettant de capter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon. En outre l'appareil doit nécessairement être équipé d'un système de pompes à vide. La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière

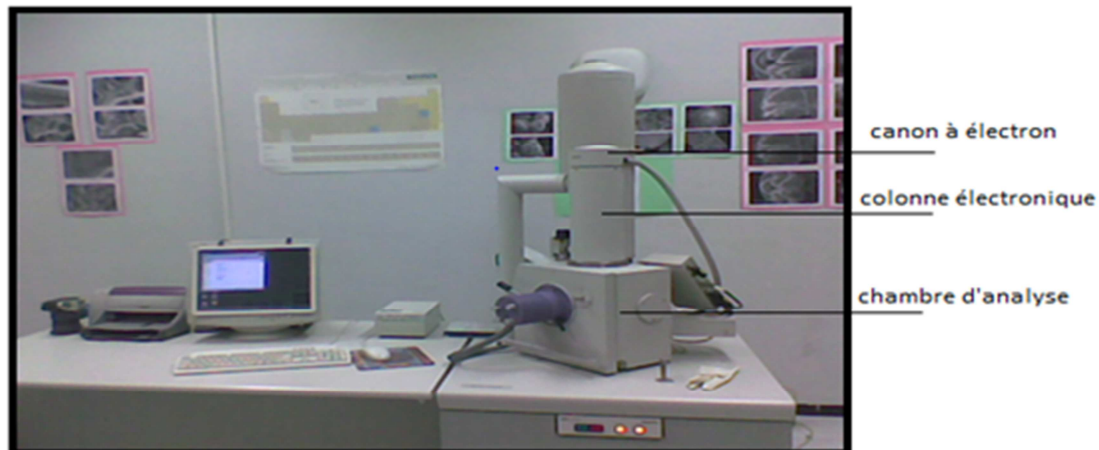


Figure III.17 Microscope Electronique à Balayage

III-6.2 Présentation de la technique d'observation

Le principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage est le suivant : quant le faisceau d'électrons primaires balaie la surface de largeur l de l'échantillon et atteint un point de coordonnées (x,y) , il y a émission en ce point de divers types de signaux générés par l'interaction des électrons primaires et les atomes de l'échantillon situé au point (x,y) . Un détecteur approprié recueille un de ces signaux et le pré amplifie. le signal final alors amplifié module la brillance de point (x,y) de l'écran cathodique d'observation. En d'autres termes plus le signal émis est intense, plus le point homologue (x,y) de l'écran cathodique sera brillant . En balayant toute la surface de l'échantillon de largeur l on obtient une image agrandie de la structure sur l'écran, dont la brillance des pixels pourra passer de noir au blanc en passant par tout les niveaux de gris.

III-7 Teste d'absorption d'eau par les bouchons :

L'eau est connue pour avoir des répercussions sur les propriétés structurales. S'il est admis que l'absorption d'eau ne se fait que dans la phase amorphe, certains auteurs proposent que l'interface phase amorphe/phase cristalline soit modifiée par l'eau de par la création de contraintes et de microcavités. L'eau serait également à l'origine d'une diminution de la

température de cristallisation des polymères. D'autres auteurs encore ont prouvé par WAXD4 ou mesures infrarouges5 que la phase cristalline pouvait être détruite par l'eau dans des polymères solubles4 ou absorbant beaucoup d'eau comme le Nafion [7] [8] [9]

L'eau est souvent désignée comme un plastifiant des polymères. En d'autres termes l'eau absorbée augmente la mobilité des chaînes de polymère, ce qui se caractérise par la diminution de la température de transition vitreuse T_g des polymères.[10]

L'eau peut amplifier certaines relaxations mécaniques d'un polymère,24 mais aussi modifier ses propriétés mécaniques comme la contrainte à rupture, l'élongation à rupture ou le module d'élasticité.

Enfin, l'eau peut entraîner un vieillissement chimique des polymères : l'hydrolyse. L'hydrolyse consiste en la réaction de l'eau sur des chaînes de polymères, réactions qui peuvent entraîner la scission des chaînes.[13] Mais l'influence de l'eau sur les propriétés d'un polymère se manifeste dès l'étape de mise en forme du matériau. Ainsi, la présence d'eau lors de cette phase peut avoir des répercussions sur la densité, la cristallinité, la T_g , l'absorption de colorants ou les propriétés mécaniques du polymère.[11] [12]

III-7.1 Phénoménologie de l'absorption d'eau

Si la phase cristalline d'un polymère peut être détruite par l'eau et que l'eau peut interagir à la surface de cristaux, il est généralement admis que l'absorption d'eau se passe dans la phase amorphe du polymère

III-7.2 Taux d'absorption d'humidité (TH)

III-7.2.1 protocole

Le test est réalisé selon la norme ASTM D570. Trois essais minimum sont réalisés pour des échantillons V et NV d'épaisseur. Les spécimens sont immergés dans l'eau distillée à pH=7 et à 23°C, sous l'agitation magnétique jusqu'à obtention de l'équilibre. Avant l'immersion, les spécimens ont été étuvés pendant 12h à 70°C ensuite refroidis dans un dessiccateur, puis pesés (m_0). Un suivi périodique de la variation du poids est réalisé (m_t) et avant chaque pesée, l'eau superficielle en excès est éliminée en essuyant l'échantillon avec du papier absorbant. Le taux d'absorption d'eau est déterminé par la relation suivante :

$$TH(\%) = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100$$

III-7.2.2 Teste d'absorption d'eau a 100% humidité

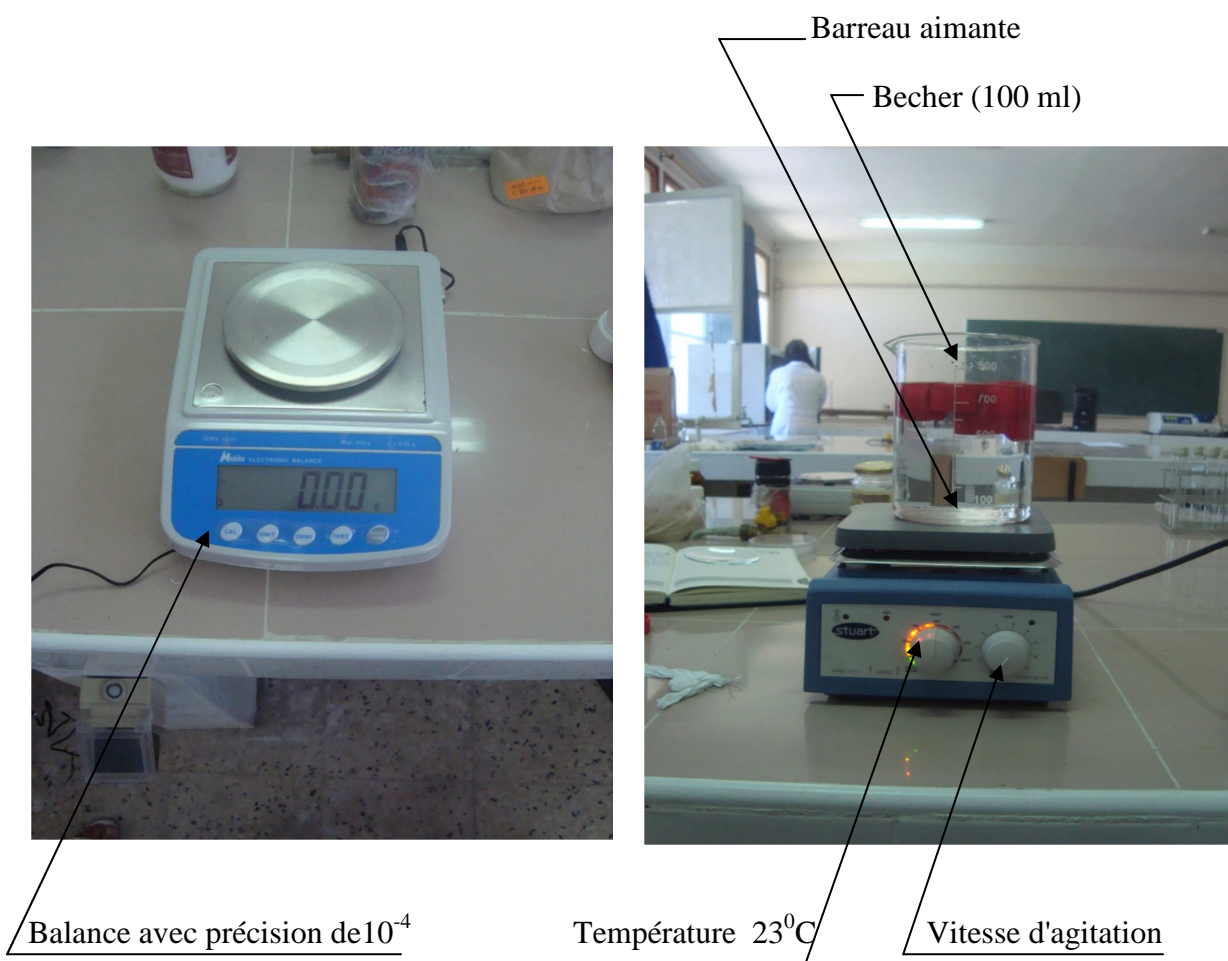


Figure III.18 Protocole opératoire avec agitation magnétique

Polymère	T/°C	%HR	w/%	Référence	Polymère	T/°C	%HR	w/%	Référence
PE	23	Amb	0,00	[13]	PEI	20	100	1,4	[19]
PDMS	30	70	0,04	[14]	BPDA-ODA	25	100	1,5	[20]
PC	24	49	0,15	[15]	PMA	30	92	1,9	[21]
PAN	23	50	0,2	[16]	Nylon6.10	23	100	3,1	[22]
PEEK	35	100	0,4	[17]	PMDA-PDA	23	100	5,8	[20]
PET	25	100	0,7	[18]	Nylon 6,6				[22]
PVC	23	100	1,3	[19]	PVA	Amb	100	sol	[23]

