

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU



Faculté du génie de la construction

Département de génie mécanique



Mémoire de fin d'étude

**En vue d'obtention du diplôme Master
en génie mécanique**

**Option: fabrication mécanique et
productique**

Thème

**DEGRADATION DES CONDUITES D'EAU
POTABLE EN PEHD EFFET CHLORE**

Etudié par :

M^r: AKIL ABDERREZAK

M^r: ALIANE RABAH

Dirigé par :

M^{me} ABERKANE.T

Année 2021/2022

REMERCIEMENTS

Nous tenons en premier lieu à remercier le bon dieu pour le courage, la volonté et la patience qui nous a donné afin de mener ce travail à terme.

Nous exprimons nos profonds remerciements à notre promotrice madame ABERKANE. T pour ses orientations et sa disponibilité constante, toute au long de notre travail.

Nous remercions toute l'équipe du hall de technologie d'oued- aissi pour leur suivis et leurs conseils.

Nous remercions également l'équipe de laboratoire de recherche de l'université BOUGUERA.A de BOUMERDES pour leur accueil et leur disponibilité afin de réaliser notre travail.

Nos remerciements vont également aux membres de jury qui ont accepté d'évaluer notre travail.

En fin nous remercions toutes nos familles, ainsi que tous nos amis(es) et tous les personnes qui nous ont apporté leur aide de près ou de loin pour réaliser ce travail.

DEDICACES

Je dédie ce mémoire à:

Mes chers parents, que nulle dédicace ne puisse exprimer mes sentiments pour leur patience illimité, leurs encouragement contenu, leur aide, en témoignage de mon profond respect et gratitude pour leur grand sacrifice.

Mes chères frères(belaid ,ali, aghiles et amokrane) et sœurs(aziza et ouiza) pour leur soutien sans limite que je salue avec haute gratitude.

Mes chers amis(Saïd aghiles massina Hakim Hannachi Salim chabane et mebarek) que sans eux ce travail n'aura jamais vu le jour.

Ma très chère Siham qui m'a toujours motivé et donné la volonté de finir ce travail.

Mon binôme Rabah avec qui j'ai partagé ce travail

Tous les enseignants et professeurs qui m'ont instruit depuis mon premier pas à l'école jusqu'aujourd'hui.

Tous les syndicalistes de l'UMMTO plus particulièrement les membres de comite de département génie mécanique (CDGM)et ceux de la cite universitaire oued-aissi (CCOA).

ABDERRAZEK.A

Je dédie ce mémoire à:

Mes chers parents, que nulle dédicace ne puisse exprimer mes sentiments pour leur patience illimité, leurs encouragement contenu, leur aide, en témoignage de mon profond respect et gratitude pour leur grand sacrifice.

Mes chères frères(toufik et rafik) pour leur soutien sans limite que je salue avec haute gratitude.

Mes chers amis(Saïd BSD hocine anis Hannachi Salim et hadjou aghiles)que sans eux ce travail n'aura jamais vu le jour.

Mon binôme KIKI avec qui j'ai partagé ce travail

Tous les enseignants et professeurs qui m'ont instruit depuis mon premier pas à l'école jusqu'aujourd'hui.

Tous les syndicalistes de l'UMMTO plus particulièrement les membres de comite de département génie mécanique (CDGM)et ceux de la cite universitaire oued-aissi (CCOA).

RABAH.A

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

Figure I-1 : Polymères amorphes	4
Figure I-2 : Polymères semi-cristallins	4
Figure I-3 : Les différents échelles de la structure du polyéthylène.	6
Figure I-4 : Maille cristalline du polyéthylène.	7
Figure I-5 : Structure lamellaire du polyéthylène	8
Figure I-6 : Schématisation d'un sphérolite formé de lamelles à chaînes repliées	9
Figure I-7 : Les différentes parties d'une ligne d'extrusion de tubes.....	10
Figure I-8 : Courbes typiques de la réponse des polymères aux sollicitations mécaniques aux grandes déformations	13
Figure I-9 : Comparaison de courbes (a) à l'extérieur, (b) au milieu, (c) à l'intérieur des couches d'un tube en PEHD.....	13
Figure I-10 : Le comportement plastique aux grandes déformations pour une sélection de polymères amorphes et semi cristallins (PE, PP, PA6, PEEK, PVC, PC)	14
Figure I-11 : Evolution de quelques propriétés physiques des semi-cristalline en fonction de la température.....	15
Figure I-11 : Le comportement thermique des polymères semi-cristallins	16

Chapitre II

Figure II-1 : Schématisation des processus de vieillissement physique avec transfert de masse	19
Figure II-2 : Effet plastifiant des molécules d'eau sur un polymère	20
Figure II-3 : Promotion d'une molécule à l'état excité par l'absorption d'un photon.....	22
Figure II-3 : Représentation schématique de la propagation des fissures assistée par dégradation	33

CHAPITRE III

Figure III-1 : Tubes en PEHD.....	34
Figure II-2 : échantillons de PEHD découpe à l'aide d'une tronçonneuse.	34
Figure II-3 : échantillons de PEHD dimensionne.	35
Figure III-4 : éprouvettes en PEHD sous du chlore.....	35
Figure III-5 : Etuve de type MEMMERT.....	37

Figure III-6 : machine de traction	38
Figure III-7 : Machine de traction ZWICK/Z010.	38
Figure III-8 : Duro-mètre (Shore A).....	39

CHAPITRE IV

Fig.IV-1- Courbe contrainte-déformation des éprouvettes à l'état de livraison	41
Fig.IV-2-Courbe contrainte-déformation des éprouvettes immergées dans du chlore concentré	42
Fig.IV-3- Courbe contrainte-déformation des éprouvettes dégradées sous chlore et vieilles thermiquement.....	43
Figure IV-4- Clichés de microscopie optique (couplée au spectrophotomètre infrarouge) montrant la couche de polyéthylène oxydée	44
Figure IV-5- Cliché par microscopie électronique à balayage (MEB) de la paroi interne d'un tube « terrain » fissuré après exploitation au chlore.....	45

Sommaire

Remerciements

Dédicaces

Liste des figures

Sommaire

Introduction générale

Chapitre I : généralités sur les polymères et le PEHD en particulier

I-1- Généralités sur les polymères.....	1
I-2- Définition	1
I-3- L'origine des polymères.....	2
a) Les polymères naturels.....	2
b) Les polymères artificiels (dérivés des polymères naturels)	2
c) Les polymères synthétiques	2
I-4 - Les procédés de fabrication d'un polymère	2
a) Polymérisation	2
b) Polycondensation	3
c) Polyaddition	3
I-5- Les différents types des polymères	3
a) Les thermoplastiques.....	3
b) Les polymères amorphes.....	3
c) Les polymères semi-cristallins.....	4
d) Les thermodurcissables	4
e) Les élastomères	5
I-6- Généralisation sur le polyéthylène	5
I-6-1- Historique :.....	5
I-6-2- Structure et morphologie du polyéthylène :.....	6
a) Structure moléculaire	6
b) Structure des états amorphe et cristallin [9].....	7
I-6-3- Procédé de mise en œuvre :	9
I-6-4- Propriétés du polyéthylène.....	11

I-6-5- Propriétés mécaniques.....	12
I-6-6- Propriétés physiques [15].....	15
I-6-7- Comportement thermique	16
Chapitre II : dégradation du PEHD	
II-1- Mécanismes de dégradation du PE	18
II-1-1- Vieillessement du PE	18
II-2- PE utilisé pour le transport d'eau potable	29
II-2-1- Origine de l'utilisation :.....	29
II-2-2- La désinfection des réseaux d'eau potable	29
II-2-3- L'impact des désinfectants sur les réseaux d'eau potable :	31
Chapitre III : matériau d'étude et procédure expérimentales	
III-1- Matériau d'étude.....	34
III-2-Partie pratique :.....	34
III-3- Méthodes du vieillissement accéléré	36
III-4- Essai mécanique	37
III-4-1- Essai de traction	37
III-4-2 La dureté shore	39
Chapitre IV : résultats expérimentaux et interprétation	
IV-1- Caractérisation mécanique du PEHD	40
IV-2- Essai de traction des éprouvettes après 05 jours et 10 jours d'immersion dans du chlore concentré	41
IV-3-Essai de traction des éprouvettes après 05 jours et 10 jours d'immersion dans du chlore concentré suivi d'un vieillissement thermique à 40°C.....	42
IV-4-Essai de dureté.....	43
Conclusion	46

Introduction

Générale

Introduction générale

Le réseau de distribution d'eau potable en Algérie s'agrandit régulièrement. Actuellement, la plupart des communes sont desservies par un réseau dont la taille atteint environ 170000 km. Les premiers réseaux de distribution étaient essentiellement constitués de tubes en acier et en fonte, mais depuis l'introduction du polyéthylène (PEHD) pour la fabrication des canalisations de l'eau potable à la fin des années 80, son utilisation ne cesse de s'accroître.

Toutefois, le polyéthylène est exposé à différents mécanismes de dégradation. La perte de durabilité sous vieillissement physique conduit à une dégradation mécanique et /ou sous vieillissement chimique qui occasionne une dégradation chimique irréversible.

Dans les périodes de vagues de chaleur exceptionnelle par sa durée et son intensité, un nombre important de ruptures de branchements en polyéthylène par fissuration longitudinale a été recensé sur les réseaux d'eau potable. Il est clairement établi que le dioxyde de chlore présent dans l'eau distribuée dégrade le polyéthylène. En effet, cette altération chimique engendre une fragilisation mécanique, puis une fissuration du tube entraînant sa ruine. Ce phénomène est accentué par la température, la pression et leurs variations dans le réseau.

Dans ce contexte, notre travail consiste à étudier la dégradation des canalisations en PEHD sous l'effet du chlore.

Pour cela notre travail se compose de quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré aux généralités sur les polymères et le polyéthylène (PEHD) en particulier

Le second chapitre est réservé au vieillissement thermique et chimique du polyéthylène (PEHD) et au vieillissement sous chlore

Dans Le troisième chapitre nous présentons le matériau d'étude et les procédures expérimentales utilisées.

Quant **au quatrième chapitre**, il est consacré aux résultats expérimentaux et leurs interprétations.

Enfin, on termine par **une conclusion générale** et des perspectives éventuelles.

Chapitre I

Généralités sur les polymères et le PEHD en particulier

I-1- Généralités sur les polymères

Les polymères tant que matériaux sont connus depuis longtemps. L'homme à utiliser des polymères naturels comme matière première à partir de laquelle il fabriquait des produits dont il a besoin pour faciliter sa vie.

Aujourd'hui, les polymères naturels qui comprennent des matériaux tels que le bois, le caoutchouc, le cuir et les réclines végétales et la cellulose qui jouent un rôle important dans les processus biologiques et physiologiques des végétaux est des animaux. Les outils de la recherche scientifique moderne ont permis de déterminer la structure moléculaire de groupe de matériaux et de mettre au point de nombreux polymères synthétisés à partir de petites molécules organiques. [1]

Au cours de ces dernières années, les domaines d'utilisation des matériaux polymères se sont considérablement diversifiés. Certains sont utilisés dans des applications dentaire, médicales et l'équipement pharmaceutique. Et aussi dans les produits d'hygiène, alimentaires et les appareils électroménagers. Leur excellente isolation les rend bien adaptés aux applications électriques. En outre ils ont un usage intensif comme matériaux d'emballage (Goblet, Sacher ...etc.), ils sont maintenant largement utilisés pour la fabrication des tubes pour le transport des fluides. Leurs propriétés mécaniques sont alors d'un extrême intérêt pour le concepteur. Par contre leur production représente un immense tonnage au point d'être susceptibles de polluer l'environnement car ils proviennent généralement du pétrole ou du gaz. [1]

Pour mettre en œuvre correctement ces matériaux, il est important de connaître leur mécanisme de réaction avec leurs avantages et leurs inconvénients spécifiques.