Tableau III.2 : *Teneurs massiques en eau w de polymères en fonction de leurs conditions d'expositions en température T et en humidité relative HR.*

➤ Le comportement des polymères vis-à-vis de l'eau peut être totalement différent. Le polyéthylène n'absorbe quasiment pas d'eau alors que le poly(vinyl alcool) est soluble dans l'eau. De même, les quantités absorbées peuvent considérablement varier dans une même famille de polymère comme nous pouvons le voir dans la famille des polyimides avec le PEI et le PMDA-PDA dans le **Tableau III.2**.

Chapitre IV

Présentation des résultats expérimentaux et interprétation

Introduction

Après avoir décrit le matériau d'étude, les protocoles d'essai et les techniques d'analyses utilisées, nous allons maintenant nous intéresser aux résultats de notre étude en commençant par la partie consacré à la caractérisation mécanique.

VI-1 Résultats des essais de traction.

Lors de cette étude, nous nous sommes principalement intéressés à l'allongement à la rupture et le module d'Young

VI-1.1 Comportement en traction des lanières de la sous série 01.

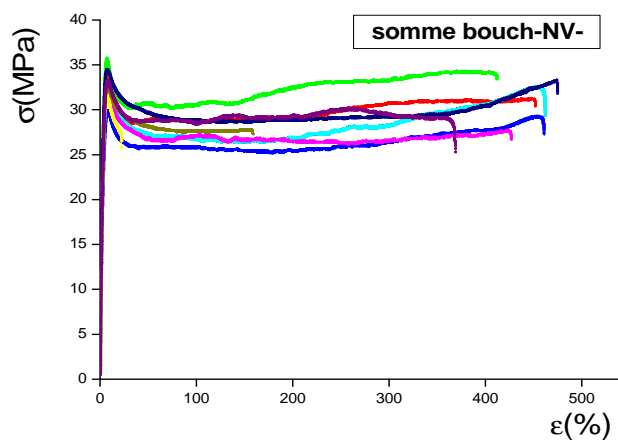


Figure IV.1: Courbes de traction, contrainte déformation des lanières non vieilles.

VI-1.2 Comportement en traction des lanières de la sous série 02

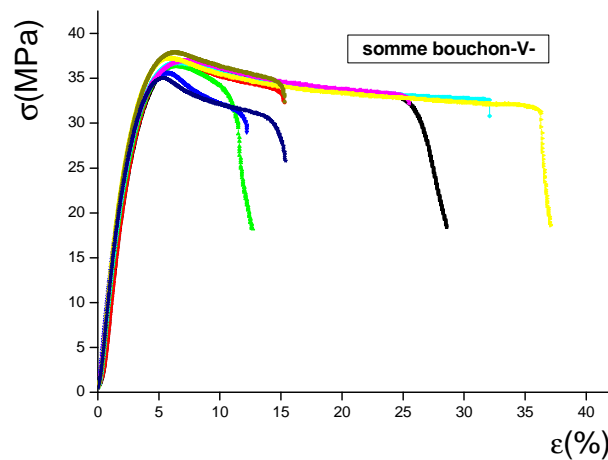


Figure IV.2 Courbes de traction, contrainte déformation des lanières vieilles

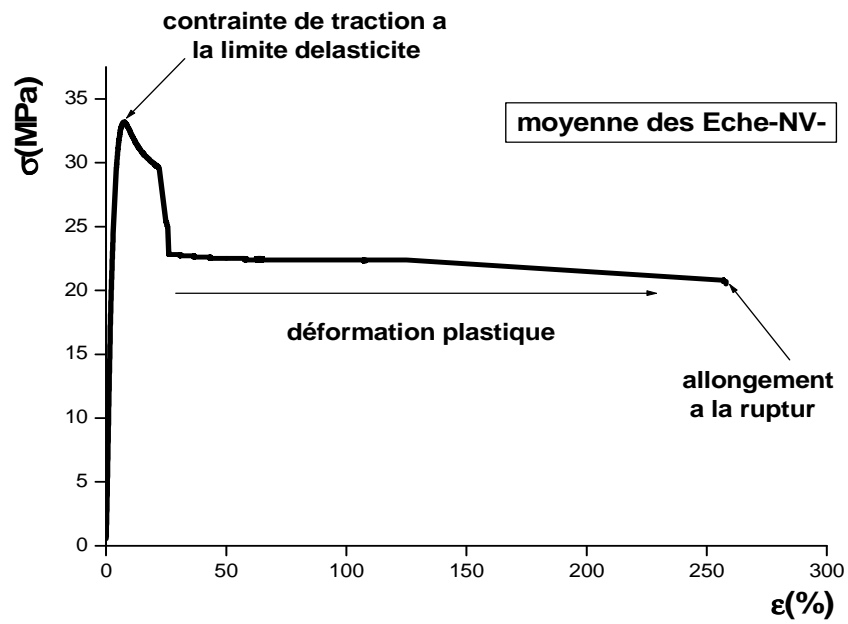


Figure IV.3: Courbe moyenne de traction (contrainte – déformation) du PEHD vierge

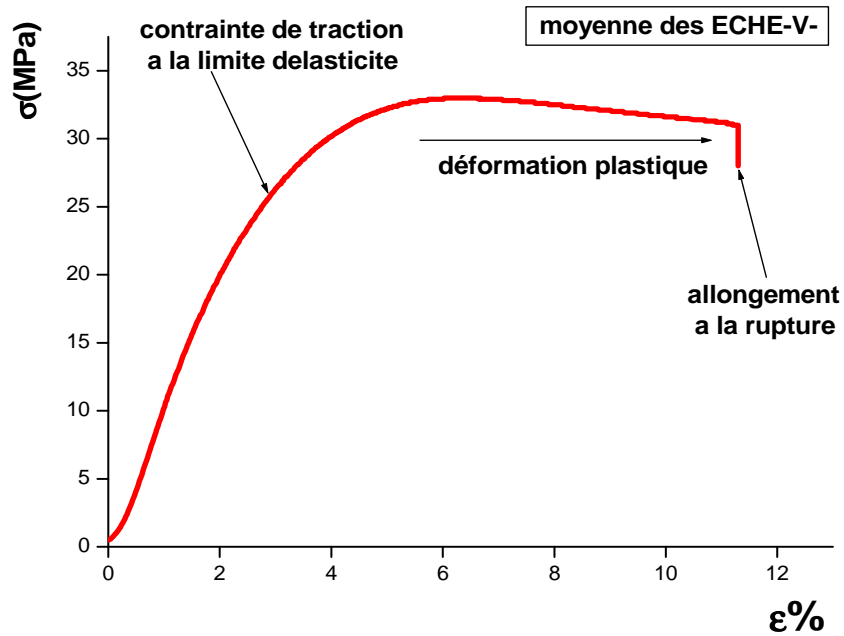


Figure IV.4: Courbe moyenne de traction (contrainte – déformation) du PEHD vieillie pendant 3 ans

Une fois obtenue la courbe brute de traction qui donne la variation de charge F appliquée à l'éprouvette en fonction de l'allongement ΔL subit par celle-ci, Il est nécessaire de modifier cette courbe pour la rendre indépendante des dimensions initiales de lanière et de tenir compte des caractéristiques du matériau utilisé. Pour ce faire, on divise la charge F sur la section initial S_0 de lanière afin d'obtenir la contrainte nominal σ . L'axe des ordonnées est donc maintenant gradué en unités de contrainte par exemple N. De même, on divise l'allongement ΔL qui est la différence entre la longueur instantanée L et la longueur initiale entre repère L_0 de lanière par cette longueur L_0 . On obtient ainsi la déformation généralement exprimée en pourcentage(%) et l'axe des abscisses devient ainsi l'axe des déformations ε . Cette courbe relative est appelée courbe nominale de traction du matériau ou simplement courbe de traction.

VI-1.3 Discussion des resultats obteneus :

La somme des courbes (contrainte – déformation) d'une campagne d'essais de traction à 2 mm/min et à température ambiante sur des lanières en polyéthylène à haut densité vierge et vieilles durant 3 ans (dans des conditions naturelles, température variable selon les quatre saisons et humidité relative) sont représentées sur les **Figure: IV-1** et **Figure: IV-2**

L'allure générale des courbes de la **Figure: IV-1** est identique: après une partie quasi-linéaire jusqu'à une déformation de 8 à 10 % on atteint un maximum de contraintes (σ_{Max}) correspondant à l'apparition de la striction qui se propage ensuite à charge constante le long de la partie calibrée de lanière. Cette dernière atteint alors une déformation moyenne de 250 à 270% **Figure: IV-3**. Une fois la striction parcourant toute la lanière, la contrainte diminue, ce qui correspond au durcissement structural qui se terminera par la rupture de cette lanière.

Toutefois les courbes obtenues pour les lanières vieilles **Figure: IV-2** ont une allure droite quasi-linéaire jusqu'à une déformation de 5 à 7%, la partie plastique diffère dans une large mesure entre 10 et 37% de déformation. Nous remarquons cependant une baisse de rigidité importante (393 - 20 = 373%) d'allongement dû à un stockage prolongé des bouchons dans des conditions défavorables. Ceci confirme bien que le vieillissement naturel (absorption ou désorptions des adjuvants) influe sur le comportement mécanique du polymère.

Afin de quantifier l'influence de ces paramètres (température et humidité), nous avons déterminé à partir des courbes expérimentales le module élastique ou module de Young et la charge maximale. Les résultats obtenus sont regroupés dans le **Tableau IV.1**

➤ Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau suivant :

Sous série	Sous série 01: bouchons étiquetés vieillis COCA COLA		Sous série 02 : non vieillis	
	Contrainte max (MPa)	Déformation à la rupture (%)	Contrainte max (MPa)	Déformation à la rupture (%)
Eche 01	36,88	28,58	32,42	486,21
Eche 02	36,74	15,25	33,85	452,05
Eche 03	36,41	12,66	35,73	412,43
Eche 04	35,66	12,24	29,91	460,86
Eche 05	36,77	19,96	32,50	462,34
Eche 06	36,98	25,52	31,63	426,79
Eche 07	37,24	37,07	32,62	158,50
Eche 08	37,94	15,30	34,49	475,21
Eche 09	35,03	15,36	33,24	368,62
Eche 10	37,13	17,62	36,94	235,70
Moyenne	36,68	19,96	33,34	393,87

Tableau IV.1: Les propriétés mécaniques en traction pour les deux types d'échantillon

Les résultats des essais de traction nous ont permis de mettre en évidence les particularités de la réponse du PEHD à un chargement de traction statique.

Les courbes représentatives des résultats obtenus sur les figures ci-dessus comportent chacune trois zones, une première zone (zone viscoélastique) qui s'étend jusqu'au maximum de contrainte élastique, une seconde zone (zone viscoplastique) qui correspond à l'adoucissement intrinsèque et une dernière zone de consolidation appelée durcissement.

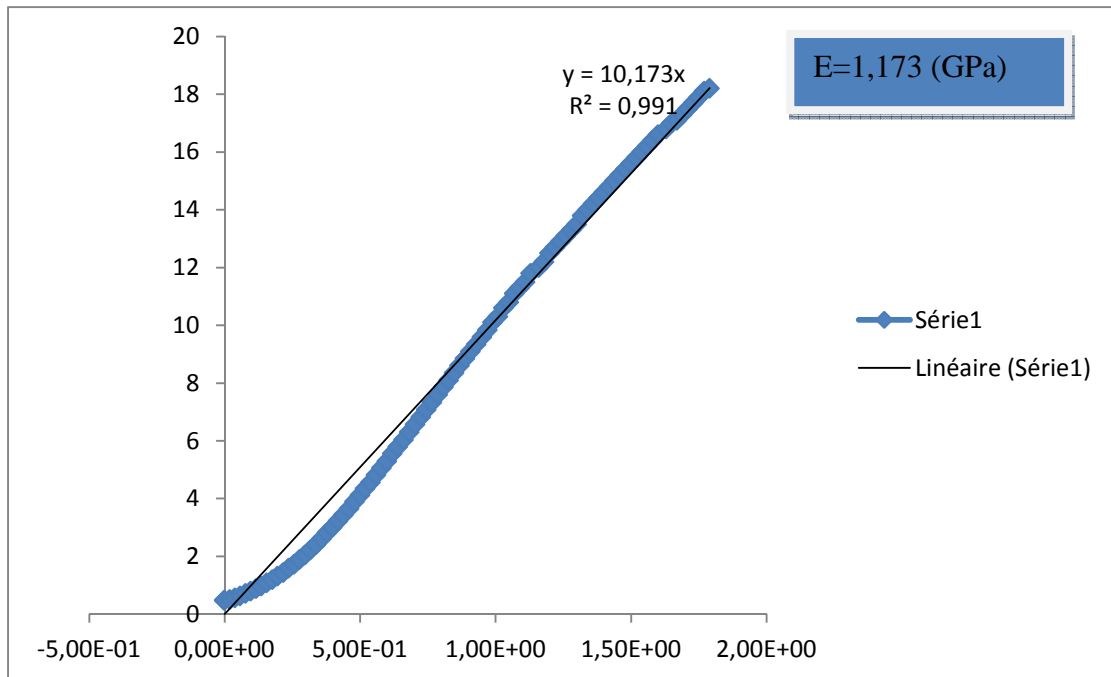


figure IV.5: évolution du module de Young pour les Échenillons - Non Vieillis-

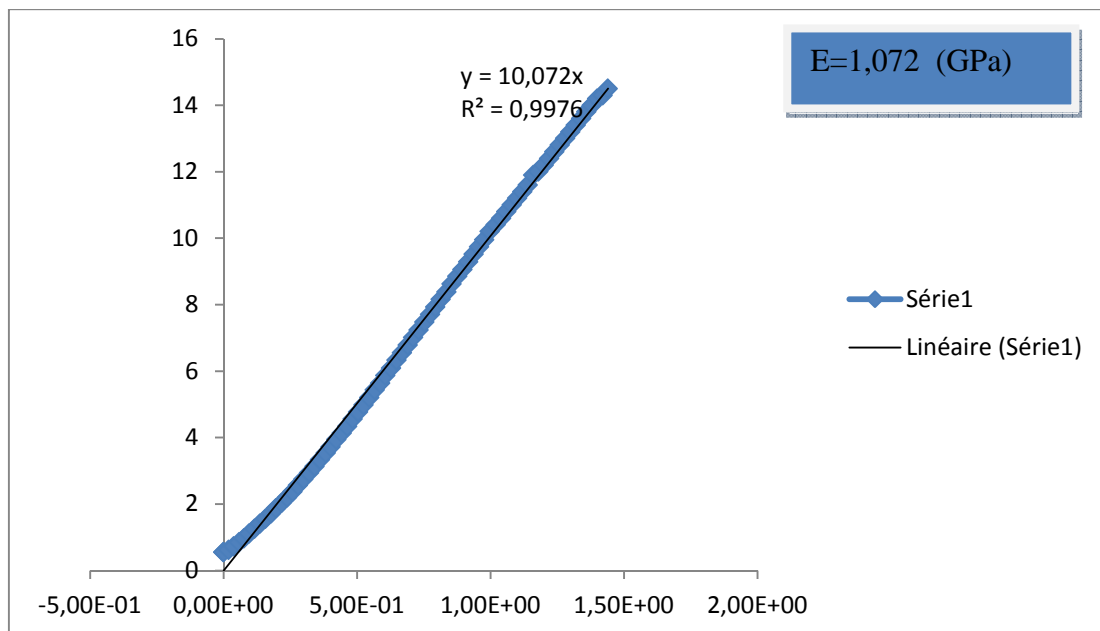


figure IV.6: évolution du module de Young pour les Échenillons - Vieillis-

IV-2 les résultats obtenus par ultrason

La méthode de contrôle non destructive des bouchons, par ultrasons sert à évaluer leurs propriétés mécaniques. Les ultra-sons sont des vibrations mécaniques dont la vitesse et la direction de vibration (longitudinale ou transversale) dépend de la densité et des propriétés des matériaux. La méthode utilisée est dite par contact (les transducteurs sont directement en contact de part et d'autre avec les échantillons à analyser). L'onde longitudinale s'obtient simplement en plaçant le transducteur émetteur de fréquence centrale de 2 MHz sur un côté de l'échantillon, tandis que sur l'autre côté on place le récepteur de fréquence centrale de 4 MHz.