I-2- Définition

Le mot polymère nous vient du grec. Les racines « poly et mères » signifient plusieurs parties. On appelle polymère une grande molécule constituée d'unités fondamentale appelées monomères (ou motifs monomères) reliées par des liaisons covalentes dont sa formule est symbolisée par celle de l'unité répétitive, mise entre parenthèses et accompagnée d'un indice « n » qui indique le nombre de monomères constituant chaque chaîne de polymères. Lorsque ce nombre « n » est inférieur à une dizaine de polymère reçoit le nom d'oligomère. [1]

Les propriétés des polymères dépendent de la nature des monomères, de la masse moléculaire et de leurs liaisons chimiques dans la macromolécule.

Dans un polymère linéaire les macromolécules sont indépendantes les unes des autres (sans

Chapitre I généralités sur les polymères et le PEHD en particulier

liaison chimique), la cohésion est assurée par des interactions physiques qui diminuent quand la température s'élève. Ce sont des thermoplastiques.

Dans un polymère réticulé, les chaînes macromoléculaires sont reliées par des liaisons chimiques qui se forment par chauffage, en présence d'un catalyseur, ou par irradiation.

Un monomère est un composé constitué de molécules simple pouvant réagir avec d'autres monomères pour donner un polymère. [2]

Contrairement au polymère, un monomère a une faible masse moléculaire.

Le terme macromolécule est souvent utilisé à la place de polymère.

I-3- L'origine des polymères

On distingue les polymères naturels, artificiels, et les polymères synthétiques

a) Les polymères naturels

Issus des règimes végétal, animal ou minéral, leur économie et le rôle qu'ils jouent dans les mécanismes vitaux leur ont assuré une place de premier choix. [3]

b) Les polymères artificiels (dérivés des polymères naturels)

Sont obtenus par modification chimique de polymères naturels de façon à transformer certaines de leurs propriétés

c) Les polymères synthétiques

Les molécules monomères qui permettent de les obtenir n'existent pas dans la nature. Cependant, on peut remarquer que les structures réalisées par synthèse sont souvent proches de celles des polymères naturels. [3]

I-4 - Les procédés de fabrication d'un polymère

Dans la chimie des matières plastiques, le produit de base mis en œuvre par les producteurs est appelé monomère et celui utilisé par le transformateur polymère. On passe du monomère au polymère essentiellement de trois façons, par polymérisation, polycondensation, ou polyaddition. [4]

a) Polymérisation

C'est une transformation à partir de molécules de base identiques, qui s'effectue rapidement et sans résidu, sous pression et température par amorçage radicalaire ou ionique, par rayonnement, avec utilisation de catalyseurs appropriés, ou sous l'effet conjugué de

Chapitre I généralités sur les polymères et le PEHD en particulier

plusieurs de ces facteurs. On aboutit alors à un polymère se présentant sous forme d'une macromolécule à chaîne linéaire dans laquelle le motif structural de la molécule de base est répété plusieurs milliers de fois. Si l'on opérât à partir de monomères différents, on obtiendrait un copolymère. [5]

b) Polycondensation

Le point de départ est ici une réaction qui a lieu sans amorçage, entre des molécules de base différentes, elle est plus lente que précédemment et donne un résidu (généralement de l'eau). Le produit résultant est un polycondensat qui se présente sous forme d'un réseau linéaire ou tridimensionnel dans lequel le motif structural de la molécule est répété seulement quelques centaines de fois, c'est donc une macromolécule de taille plus réduite que celle obtenue par polymérisation. [6]

c) Polyaddition

Il s'agit ici d'une réaction avec amorçage et sans résidu, consistant en addition successive des molécules monomères sur une molécule initiatrice. [6]

I-5- Les différents types des polymères

On peut trouver des matériaux polymères sous plusieurs formes de thermoplastiques, thermodurcissables, et élastomères.

a) Les thermoplastiques

Un thermoplastique est un polymère linéaire ou ramifié pouvant être ramolli par chauffage et durcit par refroidissement dans un intervalle de température spécifique. Ces polymères peuvent cristalliser en thermoplastes amorphes ou en thermoplastes semi-cristallins comme le polyéthylène (PE). Le poly(chlorure de vinyle) (PVC) ou le polystyrène (PS) sont mis en forme par diverses techniques comme l'injection, l'injection-soufflage, l'extrusion ou le roto-moulage. Dans la majorité des cas, le polymère ayant la forme désirée récupère son état partiellement cristallin ou amorphe après refroidissement. [7]

b) Les polymères amorphes

Les chaînes macromoléculaires peuvent être organisées de façon aléatoire dans l'espace et constituent ainsi une phase amorphe. La phase amorphe est en théorie équivalente à un liquide « figé » sans ordre moléculaire à orientations macromoléculaires préférentielles (Figure I.1).

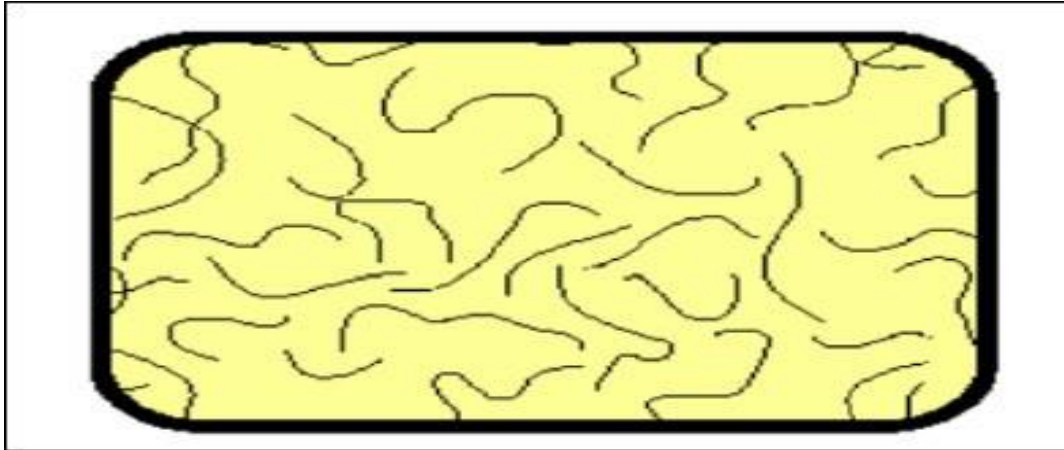


Figure I-1 : Polymères amorphes

c) Les polymères semi-cristallins

Ils sont constitués de phases cristallines et de phases amorphes du même polymère. Leur microstructure est souvent complexe, et en conséquence la description de leurs propriétés aussi. Leurs propriétés mécaniques sont généralement bonnes (Figure I.2). [8]

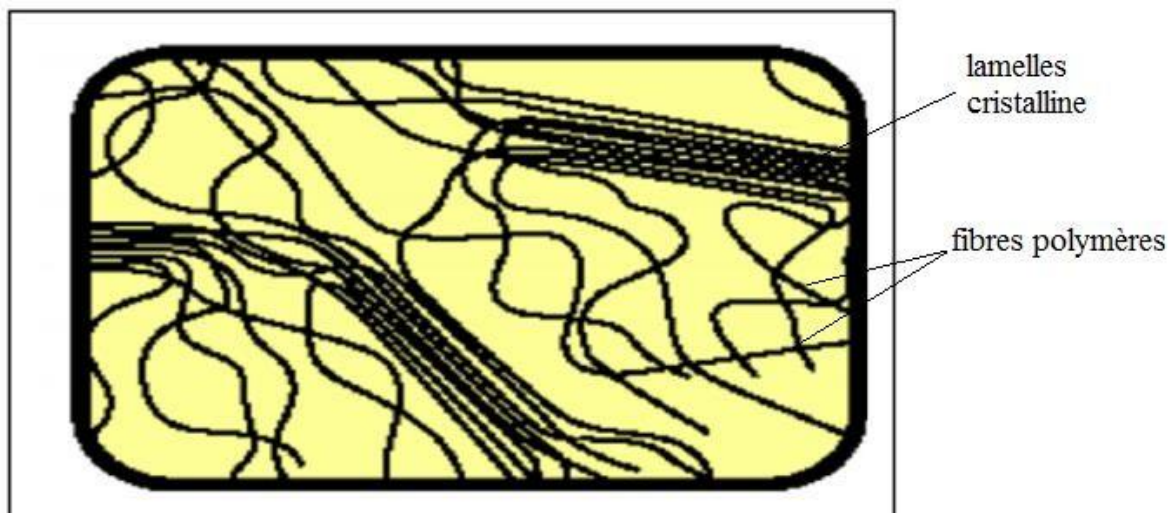


Figure I-2 : Polymères semi-cristallins

d) Les thermodurcissables

Un thermodurcissable est un produit poudre à mouler solide, ou résine liquide transformé irréversiblement par polymérisation en un réseau tridimensionnel infusible et insoluble que l'on qualifie de thermo durci. Il est souvent d'usage, dans l'industrie, d'employer abusivement le terme thermodurcissable pour désigner à la fois le système réactif initial. Soluble et fusible et le produit final et infusible. Le réactif initial peut être composé d'un monomère ou d'un mélange de monomères (résine, aminoplastes, siclons, etc.), ou plus fréquemment d'un mélange de

Chapitre I généralités sur les polymères et le PEHD en particulier

polymère linéaire de faible masse molaire et de monomère (résine époxy, résines polyesters insaturés...etc.). La mise en œuvre des thermodurcissables est donc moins aisée que celle des thermoplastiques car il faut impérativement effectuer la mise en forme en même temps que la réaction chimique de réticulation. Cependant, le thermodurcissable présente une résistance mécanique, chimique et thermique plus élevées que les thermoplastiques. [3]

e) Les élastomères

Un élastomère est un polymère linéaire ou ramifié transformé par vulcanisation en un réseau tridimensionnel faiblement réticulé infusible et insoluble. Les élastomères se différencient des thermodurcissables par leur propriété d'élasticité caoutchoutique, c'est-à-dire la capacité à subir de très grandes déformations réversibles sous l'action de contrainte mécanique. Ils peuvent atteindre de très grands allongements, tout en étant capables de retrouver leur géométrie initiale en restituant au milieu l'énergie qui leur a été fournie lors de la déformation. [1]

I-6- Généralisation sur le polyéthylène

I-6-1- Historique :

L'utilisation des plastiques remonte à l'Antiquité : les Egyptiens utilisaient des adhésifs à base de gélatine osseuse, de caséine de lait, d'albumine d'œuf, etc. Les hommes fabriquaient de nombreux objets en utilisant les propriétés des cornes, de l'écaille de tortue, de l'ambre, du caoutchouc, ... du plastique chauffé et moulé.

Cependant, à partir de la fin du XIX^e siècle, de nouveaux matériaux ont commencé à se développer : des plastiques semi-synthétiques fabriqués à partir de polymères naturels modifiés chimiquement par des produits chimiques.

Au début du 20^e siècle, la production de plastiques à partir de polymères naturels a conduit à la synthèse de nouveaux plastiques entièrement synthétiques. Les besoins militaires des premières et secondes guerres mondiales conduisent au développement industriel et technologique de cette chimie de synthèse.

Depuis, les matières plastiques ont évolué et ont accompagné l'histoire contemporaine.

Après la Libération de 1945 et avec les années 1950, la consommation de masse et la diversification ont créé une explosion de la demande, ce qui a favorisé la croissance de la nouvelle industrie.

Les plastiques seront produits principalement à partir de produits pétrochimiques, de

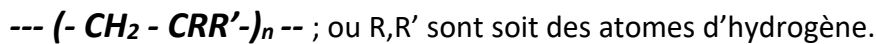
Chapitre I généralités sur les polymères et le PEHD en particulier

pétrole ou de gaz naturel. Les utilisations sont variées et adaptées aux "petits objets de la vie quotidienne".