- Les signaux obtenus sont présentés sur la **figure IV-7**

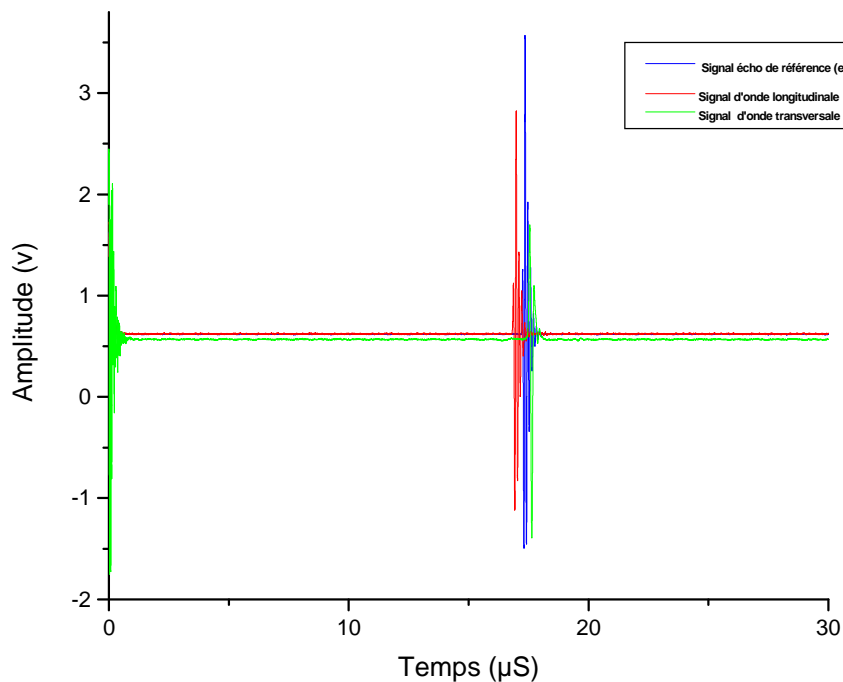


Figure: IV-7 superpositions des signaux obtenus par ultrason

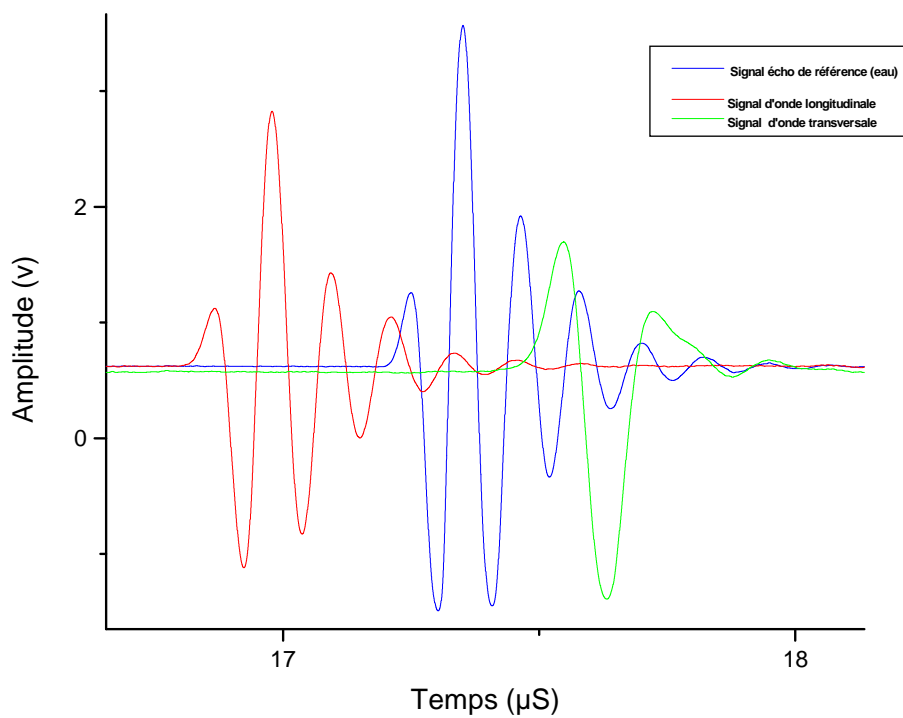


Figure IV.7. Signaux ultrasonores d'onde transversale et longitudinale des bouchons NV, V

A partir de ces échos, on détermine la vitesse transversale et la vitesse longitudinale.

Le tableau suivant présente ces valeurs, ainsi que le module de Young, le coefficient de poisson et le module de cisaillement.

	Pièce N°	Epaisseur (mm)	Vitesse longitudinal (m/s)	Vitesse transversal (m/s)	Masse volumique (Kg/m ³)	Module de Young (GPa)	Coefficient de Poisson
Bouchon nouveau	01	1.847	1969.51	1693.10	1100	0,531235	0,91576
	02	1.864	1963.11	1627.80	1100	0,232986	0,60033
	03	1.872	1964.17	1691.57	1100	0,405084	0,93565
Bouchon Vieilli	01	1.868	2065.75	1569.05	1100	0,443144	0,18182
	02	1.850	2011.17	1597.67	1100	0,362057	0,35527
	03	1.787	2020.55	1610.33	1100	0,359124	0,3705

Tableau IV.2: Résultat de contrôle ultrasonore des bouchons neufs et vieillis

Les modules de Young obtenus pour les bouchons non vieillis sont représentés dans le tableau IV-2. Ces résultats sont inférieurs à ceux des essais destructifs.

Ces différences sont dues à ce qui suit :

- l'état de surface de l'échantillon.
- les erreurs de calcul ou bien les incertitudes dus à l'appareillage. épaisseurs, calcul des vitesses.
- Les échantillons pour les essais ultrasonores ont été fait avec la couche qui assure l'étanchéité pour la bouteille tandis que pour les essais destructifs nous n'avons utilisé que la partie extérieure du bouchon.

Ces écarts sont déterminants, ce qui permet d'accepter les valeurs obtenues à partir de mesures par ultrasons et de voir l'utilité de cette technique pour déterminer les caractéristiques mécaniques sans destruction des pièces analysées. Les vitesses longitudinales et transversales obtenues sont différentes.

Cette différence est liée aux modifications de la micro structure des enchantions qui ont subit un vieillissement puisque ces vitesses dépendent de la micro structure du matériau. Donc Celles des enchantions vieillis sont supérieure par rapport à celles des enchantions non vieillis

IV-3 Résultats de la spectroscopie IRTF

Les figures (III.19, III.20) représentent respectivement les spectres de transmittance des ondes infrarouges pour les échantillons non vieillis et vieillis pendant 3ans dans des conditions naturelles (variation de Température ΔT et humidité relative **HR**)

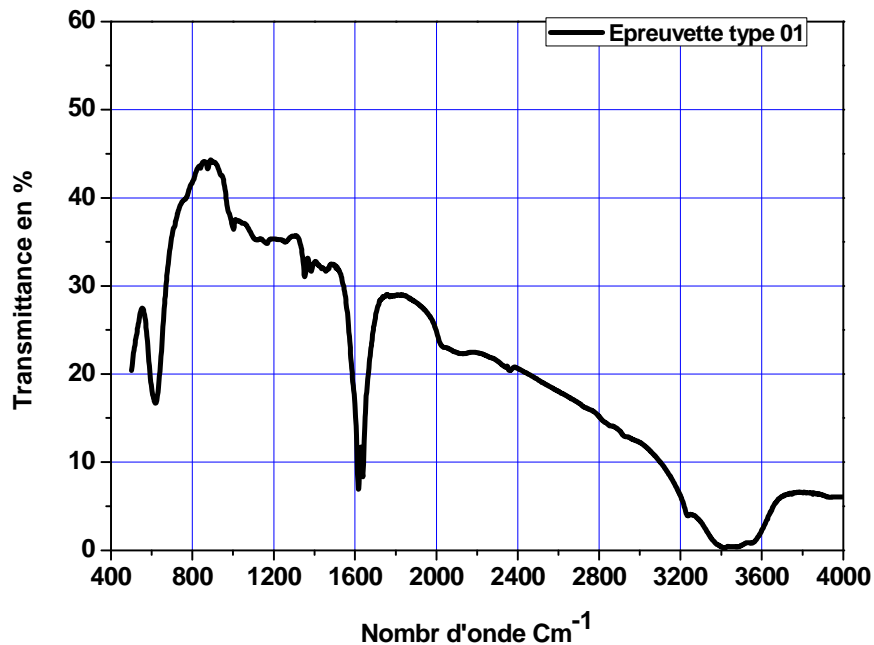


Figure IV.8 : Spectre IRTF de l'échantillon non vieilli.