La découverte du PE-HD sous la forme d'un polyéthylène linéaire appelé PE-L, date des années 1950 et est liée à quatre équipes de trois laboratoires différents. En 1945, Bailey et Reid de Phillips Petroleum Company ont utilisé un catalyseur à base d'oxyde de nickel et d'oxyde de chrome. En 1950, Zletz de Standard Oil of Indiana a développé un catalyseur à base d'oxyde de molybdène. En 1951, Hogan et les banques de Phillips Petroleum Company ont amélioré le procédé existant en utilisant de l'oxyde de chrome et de l'oxyde d'aluminium. Enfin en 1953, Karl Ziegler de l'Institut Max Planck a développé un procédé basse pression utilisant un catalyseur appartenant à la famille de catalyseurs Ziegler-Natta.

I-6-2- Structure et morphologie du polyéthylène :

Le polyéthylène est un polymère appartenant à la famille des polyoléfines dans la formule générique :



Le caractère semi-cristallin du polyéthylène lui confère une morphologie bien particulière. Donc leur structure peut être décrite à différentes échelles, partant de la macromolécule pour arriver à l'échantillon macroscopique.

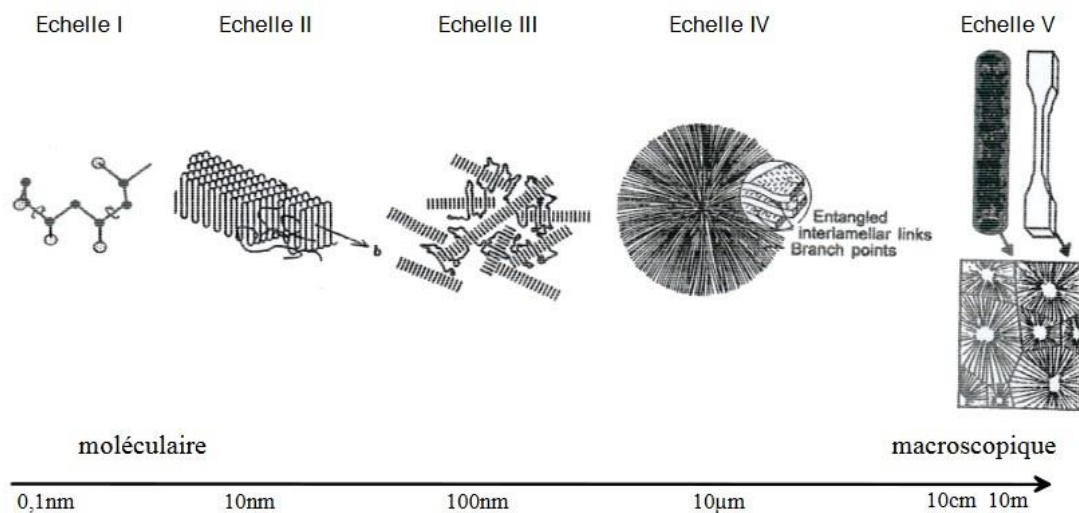


Figure I-3 : Les différents échelles de la structure du polyéthylène.

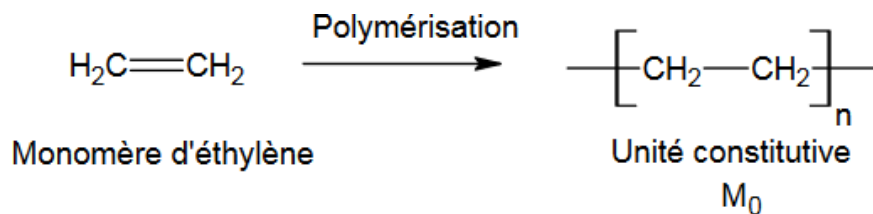
a) Structure moléculaire

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

Chapitre I généralités sur les polymères et le PEHD en particulier

d'origine.

La macromolécule du polyéthylène est obtenue par la répétition de l'unité constitutive de masse molaire M_0 . Le nombre de répétition n de cette unité est appelé degré de polymérisation (DP). Au sein de cette macromolécule, l'association des atomes entre eux est réalisée par les forces chimiques de cohésion que sont les liaisons covalentes.



b) Structure des états amorphe et cristallin [9]

➤ Structure cristallographique

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. Sous certaines conditions (refroidissement lent et régularité structurale par exemple), le refroidissement d'un polymère semi-cristallin à partir de l'état liquide provoque une cristallisation de ses chaînes macromoléculaires. Celles-ci s'arrangent parallèlement entre elles pour former une structure stable. La structure la plus stable du PE correspond à une maille cristalline de type orthorhombique (Figure 2), dont les paramètres déterminés par Bunn en 1939 sont : $a=0,740$ nm, $b=0,493$ nm, $c=0,253$ nm, l'axe c correspondant à l'orientation des chaînes macromoléculaires. Dans certaines conditions, d'autres structures cristallines peuvent se former, comme par exemple la maille monoclinique ou la maille hexagonale.

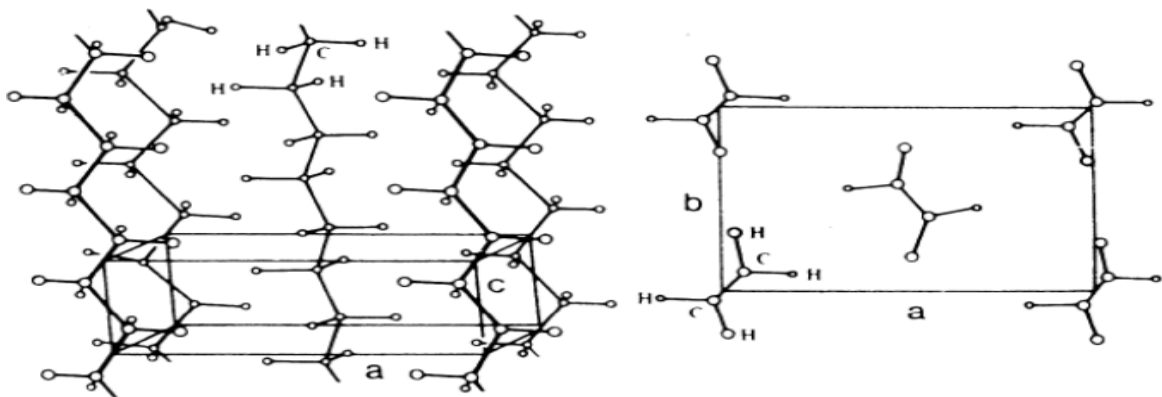


Figure I-4 : Maille cristalline du polyéthylène.

➤ Structure amorphe

Chapitre I généralités sur les polymères et le PEHD en particulier

A l'état amorphe, les macromolécules linéaires sont imbriquées de façon complexe et leur comportement dépend largement de la température. 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.

➤ Structure lamellaire

Lors de la cristallisation, les chaînes macromoléculaires s'organisent selon un processus de repliement multiple d'une même chaîne en segments de longueurs égales pour former des lamelles cristallines. L'épaisseur et la régularité de ces lamelles dépendent des conditions de cristallisation mais aussi de la rigidité de la chaîne, des ramifications et des défauts d'enchevêtrement. Les lamelles sont reliées entre elles par des morceaux de chaînes macromoléculaires appartenant à d'autres lamelles : ces pontages sont appelés chaînes liens. Le pontage peut être aussi assuré par le réseau d'enchevêtrements repoussé dans la phase amorphe lors de la cristallisation. En effet, les lamelles sont séparées par une phase amorphe interlamellaire composée de chaînes liens, de chaînes libres, de bouts de chaînes et de tout ce qui n'a pas pu cristalliser (additifs, impuretés, etc...).

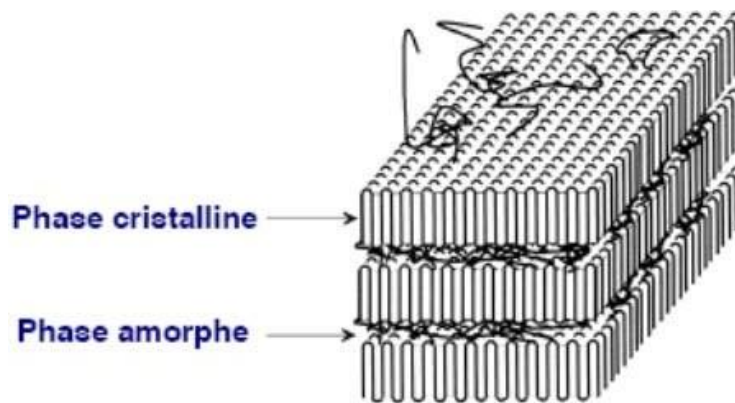


Figure I-5 : Structure lamellaire du polyéthylène

➤ Structure sphérolitique

Au cours de leur étape de croissance, les lamelles s'organisent entre elles pour former des sphérolites. Un sphérolite est un arrangement polycristallin constitué d'un ensemble de cristallites radiales séparées par la phase amorphe qui croissent à partir d'un centre pour occuper

l'ensemble de l'espace disponible. Les sphérolites sont généralement de forme sphérique, dont la taille, dépendant généralement des conditions de refroidissement, peut varier du micromètre au millimètre. Les sphérolites présentent une forme plutôt sphérique lors de leur étape de croissance, jusqu'à ce qu'ils rencontrent d'autres sphérolites (fin de la cristallisation) où leur contour montre alors un aspect plutôt polygonal.

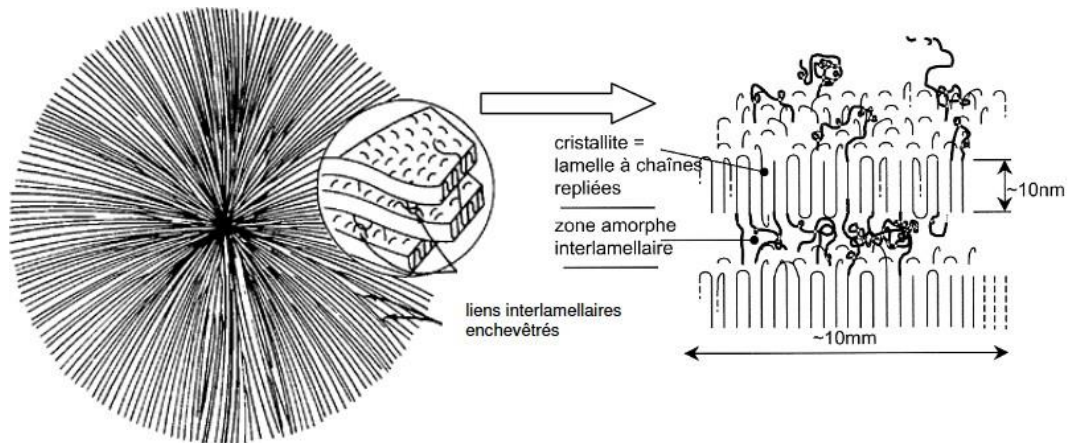


Figure I-6 : Schématisation d'un sphérolite formé de lamelles à chaînes repliées

I-6-3- Procédé de mise en œuvre :

Les techniques de transformation des plastiques dépendent de la nature des polymères et de la destination des produits finis. Quelques méthodes sont régulièrement utilisées pour la fabrication des pièces et des objets en polymère. Les principaux procédés de fabrication industrielle sont : l'injection, l'injection soufflage, l'extrusion, l'extrusion soufflage, le thermoformage, etc. Dans ce qui va suivre et pour notre étude nous allons nous intéresser au phénomène d'extrusion des tubes.

➤ Extrusion des tubes en PEHD [10]

L'extrusion est un procédé de fabrication mécanique par lequel un matériau mis sous pression est contraint de traverser une filière (tête d'extrusion), qui lui donnera la forme d'un profilé de grande longueur. Ce procédé donne des pièces aux formes encore plus précises, que celles qui sont réalisées avec l'estampage ou le matriçage et présentent des états de surface excellents, ce qui permet souvent de les utiliser sans usinage complémentaire. L'extrusion s'applique à divers produits comme les métaux, les matières plastiques, les caoutchoucs, les matériaux composites et même produits alimentaires (les pâtes). Elle permet d'obtenir des formes très complexes et des profilés creux. Pour les tubes en PEHD, l'extrusion donc est un processus technologique

Chapitre I généralités sur les polymères et le PEHD en particulier

continu (une injection continue). Elle transporte le long du cylindre (fourreau) la matière du point d'alimentation à la filière, elle plastifie grâce au malaxage et à la chaleur (la température maximale d'extrusion pour les polymères de commodité est 2300C) ; elle fait augmenter la pression et force la matière à passer par une filière qui donne la forme désirée.

Dans le cas de polyéthylène, l'extrudeuse est souvent monovis. C'est l'élément essentiel d'une ligne d'extrusion. Elle a pour fonction de convoier, fondre, homogénéiser et mettre sous pression la matière pour la pousser dans la tête d'extrusion. Cette vis sans fin est en rotation à l'intérieur d'un fourreau réglé en température. Elle est subdivisée en tronçons de fonctionnalités différentes :

- ✓ La zone d'alimentation qui sert à alimenter et compacter les granulés encore froids,
- ✓ La zone de plastification qui sert à plastifier (fondre) le polymère,
- ✓ La zone de pompage qui sert à générer la pression nécessaire pour le passage de la matière dans l'outillage de conformation,
- ✓ La zone de mélange pour introduire d'autres composants de manière homogène dans la matière (colorants, principes chimiquement actifs, stabilisants ou encore noir de carbone).

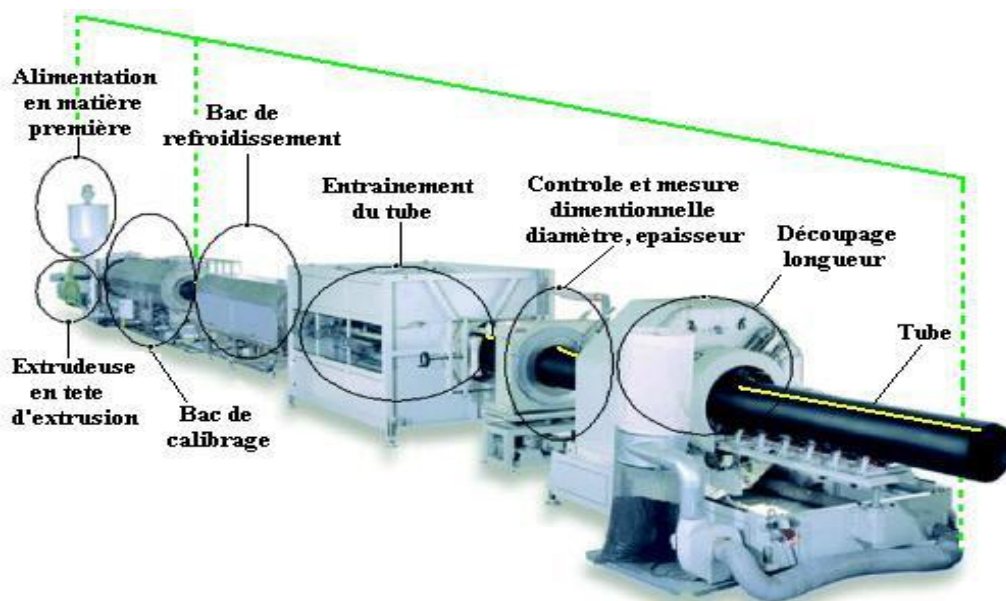


Figure I-7 : Les différentes parties d'une ligne d'extrusion de tubes

Chapitre I généralités sur les polymères et le PEHD en particulier

Lors du passage du polymère dans la tête d'extrusion, celui-ci voit sa morphologie fortement orientée dans le sens de l'extrusion. Le branchement en polyéthylène sera donc un matériau anisotrope dont les propriétés mécaniques devraient varier suivant le sens de sollicitation.

I-6-4- Propriétés du polyéthylène

➤ **Le taux de cristallinité**

Le taux de cristallinité désigne la fraction cristalline d'un polymère. Le taux de cristallinité peut être donné sous la forme d'une fraction massique, volumique ou molaire.

Les conditions de synthèse du polyéthylène influent énormément sur la structure du produit final. Par ailleurs, le taux de cristallinité du polyéthylène est principalement lié à sa densité : un PE sera d'autant plus dense qu'il est cristallin. Le taux cristallinité est de l'ordre de 60 % pour un PEHD, alors qu'il n'est que de 40 % pour un PEBD.

➤ **Polyéthylène Basse Densité [10]**

En appliquant une pression très élevée (plusieurs centaines de bars) sur un mélange d'éthylène et de benzaldéhyde à haute température. La réaction s'était alors amorcée grâce à des traces d'oxygène présent dans le réacteur. Ce procédé dit "haute pression". La première production industrielle a lieu en 1939.

En raison des nombreuses réactions de transfert, les chaînes de polymère présentent beaucoup de ramifications. Ces ramifications gênent l'arrangement macromoléculaire, ce qui empêche le polyéthylène de cristalliser facilement. On le nomme Polyéthylène Basse Densité (PEBD) ou Low Density Polyethylene (LDPE). Il est défini par une densité comprise entre 0,91 et 0,94 g/cm³.

➤ **Polyéthylène Haute Densité**

Les procédés dits "basses pressions" permettent la polymérisation du polyéthylène à des faibles pressions (< 50 bars). On distingue en particulier :

- la catalyse Phillips : on utilise des oxydes de chrome et d'aluminium en tant que catalyseurs. Le principal inconvénient de ce procédé est de ne pas pouvoir polymériser d'autres monomères que l'éthylène,

Chapitre I généralités sur les polymères et le PEHD en particulier

- la catalyse Ziegler : elle repose sur l'utilisation d'un système catalytique composé d'halogénures de titane, appartenant à la famille des catalyseurs dits Ziegler-Natta. Ce procédé permet de travailler à des pressions encore plus faibles que pour le procédé Phillips.

Ces procédés permettent d'obtenir des chaînes macromoléculaires linéaires qui pourront donc cristalliser facilement. Ce type de polyéthylène est appelé Polyéthylène Haute Densité (PEHD) ou High Density Polyethylene (HDPE). Il est défini par une densité supérieure à 0,941 g/cm³.

I-6-5- Propriétés mécaniques

Le comportement mécanique des thermoplastiques semi cristallins, lorsqu'ils sont soumis à des charges faibles, est largement conditionnées par les zones amorphes, c'est à dire, ces dernières réagissent et se manifestent en premier avec la charge exercée. Par contre les zones cristallines plus résistantes, sont concernées de façon plus significative à partir de charges plus élevées .

[11]

➤ **Viscoélasticité**

La viscoélasticité est la caractéristique principale des polymères, faisant l'hypothèse que la viscoélasticité est linéaire, c'est à dire que le comportement de solide élastique et du liquide visqueux linéaire coexistent simultanément, cela signifie que la relation entre contrainte et déformation reste toujours la même quelle que soit l'évolution du matériau au cours de la déformation. [12]

La viscoélasticité linéaire caractérise le comportement élastique et dissipatif d'un matériau en petites déformations. Celle-ci peut être considérée à différentes échelles. En mécanique des structures, c'est le niveau macroscopique qui est retenu. Cependant, quelques éléments d'une approche à une échelle moléculaire permettent de comprendre le phénomène physique de dissipation dans ces matériaux, ce qui permet de déterminer ou d'expliquer l'influence de certains facteurs à prendre en compte.

D'un point de vue moléculaire, quand un effort est appliqué sur un matériau viscoélastique comme un polymère, deux mécanismes atomiques interviennent. Les liaisons atomiques changent de longueur et d'angle. Les atomes sont alors déplacés à de nouvelles positions, avec une augmentation de l'énergie interne de façon extrêmement rapide. Les deux premières lois de la thermodynamique indiquent qu'un travail mécanique provoqué par une force sur un déplacement implique une augmentation de l'énergie interne et/ou une diminution de l'entropie du système. [13]

Chapitre I généralités sur les polymères et le PEHD en particulier

➤ La limite élastique [14]

La différence principale entre les amorphes et les semi cristallins se manifeste principalement au niveau de la limite élastique, un crochet avec stade d'adoucissement dans le premier groupe, transition progressive en forme de genou dans le second ; comme l'illustre le graphe de la figure (I-8).

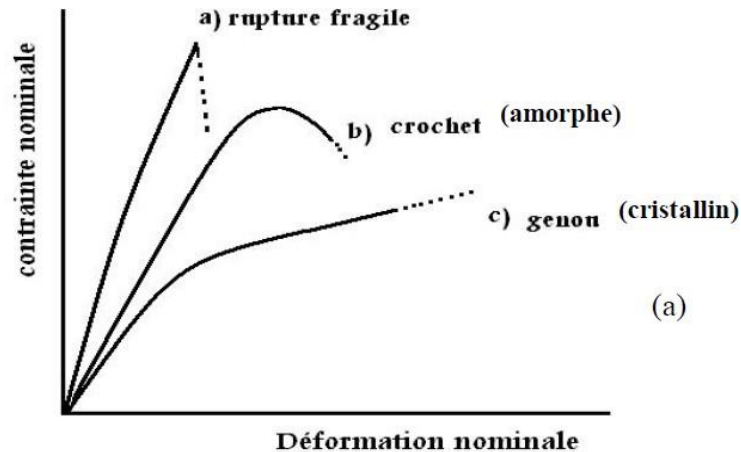


Figure I-8 : Courbes typiques de la réponse des polymères aux sollicitations mécaniques aux grandes déformations

La courbe de la figure (I-9) est identifiée intrinsèquement au comportement des polymères semi cristallins. On remarque que les limites élastiques sont différentes, et évidemment la résistance des couches intermédiaires et internes est plus significative par rapport aux couches externes.

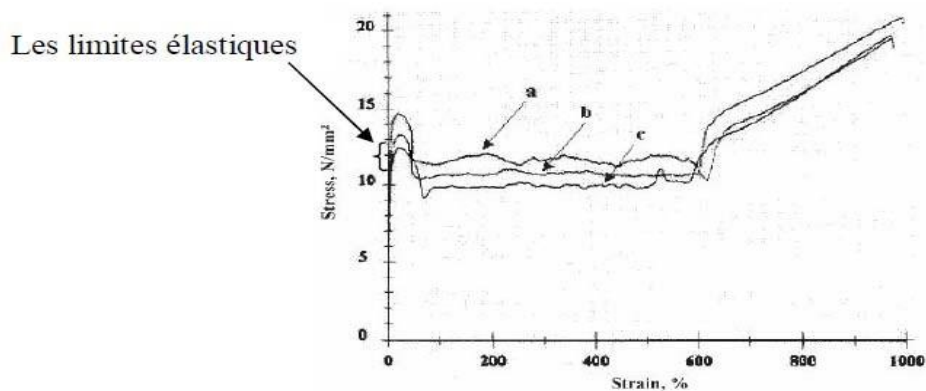


Figure I-9 : Comparaison de courbes (a) à l'extérieur, (b) au milieu, (c) à l'intérieur des couches d'un tube en PEHD

➤ **La plasticité**

La déformation plastique, est accessible par l’amorçage local dans l’amorphe, des micro domaines déformés qui autorisent suivant les matériaux, des processus élémentaires de types craquelure, bande de cisaillement ou plus complexe de type de cavitation.