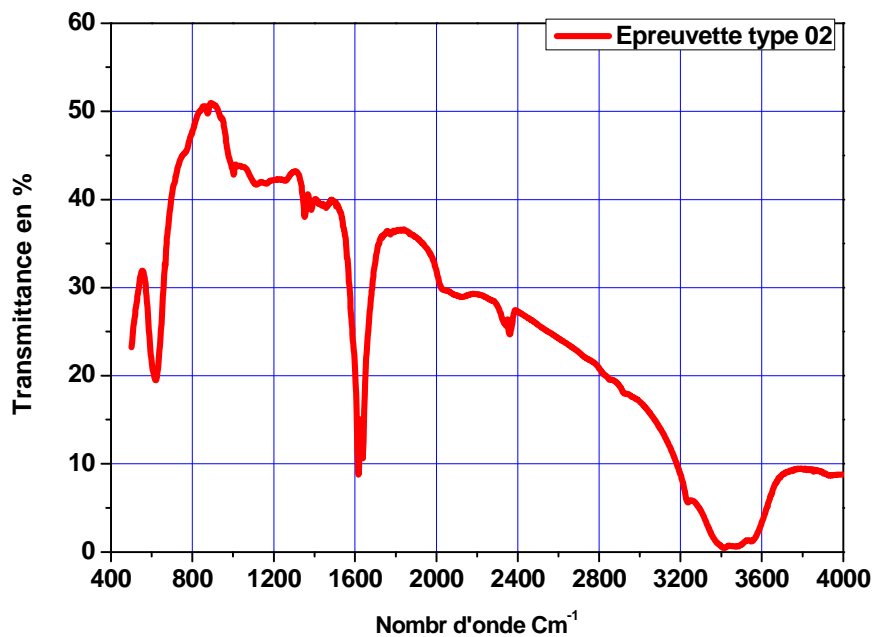


Figure IV.9 : Spectre IRTF de l'échantillon vieilli

Les **figures IV-9 et IV-10** représentent la superposition des spectres de transmittance des ondes infrarouges par les échantillons vieillis et non vieillis

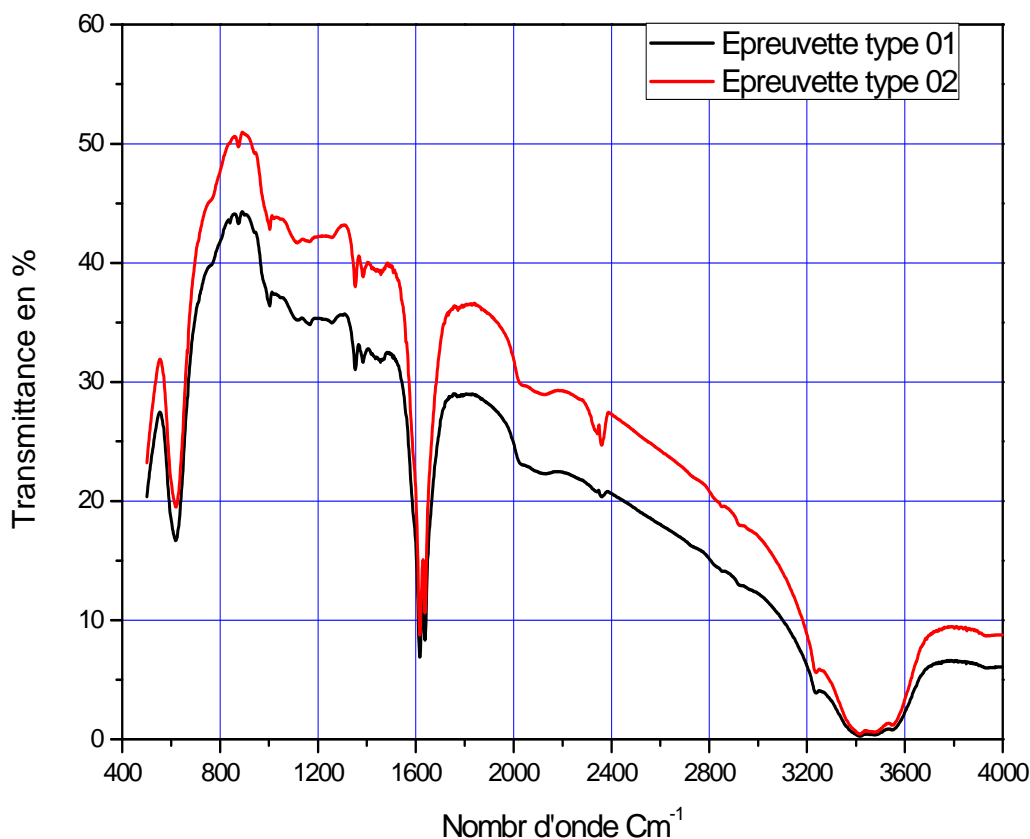


Figure IV.10 : Superposition des spectres IRTF des échantillons (vieillis et non vieillis)

IV-4. Interprétation des spectres

La figure IV.11 montre les spectres des deux types d'échantillon de **PEHD** neuf et l'autre soumis à un stockage (vieillis dans des conditions naturelles pendant **3 ans**) .

En comparant ces spectres, nous constatons une diminution de l'intensité des pics d'absorption des liaisons C-H, C-C qui indique une réduction des groupements fonctionnels , donc une dégradation de **PEHD**

Un faible pic est observé à 2370cm^{-1} sur l'échantillon soumis à un stockage, ce pic est dû à l'absorption de dioxyde de carbone CO_2 attaché à la surface du matériau à partir de l'atmosphère.

Ainsi les spectres obtenus montrent clairement que les deux types d'échantillons sont de même nature polymérique: le polyéthylène haute densité.

IV-5 présentation des morphologies des bouchons vieillis et non vieillis

Pour mieux comprendre l'effet du vieillissement sur la morphologie du PEHD vieilli et non vieilli, nous avons étudié l'état de surface des bouchons avec quatre plages d'agrandissement : (x100), (x200), (x500), (x1000)

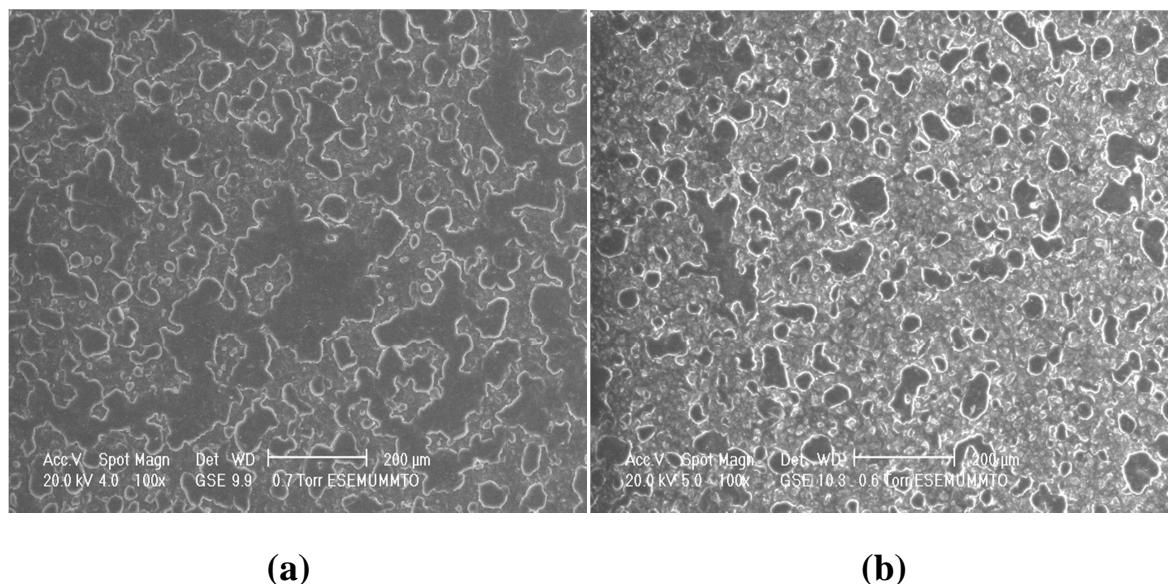


Figure IV.11 : Clichés MEB de la surface du PEHD (a)NV,(b)V avec un agrandissement de 100

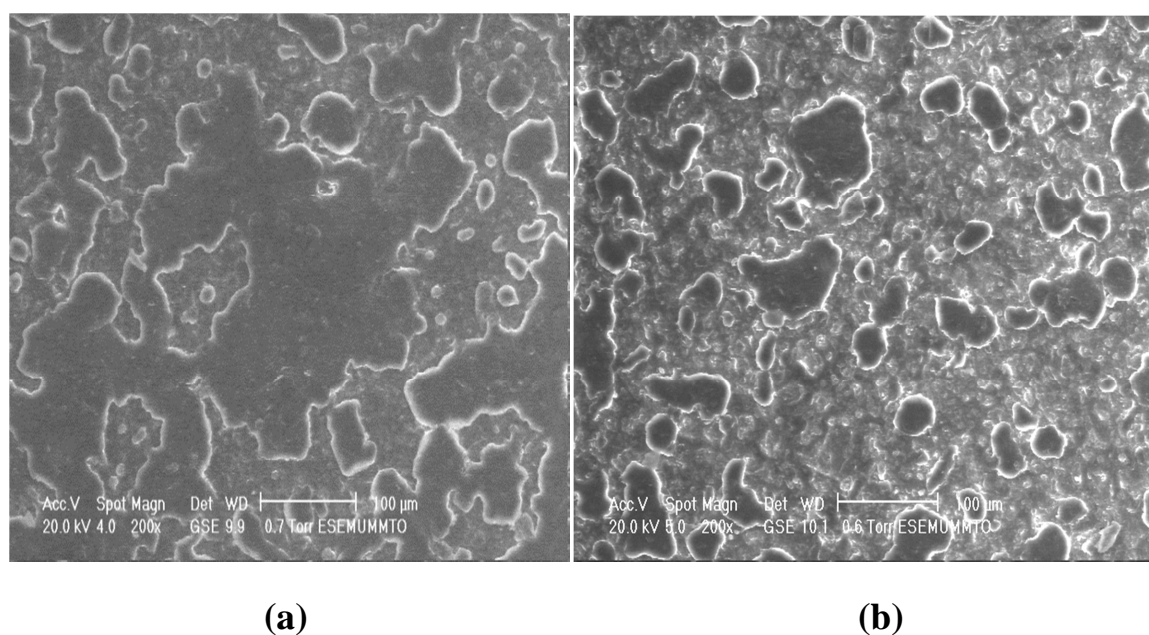


Figure VI.12 : Clichés MEB de la surface du PEHD (a)NV,(b)V avec un agrandissement de 200