L’exemple des courbes de la figure (8) obtenues par traction avec la méthode vidéo métrique, montre le comportement plastique aux grandes déformations pour une sélection de polymères amorphes et semi cristallins (PE, PP, PA6, PEEK, PVC, PC) à la température ambiante. On remarque que le comportement de tous ces polymères est relativement semblable [14]. En comparant le PEHD à d’autres polymères semi cristallins, celui-ci est l’un des polymères qui présente la plus importante ductilité à température ambiante ; et un taux de cristallinité parmi les plus élevé. Mais par contre sa limite élastique et son module d’Young ont des valeurs les plus faibles de tous les polymères semi cristallins

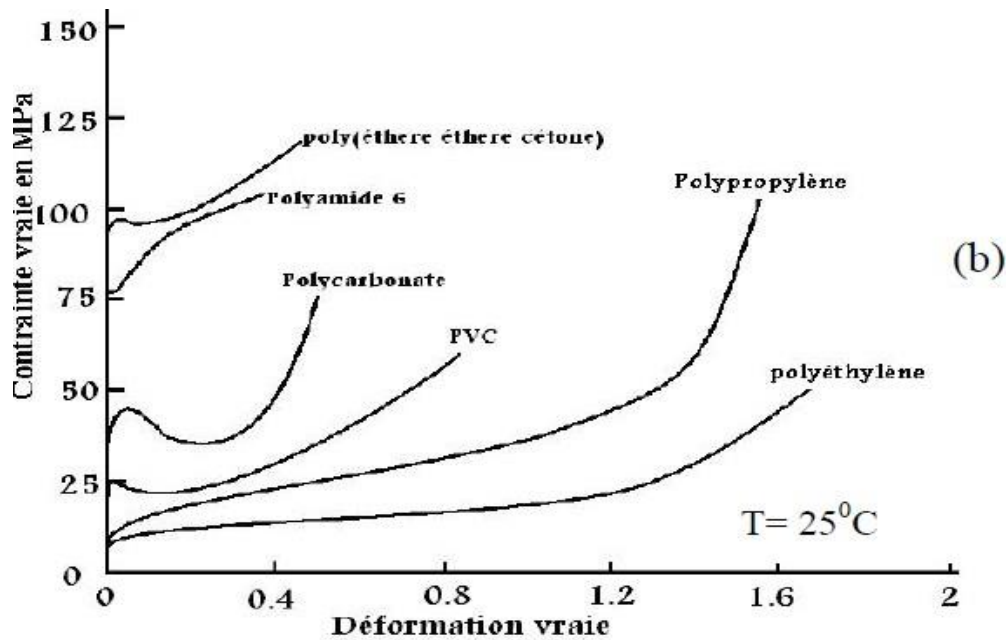


Figure I-10 : Le comportement plastique aux grandes déformations pour une sélection de polymères amorphes et semi cristallins (PE, PP, PA6, PEEK, PVC, PC)

I-6-6- Propriétés physiques [15]

Les propriétés physiques des thermoplastiques semi-cristallins sont intermédiaires à celles d'un pur amorphe et d'un pur cristallin idéalisé. plus précisément, c'est le taux de cristallinité qui joue en quelque sorte le rôle de coefficient de pondération entre les propriétés des deux états. Les propriétés finales d'une pièce en thermoplastique semi-cristallin dépendent donc du taux de cristallinité atteint, mais aussi de la morphologie des cristaux formés

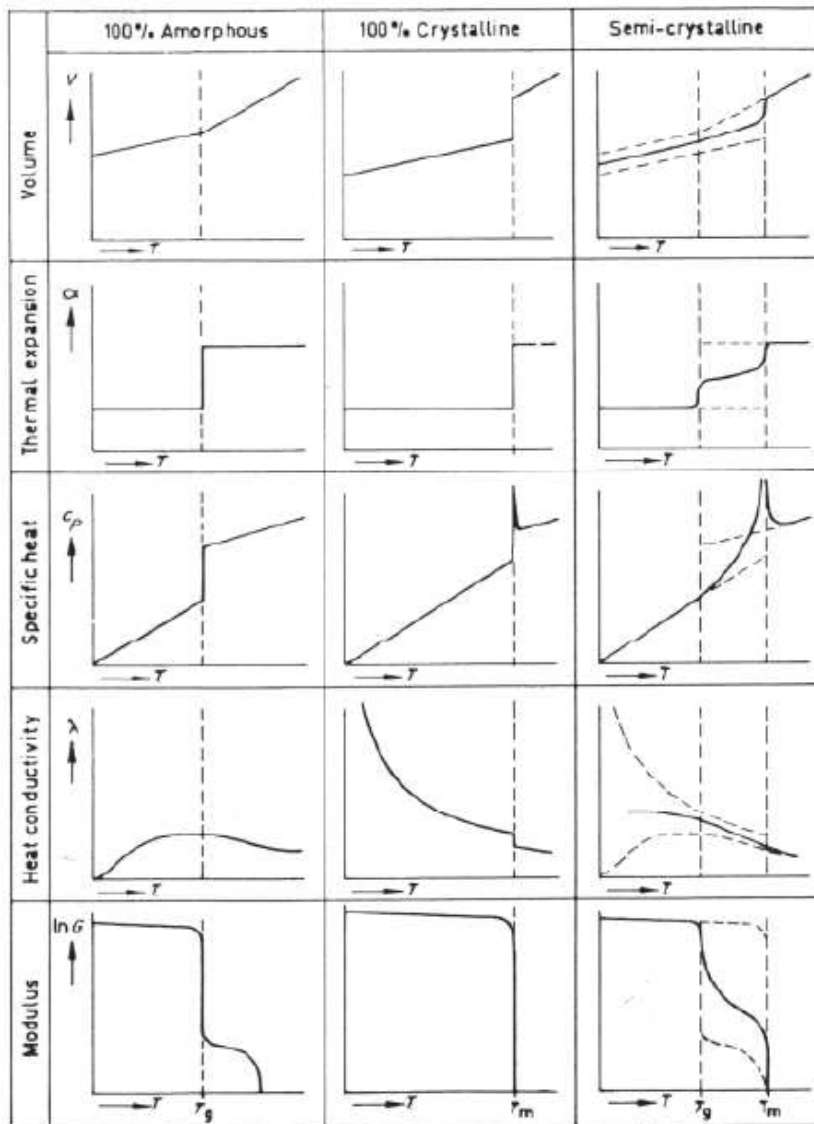


Figure I-11 : Evolution de quelques propriétés physiques des semi-cristallins en fonction de la température.

I-6-7- Comportement thermique

Les propriétés mécaniques des polymères dépendent fortement de la température. À basse température, la plupart des polymères présentent un état vitreux : ils sont rigides. Lorsque la température augmente, ils passent par un état de transition : pour une plage de températures spécifiques du polymère, les chaînes macromoléculaires glissent les unes par rapport aux autres et le polymère se ramollit. Cette plage de températures est appelée température de transition vitreuse, notée T_g . [12]

➤ **La transition vitreuse**[16]

Au cours du refroidissement depuis l'état liquide, le comportement des polymères semi-cristallins présente deux températures caractéristiques : la température de transition vitreuse de la phase amorphe T_g et la température de fusion T_f de la phase cristalline. On distingue alors trois domaines caractéristiques de température pour ces matériaux :

- 1- En dessous de T_g le polymère est rigide avec un module de Young élevé. Sa phase amorphe est à l'état vitreux car l'agitation thermique est insuffisante pour permettre le mouvement coopératif des molécules dans cette phase.
- 2- Entre T_g et T_f , le polymère est plus souple avec un module de Young modéré. La phase amorphe est caoutchouteuse. Un mouvement interne engendré par l'agitation thermique s'opère au sein de cette phase. Dans cet intervalle de température, les polymères semi-cristallins admettent des déformations importantes.
- 3- Au-dessus de T_f , le polymère est à l'état liquide visqueux ou viscoélastique. Les chaînes apparaissent statistiquement indépendantes les unes des autres. La sollicitation pourra donc très facilement les déplacer les unes par rapport aux autres.

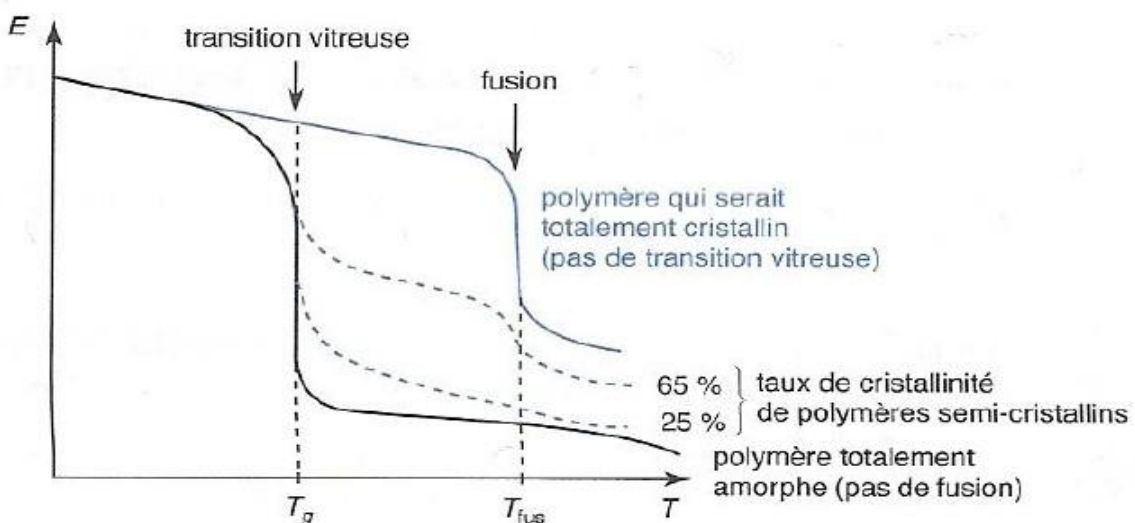


Figure I-11 : Le comportement thermique des polymères semi-cristallins

Chapitre I généralités sur les polymères et le PEHD en particulier

➤ **Phénomènes de relaxation**[16]

Dans le polyéthylène, on observe généralement trois processus de relaxation : γ , β et α par ordre de température croissante. Ils sont observables par spectroscopie mécanique ou diélectrique.

La relaxation γ qui a lieu vers T_γ dans le domaine de température (-150°C , -120°C) caractérise des mouvements moléculaires dans la phase amorphe. C'est la relaxation principale associée à la transition vitreuse.

Plus le taux de cristallinité est élevé, moins le pic est intense et plus T_g est importante. Cette température de transition vitreuse varie inversement avec la masse moléculaire en nombre. En outre, le nombre et la disposition des ramifications dans une macromolécule influent sur la transition vitreuse. D'un point de vue général, plus les branchements sont petits et symétriques, plus la température de transition vitreuse γ est faible. L'énergie d'activation de cette transition est comprise entre 50 et 100 kJ/mol.

La deuxième relaxation β a lieu aux alentours de $T = -20^\circ\text{C}$. L'origine de cette transition est plus complexe, trois processus semblent y participer : soit des mouvements de fins de chaîne, soit des mouvements de points de branchement, soit une rotation des chaînes dans la zone amorphe[17]. L'énergie d'activation de cette transition est comprise entre 120 et 400 kJ/mol.

La relaxation α se produit entre $T_\alpha = 50$ et 100°C et s'explique par des mécanismes intralamellaires. Ils se caractérisent par des mouvements coopératifs impliquant toute la longueur des chaînes cristallines se traduisant par un glissement des chaînes par cisaillement. Plus le taux de cristallinité et l'épaisseur des lamelles augmentent, plus la transition α est marquée et plus T est élevée. L'énergie d'activation de ce processus est comprise entre 100 et 400 kJ/mol. [18]

Chapitre II
DEGRADATION DU
PEHD

II-1- Mécanismes de dégradation du PE**II-1-1- Vieillessement du PE**

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. [9]

a) Vieillessements physiques [19]

Par convention, on appelle vieillissement physique le type de vieillissement correspond à tout processus conduisant à une modification des propriétés d'utilisation du matériau sans qu'il y ait modification de la structure chimique de ce dernier. On distingue :

- les vieillissements physiques avec transfert de masse dans lesquels de 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.

a-1) Vieillessement par transfert de masse

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

➤ Pénétration de solvants :

La pénétration de solvants a pour conséquence le gonflement du polymère aussi la plastification qui se traduit par une modification du comportement mécanique du matériau.

La figure schématise la pénétration d'un solvant dans un système polymère lors de la diffusion du solvant entre les molécules du solvant et les macromolécules en détruisant des liaisons intermoléculaires.

➤ Perte d'adjuvants :

La perte d'adjuvants résulte de la migration de ces derniers hors des matériaux, dans tous les cas le départ de l'adjuvant se traduit par la perte des propriétés qu'il était censé d'apporter au polymère. La vitesse de perte de plastifiants dépend essentiellement de l'épaisseur du matériau, de la température, du confinement de l'atmosphère et de la structure du plastifiant.

Dans le cas des formulations de PE, les principaux additifs sont les antioxydants et les

pigments. Or, les pigments ont une faible mobilité. Les antioxydants sont donc les principaux migrants.

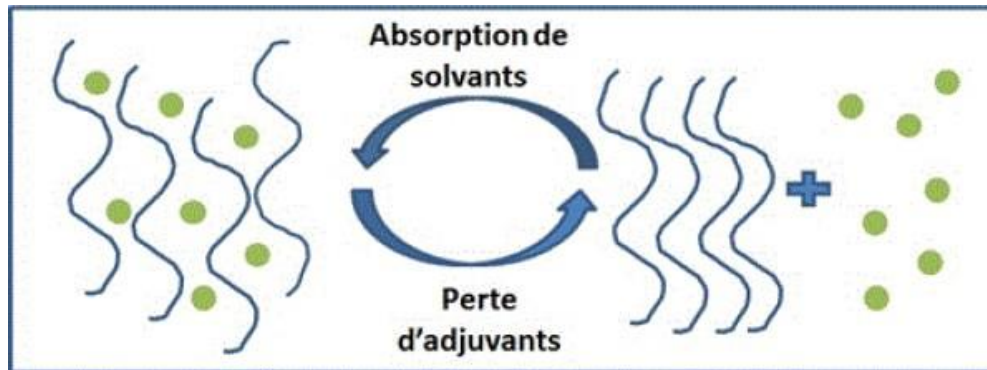


Figure II-1 : Schématisation des processus de vieillissement physique avec transfert de masse

a-2) Vieillissement physique sans transfert de masse

➤ Vieillissement mécanique

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

➤ Le processus de relaxation structurale

Le processus de relaxation structurale est indépendant de l'atmosphère. La cause est la mise hors-équilibre de la conformation interne de la matière : la configuration spatiale des macromolécules évolue avec des temps caractéristiques vers un positionnement d'énergie moins élevée. Cette relaxation est fortement influencée par une modification de la température ou une évolution des contraintes dans le polymère. Une des manifestations à l'échelle macroscopique est qu'à l'état vitreux, le réseau des macromolécules tend à se compacter et le volume de la matière décroît en tendant vers une configuration à l'équilibre. [20]

➤ Vieillissement physique des polymères par absorption d'eau [21]

On connaît depuis longtemps les effets d'un milieu humide sur la corrosion des métaux, mais en ce qui concerne les matériaux polymères, les effets sont moins bien connus car ils peuvent se manifester de différentes manières et à long terme sur plusieurs années.

Au contact d'un matériau polymère, l'eau peut avoir un effet physique lié essentiellement à l'hydrophilie du polymère et se manifestant par la diffusion des molécules d'eau à l'intérieur

du matériau avec éventuellement une modification de sa structure macromoléculaire de celui-ci (plastification, gonflement...) et/ou un effet chimique se caractérisant par des coupures de chaînes (hydrolyse).

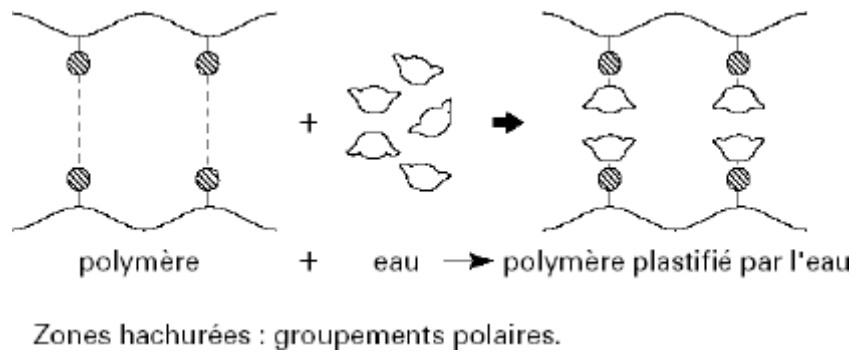


Figure II-2 : Effet plastifiant des molécules d'eau sur un polymère

Les molécules d'eau s'insèrent dans le réseau macromoléculaire et détruisent les liaisons secondaires de type Van der Waals ou liaisons hydrogène entre groupes polaires portés par des chaînes macromoléculaires pour établir des liaisons préférentielles avec eux comme le montre la figure 2.

Les molécules d'eau détruisent partiellement la cohésion mécanique du réseau qui était assurée par ces liaisons secondaires et augmentent la mobilité des chaînes ou des segments de chaînes macromoléculaires. Cette mobilité accrue va affecter les propriétés mécaniques ainsi que physico-chimiques du polymère.

b) Vieillissements chimiques [20]

Contrairement au vieillissement physique, le vieillissement chimique se traduit par une modification de la structure chimique des macromolécules, par réaction chimique. Le vieillissement chimique désigne tout processus impliquant une modification chimique du matériau ou de ses adjuvants. Généralement, les différents types de vieillissement chimique sont classés selon la cause externe, les cas les plus souvent rencontrés :

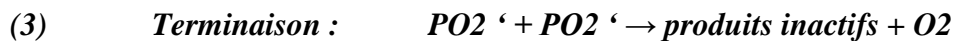
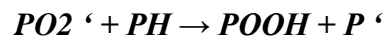
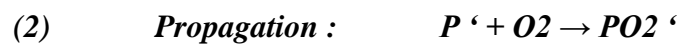
- ✓ La présence d'oxygène causant le vieillissement par oxydation,
- ✓ Le rayonnement par UV ou ionisants causant le vieillissement photochimique ou radiochimique,
- ✓ La présence d'eau générant le vieillissement par hydrolyse.

Le principal point commun entre ces différents processus réside dans leurs mécanismes : coupures de chaînes, réticulations, etc... Cependant, dans la pratique, le vieillissement physique et le vieillissement chimique sont très souvent des phénomènes couplés.

➤ **Vieillissement par oxydation [22]**

La nature chimique des polymères et celle des agressions qu'ils subissent (thermique, photo ou radiochimique) font qu'ils sont le siège de processus radicalaires. Or, il est admis que les radicaux libres réagissent très rapidement avec l'oxygène. Ils vont donc être à l'origine d'une réaction radicalaire en chaîne plus ou moins complexe suivant la nature chimique du polymère, mais aussi suivant la nature chimique des additifs et leur nombre.

Pour décrire cette réaction, il existe ce que l'on appelle un "schéma standard" des mécanismes d'oxydation des polymères, composé essentiellement de trois étapes et qui peut être écrit comme suit (Verdu 1984) :



➤ **Vieillissement photo-oxydation [9]**

Par définition, le vieillissement par photo-oxydation se développe sous l'action conjointe des ultraviolets et de l'oxygène, ce qui en fait une des principales causes du vieillissement des polymères. Il appartient à la classe des vieillissements chimiques associés aux phénomènes d'oxydation. Contrairement au vieillissement physique, il entraîne des modifications chimiques des chaînes macromoléculaires, de façon préférentielle en surface des échantillons. L'épaisseur dégradée étant fonction décroissante de la capacité d'absorption du matériau. Le facteur limitant de ce processus est donc la capacité de l'oxygène à diffuser dans le matériau. L'acte primaire de tout processus de photo-dégradation est l'absorption d'une énergie lumineuse dans l'UV ou dans le visible. Cette absorption est due à la présence de chromophores dans le matériau (impuretés, défauts, produits d'oxydation etc.). La molécule est alors portée en un temps très court dans un état excité, l'énergie potentielle de cet état excité peut atteindre

une valeur très élevée de l'ordre de 400 kJ/. Ainsi la photo oxydation autorise certains processus inexistant en thermo oxydation.

La seule condition pour l'initiation du processus de photo oxydation est que la radiation puisse promouvoir la molécule à l'état excité.

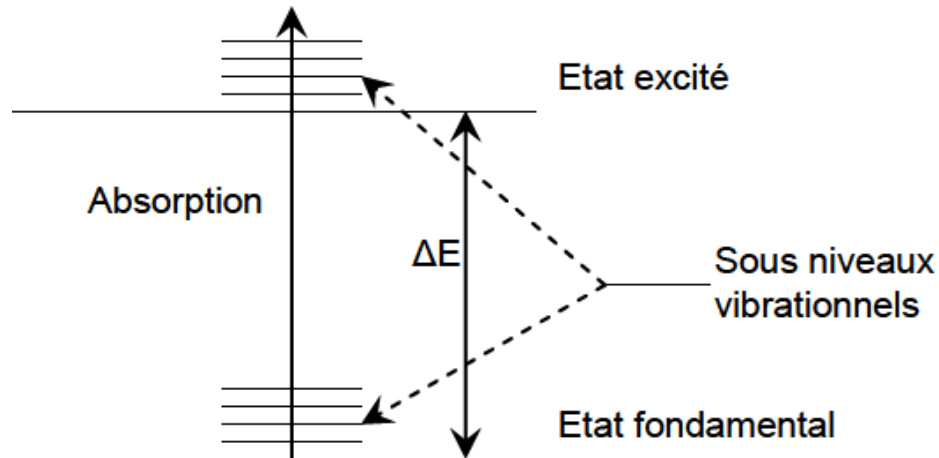


Figure II-3 : Promotion d'une molécule à l'état excité par l'absorption d'un photon

➤ **Vieillessement par hydrolyse**

Dans certains cas, le polymère ne se contente pas de fixer des molécules d'eau, il réagit plus ou moins rapidement avec elles. Le cas le plus fréquent et le plus important sur le plan pratique est celui des coupures statistiques du squelette macromoléculaire, qui entraînent une diminution de la masse molaire et une perte des propriétés mécaniques, d'où son importance au plan du vieillissement.

L'hydrolyse peut être schématisée comme suit :



Les effets de l'hydrolyse se superposent à ceux résultant de l'interaction physique entre le polymère et l'eau.

Les principales caractéristiques des phénomènes d'hydrolyse sont les suivantes : [21]

- Ils sont généralement très lents à température ambiante, la vitesse de l'action chimique élémentaire étant elle-même faible et le processus étant souvent contrôlée par la diffusion,

également lente, de l'eau dans le matériau. Les effets de l'hydrolyse se manifestent donc à long terme (plusieurs mois ou plusieurs années).

- L'hydrolyse est une réaction activée thermiquement : elle devient très rapide aux températures de mise en oeuvre, d'où l'importance d'une dessiccation des poudres et granulés de polymère avant la mise en oeuvre du matériau.
- L'hydrolyse est une réaction susceptible d'être catalysée par des agents chimiques divers : ions H⁺, métaux de transition, ..., d'où l'importance de la composition du milieu réactionnel sur le vieillissement.

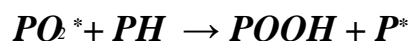
➤ **Le phénomène de stabilisation**

Les stabilisants agissent de différentes façons sur le cycle d'oxydation. On peut schématiquement proposer deux méthodes de stabilisation : [10]

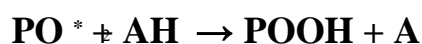
- Augmenter la vitesse de terminaison en ajoutant des antioxydants phénoliques qui vont capter les radicaux POO* pour les convertir en formes inactives. On augmente ainsi la proportion des réactions de disparition de radicaux (actes de terminaison). Ils sont appelés "antioxydants primaires".
- Diminuer la vitesse d'amorçage en diminuant la concentration en hydroperoxydes. L'ajout de réducteurs d'hydroperoxydes, ou "antioxydants secondaires" (phosphites, sulfures), est donc fréquent.