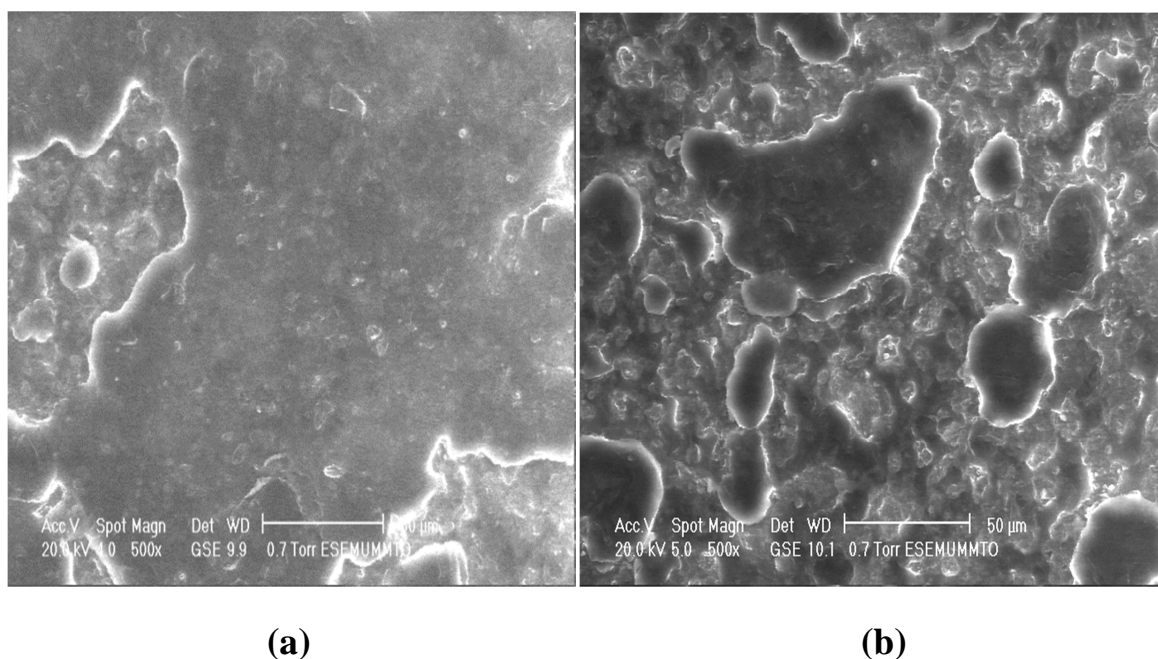


Figure IV.13 : Clichés MEB de la surface du PEHD(a)NV et(b)V avec un agrandissement de 500

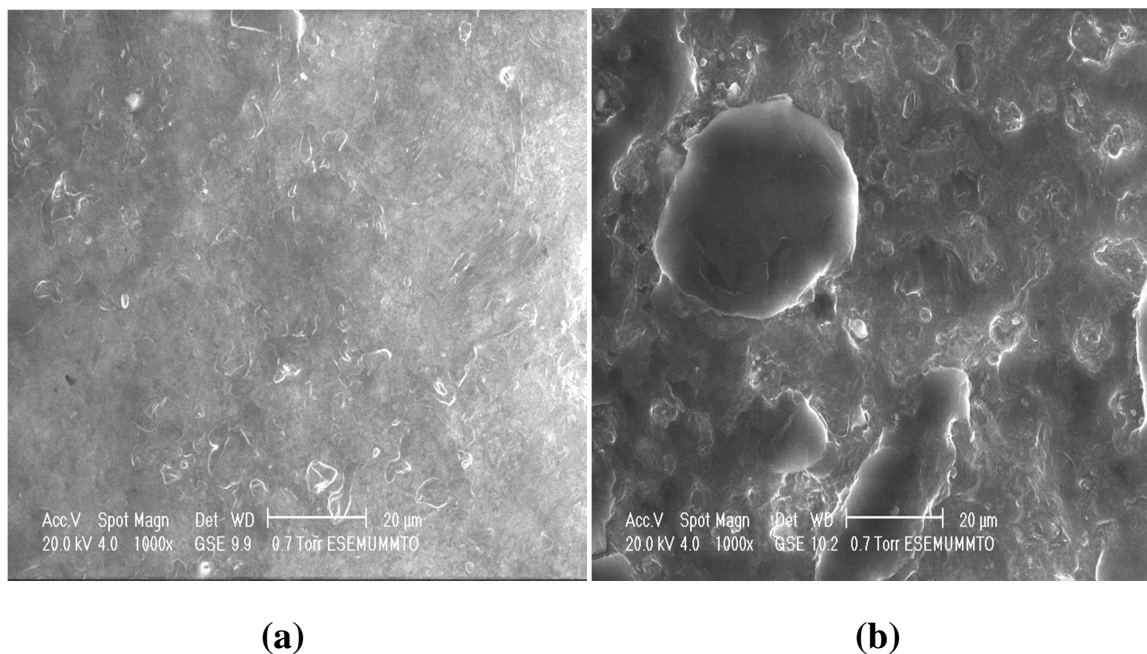


Figure IV.14 : Clichés MEB de la surface du PEHD (a)NV,(b)V avec un agrandissement de 1000

IV-5.1 discussions des résultats obtenus par MEB

Pour étudier l'effet du vieillissement naturel, nous avons analysé la morphologie du polyéthylène à haute densité en utilisant un microscope électronique à balayage (MEB) environnemental.

Les figures ci-dessus représentent des images MEB observées sur la surface des bouchons en polypropylène à haute densité avec différents agrandissements. Ces images sont concluantes et donnent suffisamment d'informations claires sur l'influence du vieillissement naturel sur le PEHD.

Du point de vue masse molaire le PEHD est hétérogène, c'est à dire, différentes masses molaires constituent la matière de base; Par conséquent, lors du moulage, les molécules de bas poids moléculaire exsudent en surface formant ainsi une pellicule facilement dégradable.

Ainsi, la caractérisation morphologique par MEB a clairement montré la détérioration superficielle de cette pellicule. En effet, cette pellicule sous forme d'un film part en lambeaux discontinus d'où la morphologie mise en évidence par les observations microscopiques montrées sur les micrographies (**Figure IV: 12-13-14-15**)

IV-6 Résultats de l'analyse thermique différentielle (DSC)