Les deux types d'antioxydants n'agissent pas de la même manière sur le mécanisme d'oxydation. Les réactions à prendre en compte dans le schéma réactionnel seront donc différentes.

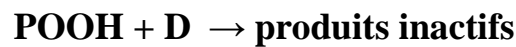
- Le mode d'action des antioxydants primaires est basé sur l'effet du proton donneur. Une attaque radicalaire provoque la disparition des POO* par une voie compétitive avec la réaction :



Selon l'équation suivante :



- Les antioxydants secondaires, tels que les phosphites, ont pour but de diminuer la vitesse d'amorçage par décomposition des POOH. On se propose d'appeler D le décomposeur d'hydroperoxydes. L'équation correspondante s'écrit de la façon suivante :



c) Vieillissement thermique :

Le vieillissement thermique signifie tout phénomène traduisant une évolution, qui ne fait intervenir que le matériau, l'atmosphère et la température. Il peut faire intervenir aussi des phénomènes purement physiques (dégazages, migration de plastifiants, évolution de la morphologie), ou des phénomènes chimiques. Ces phénomènes peuvent affecter la structure chimique des polymères, ou dans certains cas, concerner seulement les additifs

C-1) Vieillissement physique liée au vieillissement thermique

Le processus physique lié au vieillissement thermique vient du fait qu'il y a : modification de la configuration spatiale macromoléculaire. Pénétration de solvants et migration d'adjuvants. fissuration sous contrainte en milieu tensioactif.

➤ **Modification de la morphologie**

Le vieillissement physique interne est uniquement lié à des causes internes au matériau (mobilité moléculaire), c'est-à-dire au fait que le matériau est, au terme de sa mise en œuvre, dans un état thermodynamiquement instable. Le vieillissement résulte alors d'une évolution plus ou moins lente vers un état plus stable. Le vieillissement physique est donc lié à la mobilité moléculaire, on peut prévoir qu'il sera d'autant plus rapide que la température est élevée, et d'autant plus faible que l'histoire thermique en fin de mise en œuvre aura permis au matériau d'atteindre l'état de stabilité

Le vieillissement physique se traduit par une augmentation de la compacité du réseau macromoléculaire, c'est-à-dire par une réduction du volume libre (volume disponible par les mouvements de segments de macromolécules). La masse volumique augmente, le coefficient de dilatation diminue et le facteur de pertes diélectriques diminue

➤ **Fissuration sous contrainte en milieu tensioactif**

En milieu tensioactif les polymères sont le siège de fissurations dans les zones les plus contraintes selon la qualité des polymères. Le phénomène de fissuration est lié au développement de forces de tension superficielles à l'interface polymère-liquide. Il dépend de plusieurs paramètres à savoir la contrainte mécanique, la température et la tension-activité du liquide dont la viscosité détermine la vitesse de pénétration dans les fissures

➤ **Chocs thermiques**

Lors de brusques variations de températures dans un matériau organique, un gradient de température s'instaure dans l'épaisseur du matériau, d'où une dilatation différentielle apparaît. Les chocs thermiques peuvent entraîner des ruptures mécaniques

➤ **Phénomènes de transport**

Les phénomènes de transfert de masse font essentiellement appel aux notions de solubilité, de diffusion et de plastification. Le nombre de petites molécules susceptibles de s'installer dans le réseau macromoléculaire, c'est-à-dire leur solubilité dans le polymère, dépend du nombre de sites portés par les macromolécules, capables d'établir des interactions avec elles et donc les retenir. Ces interactions sont essentiellement déterminées par la polarité électrique des groupes en présence. C'est pourquoi les polymères peu polaires ont peu ou pas d'affinités avec la majorité des solvants

Selon qu'il y ait transfert de masse du matériau vers l'environnement ou l'inverse, on peut avoir une pénétration de solvants ou une perte d'adjuvants.

➤ **Pénétration de solvants :**

Si une espèce de faible masse moléculaire (vapeur, liquide) se rencontre dans l'environnement et présente une solubilité non nulle, on constate qu'elle va pénétrer dans le polymère. Le solvant le plus courant est évidemment l'eau, qui peut poser des problèmes parce que les matériaux ne sont pas totalement hydrophobes. Le solvant pénètre dans le polymère selon une loi de diffusion qui peut varier selon le cas étudié. Deux cas se présentent :

le solvant n'induit pas de modification de la structure du polymère : sa concentration tend vers une limite correspondant à la saturation (limite de la solubilité), qui dépend dans le cas d'un environnement gazeux, de la pression partielle du solvant dans l'atmosphère.

le solvant induit une modification de la structure du polymère ou de sa morphologie (fissuration liée à un gonflement différentiel) : dans ce cas, on peut observer une variation continue de la concentration en solvant.

La pénétration du solvant dans un polymère est influencée par les facteurs suivants :

la structure chimique du motif structural élémentaire : c'est elle qui détermine essentiellement l'affinité du polymère pour le solvant considéré.

la morphologie : les zones cristallines peuvent être considérées comme imperméables. La solubilité globale décroît donc avec le taux de cristallinité. Dans les polymères amorphes, l'état de gélification, qui détermine la compacité du réseau macromoléculaire, joue également un rôle important.

Le taux de réticulation : la pénétration de solvant est d'autant plus aisée que le taux de

réticulation est faible. Cette pénétration a pour conséquences, la plastification qui se traduit par une diminution du module d'élasticité, de la contrainte à la rupture, une augmentation de l'allongement à la rupture et la diminution de la température de transition vitreuse

En effet, dans le cas de l'eau, on estime que 1% d'eau diminue cette température de l'ordre de 10 à 20°C (ramollissement du polymère)

➤ **Perte d'adjuvants**

Les polymères contiennent souvent des substances organiques de faible masse moléculaire. Des substances peuvent sous l'effet de la température migrer plus ou moins lentement hors du matériau

La perte de plastifiants par migration peut concerner des quantités relativement importantes, donc affecter de façon non négligeable les propriétés (notamment mécaniques) du matériau. On observera une diminution de l'allongement à la rupture, une augmentation de la température de transition vitreuse et du module de Young. Dans le cas de stabilisants, c'est la stabilité chimique qui diminuera. Plusieurs mécanismes sont responsables de la migration des adjuvants ; nous pouvons citer l'évaporation et l'extraction :

• **L'évaporation**

Les molécules du plastifiant se trouvant à la surface peuvent passer dans l'atmosphère, d'où l'existence d'un gradient de concentration dans l'épaisseur du matériau. L'apparition de ce gradient entraîne la diffusion du plastifiant de l'intérieur vers la surface. Le mécanisme entraîne la disparition progressive du plastifiant. Lorsque les adjuvants sont de petites molécules, ils sont susceptibles de s'évaporer et de migrer rapidement hors du polymère. La capacité d'évaporation du plastifiant est intimement liée au poids moléculaire de ce dernier.

La solubilité des adjuvants dans les polymères constitue un facteur important. La masse molaire de l'adjuvant joue également un rôle majeur dans le phénomène de l'évaporation. En effet, la vitesse de migration et d'évaporation augmente lorsque la masse molaire diminue.

La vitesse de perte de plastifiant dépend essentiellement de l'épaisseur du matériau (la vitesse est inversement proportionnelle à l'épaisseur), de la température (la vitesse augmente quand la température augmente), du confinement de l'atmosphère (la vitesse augmente quand le confinement diminue) et de la structure du plastifiant.

Le phénomène d'évaporation se traduit aussi par une perte de masse.

- **L'extraction :**

Les phénomènes d'extraction sont à prendre en compte dans le cas de contact entre un polymère et un milieu liquide. Ici, c'est la stabilité de l'adjuvant dans le liquide qui est susceptible de jouer le rôle le plus important et qui sera en tout cas le premier paramètre à prendre en compte lors du choix des matériaux.

C-2) Vieillesse chimique liée au vieillissement thermique

On appelle vieillissement chimique tout phénomène impliquant une modification chimique du matériau sous l'influence de l'environnement. Dans la pratique, le vieillissement chimique se superpose souvent à un vieillissement physique et les deux phénomènes s'interfèrent

Les processus chimiques intervenant dans la dégradation des polymères sont nombreux et variés et dépendent bien entendu de la nature des matériaux eux-mêmes. Cependant, quelques formes principales de détériorations sont retrouvées dans la majorité des cas :

➤ **Oxydation**

La cause principale de dégradation reconnue depuis longtemps est l'oxygène, qui s'attaque à la chaîne hydrocarbonée des polymères en entraînant des scissions ou au contraire des ratifications parasites. Ce processus d'oxydation est lent et a pour conséquences, la formation de produits acides qui augmentent la conductivité, ainsi que la coupure des chaînes qui est responsable d'une diminution de la charge de rupture.

L'oxydation est une réaction en chaîne amorcée par la rupture d'une liaison en radicaux libres. Elle se traduit par l'accumulation des groupes tels que OH et CO. L'oxydabilité des matériaux dépend de la solubilité et de la vitesse de diffusion de l'oxygène dans le matériau, mais surtout de la quantité, de la qualité et de la répartition de l'antioxydant incorporé.

La dégradation thermo-oxydante des polymères est largement dominée par des coupures de chaînes et la formation de groupes polaires tels que : cétones, aldéhydes, alcools et acides. Les coupures de chaînes entraînent la diminution de la viscosité du polymère et les groupes polaires favorisent la mobilité des porteurs de charges.

➤ **Réticulation**

Le processus de réticulation est caractérisé par la formation de ponts covalents entre les segments de chaînes voisines, qui réduit la souplesse de matériau et son aptitude à l'allongement, ce qui a pour effet de le rendre cassant.

Dans le cas des polymères linéaires de taux de réticulation modérés, la réticulation se traduit par l'apparition de chaînes plus ramifiées et de masse moléculaire plus élevée que les chaînes initiales. Le polymère perd partiellement sa solubilité dans les polymères de taux de réticulation élevés.

Dans le cas des polymères tridimensionnels, la réticulation se traduit par une augmentation de la concentration en nœuds de réseau (diminution de la masse moyenne). Elle s'accompagne d'une diminution du taux de gonflement et une augmentation de la température de transition vitreuse T_v et du module d'élasticité. Les propriétés physiques du matériau sont peu affectées à part la solubilité qui diminue. Au plan des propriétés mécaniques, la réticulation conduit à une augmentation du module d'élasticité, de la contrainte à la rupture et de la température de ramollissement .

Dans le cas de polymères initialement linéaires, une réticulation modérée peut également conduire à une augmentation de l'allongement à la rupture. Dans le cas réel de vieillissement, la réticulation est pratiquement toujours accompagnée de coupures de chaînes.

En effet, de nombreux polymères tridimensionnels peuvent subir simultanément des coupures de chaînes et une réticulation dans le cas du vieillissement thermique. Leurs propriétés évoluent alors en fonction de la part prise par chacun des processus. La caractérisation du processus de réticulation dans le cas des polymères tridimensionnels se fait en mesurant leur taux de réticulation ou les grandeurs physiques qui leur sont liées (T_v).

➤ **Dépolymérisation**

La dépolymérisation est un cas particulier de la réaction de coupure de chaînes. Une coupure de chaîne crée un site actif qui déstabilise la liaison monomère voisine et entraîne l'élimination séquentielle de molécules de monomère. La dépolymérisation est d'autant plus facile que l'énergie de liaison monomère-monomère est faible. Elle intervient de façon plus ou moins importante dans les divers types de dégradation .

➤ **Coupure de chaînes statistiques**

Les coupures de chaînes statistiques se produisent sur des sites distribués de manière aléatoire dans le réseau macromoléculaire. Une grande variété de mécanismes chimiques peut être la cause de coupure statistique des chaînes, citons par exemple l'hydrolyse. Il est généralement admis que la dégradation d'un polymère commence toujours par une rupture de liaison (scission primaire). Cette coupure résulte d'un apport d'énergie (chimique, mécanique, photo- ou radiochimique, thermique) à la macromolécule ; lorsque cette énergie est concentrée sur une liaison et qu'elle est supérieure à l'énergie de liaison, la rupture est effective. Le mécanisme de coupure de chaînes statistiques dans les polymères fait intervenir la notion de stabilité thermique. En effet, il existe une corrélation entre l'énergie de dissociation des liaisons et la stabilité thermique des polymères (la stabilité étant déterminée par la liaison la plus faible). L'énergie de la liaison la plus faible détermine donc dans une large mesure la stabilité globale.