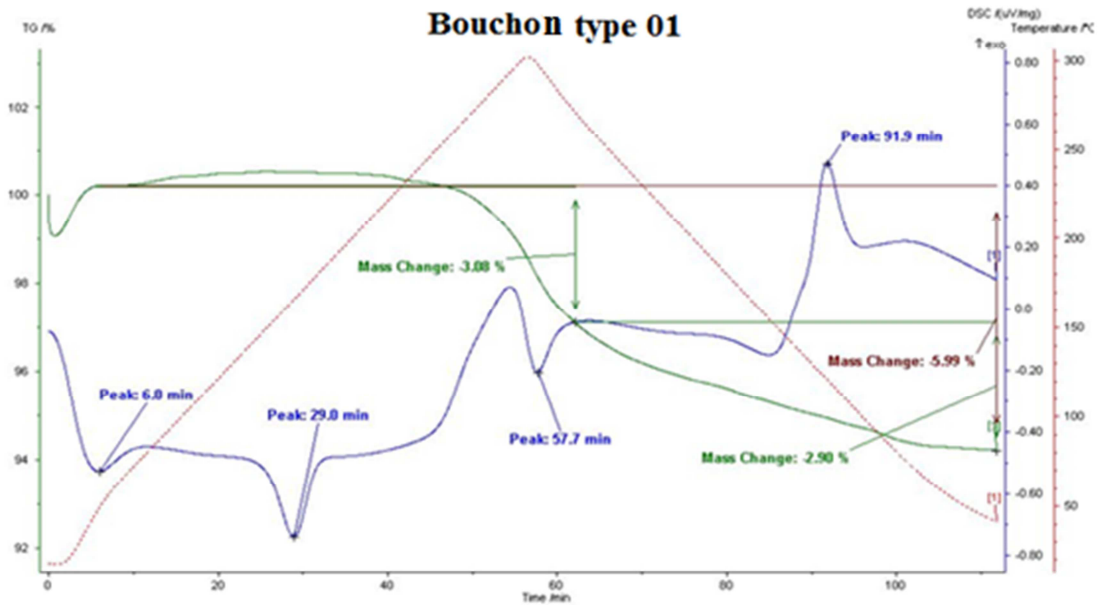


Figure IV.15: Courbes d'analyse thermique par DSC pour les bouchons vieillis

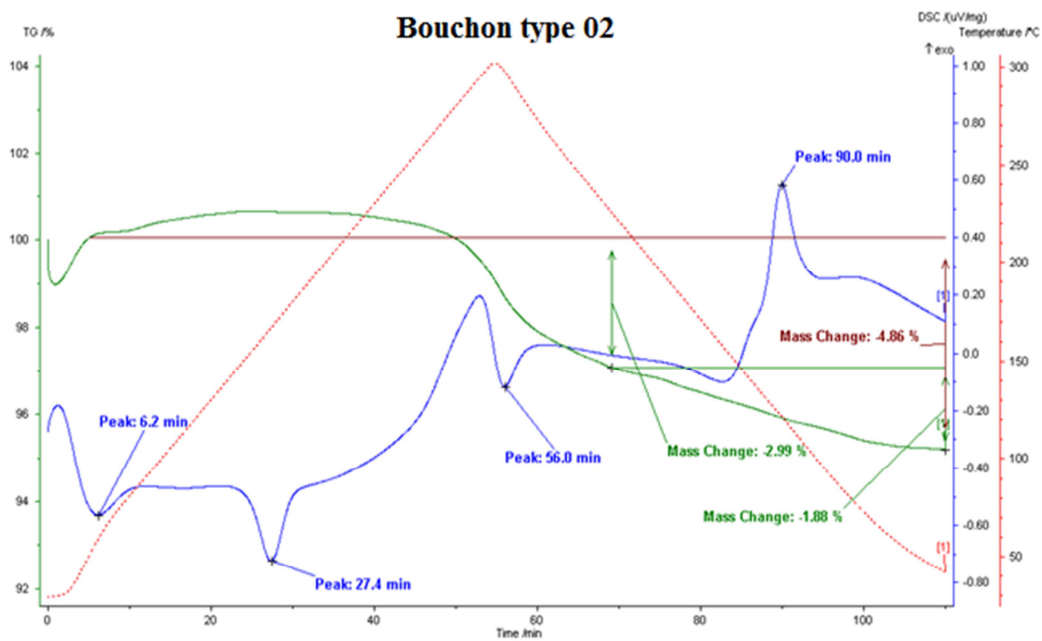


Figure IV.16: Courbes d'analyse thermique par DSC pour les bouchons non vieillis

IV-6.1 Discussion des résultats obtenus pour l'analyse thermique

IV-6.1.1 Calorimétrie différentielle à balayage

Les courbes DSC des bouchons de type vieilli et non vieilli nous donnent des informations sur la température de transition vitreuse (T_g), la température de fusion (T_f) et l'enthalpie de fusion de cristallinité (ΔH_f). À préciser, que la mesure de la température de transition vitreuse avec des techniques classiques DSC produit des résultats variables selon les conditions expérimentales des analyses. Les propriétés thermiques et la dégradation thermique de nos échantillons ont été mesurées en utilisant un appareil couplant la calorimétrie à balayage différentiel et l'analyse thermogravimétrique (de type STA 409 PC LUX, NETZSCH) programmé avec une vitesse de chauffage de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ sous atmosphère d'azote. Des échantillons de 5-10 mg ont été encapsulés dans des creusés en aluminium et chauffés à une gamme de température de $25\text{-}300^\circ\text{C}$.

IV-6.1.2 L'analyse DSC et TG

Les courbes TG et DSC des échantillons en PEHD (Bouchons de type 1 et 2) sont représentées dans les figures IV-15 et . figure IV-16. Le thermogramme DSC montre deux pics endothermiques: le premier correspond à la température de transition vitreuse qui est de 6 min pour l'échantillon vieilli et de 6.2 pour l'échantillon non vieilli. Comme prévu, ce pic n'est pas accompagné par un changement de poids, tel qu'il est confirmé par les courbes TG des figures IV-15 et IV-16. Un second pic endothermique se produit à une température de 10°C correspondant à la dégradation du polymère (l'évaporation de produits plus légers)et donc, il est accompagné d'une perte de poids de 6% et $4,86\%$ respectivement pour les échantillons vieillis et non vieillis. Cela montre une dégradation des échantillons de type 1 par rapport au type 2

IV-7 Présentation des résultats de l'absorption d'humidité (AH)

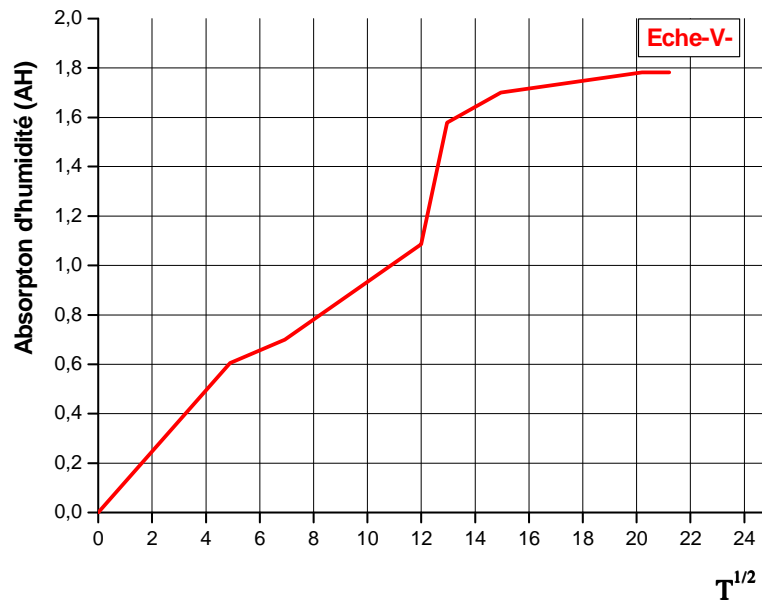
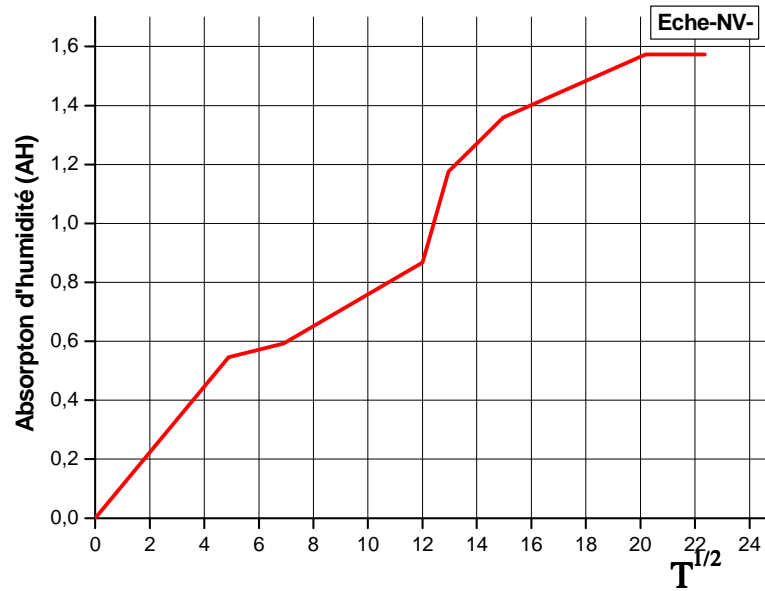


Figure IV.17: Courbe caractéristique de la prise en eau (AH) en fonction de \sqrt{t} suivant un comportement fickien

IV-7.1 Interprétation des courbes

On s'intéresse ici à l'influence de l'absorption d'eau sur les échantillons après un séjour allant de 24h à 500h. Il reste entendu que c'est l'eau distillée qui a été utilisée. Conformément à la **figures IV:17** une absorption appréciable d'eau a été observée. Cependant, comme les thermoplastiques sont étanches et imperméables à l'eau, la présence d'eau dans les échantillons déterminée via différentes pesés est probablement associée aux interstices présentes au niveau des bouchons.

Conclusion générale

Pour des raisons économique, technique et de sécurité du consommateur, le secteur des bouchons et bouteilles en plastiques est en plein essor. Cependant, l'intégration et/ou la substitution du bouchon métallique présentant un risque de corrosion, n'est pas sans problème de la conception de moules jusqu'à leurs productions en passant par une transformation de polymères de plus en plus spécialisés et techniques.

De plus, compte tenu des exigences qualitatives et dimensionnelles dont les tolérances sont très précises, le choix de polymères, la conception des moules, le choix de presses injection ainsi que les paramètres de transformation et le stockage des produits finis, nécessite une prise en charge effective et efficace.

Ainsi, dans le cadre de mon projet de fin d'études, nous avons pris en charge l'étude de l'influence du vieillissement naturel sur les propriétés mécaniques et physico-chimiques de bouchons en PEHD destinés à l'entreprise coca-cola. Pour réaliser cette étude de caractérisation, nous avons pris comme référentiel les propriétés mécaniques et physico-chimiques des bouchons neufs livrés par l'entreprise de transformation plastiques ALPHA PET.

L'analyse des résultats de la caractérisation montrent clairement des écarts considérables, notamment ceux associés aux propriétés mécaniques caractéristiques usuelles, à savoir, la déformation à la rupture ϵ , le module élastique E , et la Contrainte max σ .

Cependant, il y a lieu de signaler la différence importante de rigidité associée aux bouchons ayant subi un vieillissement naturel. Par conséquent, il semblerait que c'est cette rigidité/fragilité qui est responsable de la rupture de la partie présentant le caractère d'inviolabilité des bouchons. D'où le problème de non-conformité signalé par l'entreprise coca-cola.

Enfin, compte tenu du nombre de techniques de caractérisation utilisées pour réaliser ce travail, notre étude semble relativement complète et permet de faire une conclusion intéressante.

Étude

Bibliographique

CHAPITRE I

[1]: SITE WEB <www.wikipedia.com>

[2]: TECHNIQUE D'INGENIEUR TRAITE GENIE MECANIQUE **B5170**

[3]: DETERRE R., FROYER G. : INTRODUCTION AUX MATERIAUX ET POLYMERES. TECHNIQUE ET DOCUMENTATIONS, **1997, PARIS**

[4]: RUYTER I.E. : MONOMER SYSTEMS AND POLYMERIZATION, DANS : VANHERLE G., SMITH D. C., ED. POSTERIOR COMPOSITE RESIN DENTAL. NETHERLAND : PETER SZULC PUBLISHING CO., **1985 :109- 135**

[5]: OGOLNIK R., PICARD B. : LES COMPOSITES. ENCYCL. MED. CHIR. (PARIS-FRANCE), ODONTOLOGIE. **23065 E10 , 9-1988, 12P.**

[6]: OGOLNIK R., PICARD B. : LES COMPOSITES. ENCYCL. MED. CHIR. (PARIS-FRANCE), ODONTOLOGIE. **23065 E10 , 9-1988, 12P.**

[7]: EMBALLAGES ALIMENTAIRES ET SECURITE DU CONSOMMATEUR D'APRES ANNE-MARIE RIQUET UNITE DE RECHERCHES SUR LA SECURITE ET LA QUALITE DES ALIMENTS EMBALLES **JOUY-EN-JOSAS MARS 1998**

CHAPITRE II

[1]: **ADDIEGO, F.**, CARACTERISATION DE LA VARIATION VOLUMIQUE DU POLYETHYLENE AU COURS DE LA DEFORMATION PLASTIQUE EN TRACTION ET EN FLUAGE. **2006.**

[2]: TECHNIQUES DE L'INGENIEUR, TRAITE PLASTIQUES ET COMPOSITES ,**A 3 315 - 1**

[3]: **ETIENNE, S. ET L. DAVID**, INTRODUCTION A LA PHYSIQUE DES POLYMERES. 2002: DUNOD.

[4]: **ADDIEGO, F.**, CARACTERISATION DE LA VARIATION VOLUMIQUE DU POLYETHYLENE AU COURS DE LA

Références bibliographiques

[5]: **RAULT, J.**, LES POLYMERES SOLIDES. 2002: CEPADUES.

[6]: **BARRON, D. ET C. BIRKINSHAW**, ULTRA-HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE - EVIDENCE FOR A THREEPHASE MORPHOLOGY. POLYMER, **2008**, 49(13-14): P. 3111-3115.

[7]: **LIN, W., ET AL.**, THE APPLICATION OF RAMAN SPECTROSCOPY TO THREE-PHASE CHARACTERIZATION OF POLYETHYLENE CRYSTALLINITY. POLYMER TESTING, **2007**, 26(6): P. 814-821.

[8]: **JANIMAK, J.J., ET AL.**, SPHERULITIC BANDING IN METALLOCENE CATALYSED POLYETHYLENE SPHERULITES. POLYMER, **2001**, 42(10): P. 4675-4685.

[9]: **LAHROUNI, A. ET J. ARMAN**, ETUDE DE MELANGES DE POLYETHYLENE ET DE POLYSTYRENE PAR DIFFRACTION

[10]: **WHITE, J.R. ET A.V. SHYICHUK**, EFFECT OF STABILIZER ON SCISSION AND CROSSLINKING RATE CHANGES DURING PHOTO-OXIDATION OF POLYPROPYLENE. POLYMER DEGRADATION AND STABILITY, **2007**, 92(11): P.2095-2101.

[11]: **GULMINE, J.V. ET L. AKCELRUD**, CORRELATIONS BETWEEN STRUCTURE AND ACCELERATED ARTIFICIAL AGEING

[12]: **SOLVAY S.A.** – LE POLYETHYLENE HAUTE DENSITE ELTEX. NOTICE TECHNIQUE.

[13]: **COOLS (F.)**. – REGLEMENTATION CONCERNANT LES CONDITIONNEMENTS ALIMENTAIRE ET PHARMACEUTIQUE ET LE DOMAINE DE LA SANTE.,**DOC. A3840, 14 P.**, VOLUME AM4, TRAITE MATERIAUX NON METALLIQUES, **AOUT 1993**.

CHAPITRE III

[1] :**F. SOLTANI**, CARACTERISATION DE LA PATE DE CIMENT PAR DES METHODES ULTRASONORES, THESE DE DOCTORAT, DEC.2010, ECOLE CENTRALE DE LILLE, N° D'ORDRE136.

Références bibliographiques

[2]: **M. WANIN**, ÉVALUATION NON DESTRUCTIVE DE LA QUALITE DES MATERIAUX (PARTIE 1), TECHNIQUES DE L'INGENIEUR **M 4 130 – 2**.

[3]: **P. LARKIN**, INFRARED AND RAMAN SPECTROSCOPY: PRINCIPLES AND SPECTRAL INTERPRETATION, ELSEVIER

[4]: **M. LABROSSE**, ESSAIS PHYSICO-CHIMIQUES GENERAUX, TECHNIQUES DE L'INGENIEUR, TRAITE PLASTIQUES ET COMPOSITES, A 3 520 – 2 PUBLICATIONS. **2011, ISBN: 978-0-12-386984-5**.

[5]: **D. RATNA**, HANDBOOK OF THERMOSET RESINS, SMITHERS RAPRA 2009, ISBN: **978-1-84735- 410-5, P. 30-34**.

[6]: **PLUMMER**, CARACTERISATION DES POLYMERES PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE, TECHNIQUES DE L'INGENIEUR, PLASTIQUES ET COMPOSITES **AM 3 282 – 2**.

[7]: **BASTIOLI, C.; GUANELLA, I.; ROMANO, G.** POLYM. COMPOS. **1990**, 11, 1-9.

[8]: **JABARIN, S. A.; LOFGREN, E. A.** POLYM. ENG. SCI. **1986**, 26, 620-625.

[9]: **LANGEVIN, D.; GRENET, J.; SAITER, J. M.** EUR. POLYM. J. **1994**, 30, 339-345.

[10]: **HODGE, R. M.; BASTOW, T. J.; EDWARD, G. H.; SIMON, G. P.; HILL, A. J.** MACROMOLECULES **1996**, 29, 8137-8143.

[11]: **KIM, Y. S.; DONG, L.; HICKNER, M. A.; GLASS, T. E.; WEBB, V.; MCGRATH, J. E.** MACROMOLECULES **2003**, 36, 6281-6285.

[12]: **DE NEVE, B.; SHANAHAN, M. E. R.** J. ADHES. **1995**, **49**, 165 - 176.

Références bibliographiques

[13]: VERDU, J. ACTION DE L'EAU. IN SCIENCES ET TECHNIQUES DE L'INGENIEUR, 2000;VOL. 1, AM3165, PP 1-8.

[14]: CERRADA, M. L.; BENAVENTE, R.; PEREZ, E.; PEREÑA, J. M. JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART B: POLYMER PHYSICS **2000**, 38, 573-583.

[15]: REZAC, M. E.; PETER, T. J.; PFROMM, H. J. APPL. POLYM. SCI. **1997**, 65,1983-1993.

[16]: LONG, T. S.; SOKOL, R. J. POLYM. ENG. SCI. **1974**, 14, 817-822.

[17]: FORSYTH, M.; SUN, J.; MACFARLANE, D. R.; HILL, A. J. J. POLYM. SCI., PART B:POLYM. PHYS. **2000**, 38, 341-350.

[18]: GRAYSON, M. A.; WOLF, C. J. J. POLYM. SCI., PART B: POLYM. PHYS. **1987**, 25, 31-41.

[19]: BASTIOLI, C.; GUANELLA, I.; ROMANO, G. POLYM. COMPOS. **1990**, 11, 1-9.

[20]: MERDAS, .PH.D. THESIS: VIEILLISSEMENT HUMIDE DU POLYETHERIMIDE. ECOLE NATIONALE SUPERIEURE D'ARTS ET METIERS, PARIS, 2000.

[21]: HAN, H.; SEO, J.; REE, M.; PYO, S. M.; GRYTE, C. C. POLYMER **1998**, 39, 2963-2972.

[22]: BUECHE, F. JOURNAL OF POLYMER SCIENCE **1954**, 14, 414-416.

[23]: STARKWEATHER, H. W. J. J. APPL. POLYM. SCI. **1959**, 2, 129-133.

.