Sur le plan de la structure, ces coupures de chaînes provoquent une diminution de la masse moléculaire moyenne dans le cas des polymères linéaires et une diminution du taux de réticulation dans le cas des polymères tridimensionnels. Les coupures de chaînes affectent considérablement les propriétés mécaniques du matériau

II-2- PE utilisé pour le transport d'eau potable

II-2-1- Origine de l'utilisation :

La pose des premiers branchements en PE remonte au début des années 1970, il s'agissait de polyéthylène basse densité (PEBD). Les polyéthylènes haute densité (PEHD) sont apparus plus tard, dans les années 90, après l'apparition du marquage NF, qui préconise notamment la présence d'une bande bleue sur les tuyaux, caractéristique du transport d'eau potable.

En Algérie, le ministère de la ressource en eau est approuvé le document technique réglementaire D.T.R intitulé « règles techniques de pose de canalisation en plastique destinées aux projets d'alimentation en eau potable » concerne les pratiques, modalités et conditions de pose des canalisations en mars 2008. [10]

II-2-2- La désinfection des réseaux d'eau potable

L'eau destinée à la consommation humaine est la denrée alimentaire la plus surveillée et la plus contrôlée dans le monde. La désinfection est un traitement indispensable pour protéger les populations des infections d'origine hydrique.

La désinfection de l'eau destinée à la consommation humaine est définie comme l'opération destinée à détruire ou à inactiver les microorganismes pathogènes pour l'homme jusqu'à l'obtention d'un certain niveau de sécurité microbiologique. Ainsi, la désinfection ne correspond pas à une stérilisation au sens strict, puisqu'une eau désinfectée peut toujours contenir quelques germes banaux.

La désinfection des eaux comporte deux étapes importantes correspondant à deux effets différents d'un désinfectant donné :

- l'effet bactéricide : capacité à détruire les germes
- l'effet rémanent : propriété d'un désinfectant de persister dans l'eau un certain temps après son introduction.

Les moyens de désinfection les plus couramment utilisés sont l'ozone, les rayonnements ultraviolets, le chlore et le bioxyde de chlore. Tous ne possèdent pas des performances équivalentes dans les 2 domaines précités : absence ou présence d'effet rémanent, pouvoir bactéricide plus ou moins élevé. En l'occurrence, seuls le chlore et le bioxyde de chlore sont dotés d'un pouvoir

rémanent. [23]

1) La désinfection au chlore :

Le chlore a été et reste encore le désinfectant le plus utilisé dans la plupart des pays (80 % de la désinfection dans le monde), malgré un engouement croissant pour les rayons ultra-violetes qui ont l'avantage de ne pas conférer de goût et d'odeur à l'eau traitée. Cette prédominance du chlore dans l'arsenal de la désinfection provient essentiellement du fait qu'il est facilement disponible, rémanent, peu couteux, aisé à manipuler et à mesurer.

Le chlore peut être utilisé sous trois formes différentes :

- le chlore gazeux Cl_2 , stocké sous pression en phase liquide (bouteilles, tanks),
- L'hypochlorite de sodium, ou eau de javel $NaOCl$ (liquide),
- L'hypochlorite de calcium $Ca(ClO)_2, 2H_2O$ (solide).

Les deux premières formes sont de très loin les plus utilisées, le chlore gazeux étant la forme la plus économique, l'eau de Javel la plus simple à mettre en œuvre et moins dangereuse à manipuler. [23]

2) Réaction du chlore dans l'eau [10] [23]

Dans les trois cas, la mise en contact du désinfectant avec l'eau à traiter donne le véritable agent de désinfection : l'acide hypochloreux $HClO$.

- Réaction du chlore gazeux :



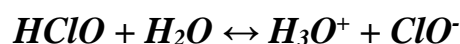
- Réaction de l'hypochlorite de sodium (eau de javel) :



- Réaction de l'hypochlorite de calcium :



L'acide hypochloreux $HClO$ étant un acide faible, il se dissocie partiellement en anions hypochlorites (ClO^-) selon l'équilibre suivant :

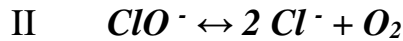


A 25°C et à un pH voisin de celui des eaux naturelles à potabiliser (environ pH = 7), l'acide hypochloreux et l'ion hypochlorite sont en concentration équimolaire. Les concentrations relatives de ces composés varient de manière significative en fonction de la température, mais aussi du pH. Les solutions d'acide hypochloreux et d'ion hypochlorites sont particulièrement instables, notamment sous l'action de la lumière, à haute température ($T > 40^\circ C$) et à forte concentration :

- Les ions hypochlorites se dissocient en ions chlorures et chlorates selon la réaction suivante :



- Il existe également une dégradation avec formation d'oxygène :



II-2-3- L'impact des désinfectants sur les réseaux d'eau potable :

La présence de chlore dans l'eau accélère ce processus de dégradation. Cela est dû à une oxydation accélérée par le chlore, diffusant à travers la paroi et consommant l'antioxydant. Il en résulte des fissures et autres défauts qui se produisent dans la paroi interne fragilisée à partir de laquelle des fissures lentes peuvent se développer.

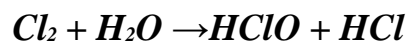
a) L'oxydation du polyéthylène au contact du chlore

L'oxydation est un phénomène de dégradation naturel que subissent la plupart des matériaux polymères. Ce processus est initié à partir de la présence d'oxygène dans l'air ou dans l'eau et peut être accéléré en augmentant la température.

La présence de désinfectants dans le réseau de distribution d'eau potable montre une oxydation précoce des branchements. Dans le cas du chlore, les choses sont beaucoup moins claires. Le comportement du chlore en solution aqueuse étant très complexe, il est difficile de savoir quelle espèce pourrait potentiellement réagir avec le polyéthylène et de quelle manière.

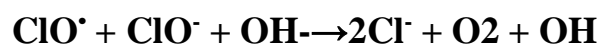
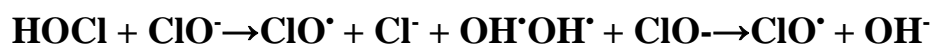
Plusieurs arguments sont avancés :

- Des auteurs ont émis l'hypothèse que le chlore génère de l'oxygène actif qui serait responsable d'une oxydation rapide du polymère :



- D'autres auteurs ont émis l'hypothèse que des radicaux libres seraient présents dans une solution de chlorure de sodium.

A partir d'une étude de la dégradation de la cellulose, un mécanisme radicalaire expliquant la formation d'espèces réactives dans l'eau de Javel et permettant de justifier le caractère oxydant de cette solution. Le mécanisme proposé est le suivant :



b) Les mécanismes de dégradation du PE au contact du chlore

L'oxydation se produit essentiellement dans la phase amorphe du polymère. Lorsque le chlore est présent dans l'eau, il peut pénétrer et se propager à travers le matériau pour augmenter le taux d'épuisement de la population d'antioxydants et elle conduit à : [22]

- S.M. Mitroka et al. font remarquer, en 2013, que la formation de carbonyle est la première étape observable dans la dégradation des tuyaux en PEHD dans une solution d'eau chlorée. La présence de ce groupement fonctionnel est le résultat direct de l'oxydation du polyéthylène, et non un antioxydant décomposé. De plus, l'oxygène trouvé dans le carbonyle est le résultat de l'auto-oxydation du polymère ; alors qu'il est probable qu'il y ait un certain échange nucléophile d'oxygène avec l'environnement aqueux.
- Des coupures le long de la chaîne polymère qui réduisent la masse moléculaire du polymère (les chaînes deviennent plus courtes) et génèrent des petites molécules volatiles si elles se produisent près des extrémités de chaînes, mais aussi, parfois, des ramifications voire une réticulation du polymère.
- Une modification des groupes latéraux de la chaîne polymère, en particulier :
 - Des doubles liaisons susceptibles de réagir avec les radicaux et, ainsi, de contribuer à la réticulation.
 - Des produits d'oxydation : acides carboxyliques, cétones, aldéhydes, esters, lactones, etc...
- De chaque côté d'une fissure principale, il y a des zones de matériau cassant indiquées par la présence de petites fissures, vraisemblablement un polymère hautement dégradé, ce qui signifie que la fissure principale s'est à un certain stade développée dans une zone de matériau frais puis s'est arrêtée. Des espèces oxydantes très agressives ont alors attaqué le matériau adjacent à la paroi de fissure. Nous pouvons appeler ce mécanisme de croissance de fissure la propagation de fissure assistée par dégradation et c'est une cause probable de fracture précoce même à travers un tuyau à paroi épaisse, malgré le fait que la dégradation du polymère est strictement limitée à la surface.

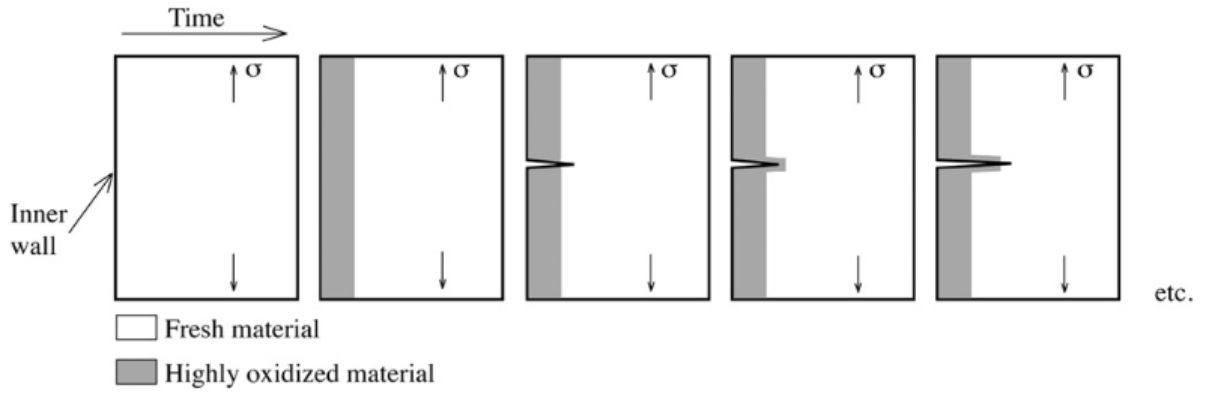


Figure II-3 : Représentation schématique de la propagation des fissures assistée par dégradation

Chapitre III

MATERIAU D'ETUDE ET PROCEDURES EXPERIMENTALES

Dans ce chapitre, nous présentons le matériau d'étude, suivi d'une description de machine utilisée et du dispositif expérimental ayant permis la réalisation des essais de vieillissement et de traction.

III-1- Matériau d'étude

Le matériau étudié est un polyéthylène haut densité (PEHD), largement utilisé dans les applications d'ingénierie telles que les conduites et appareils à pression. C'est un matériau thermoplastique semi cristallin. Le PEHD d'étude a été fabriqué dans un temps sous forme de granules, importé par la société STPM CHIALI située à sidi bel abbés (ALGERIE) .



Figure III-1 : Tube en PEHD.

III-2-Préparation des éprouvettes :

Nous avons découpé des échantillons en PEHD à l'aide d'une tronçonneuse au niveau du hall technologie de oued-aissi (UMMTO).



Figure III-2 : échantillons de PEHD découpés à l'aide d'une tronçonneuse.

Nous avons dimensionné ces échantillons avec une fraiseuse toujours au niveau du hall technologie de oued-aissi afin d'obtenir nos éprouvettes de longueur **90 mm** , largeur **25 mm** et **4 mm** d'épaisseur , l'éprouvette est représentée dans la figure suivante :

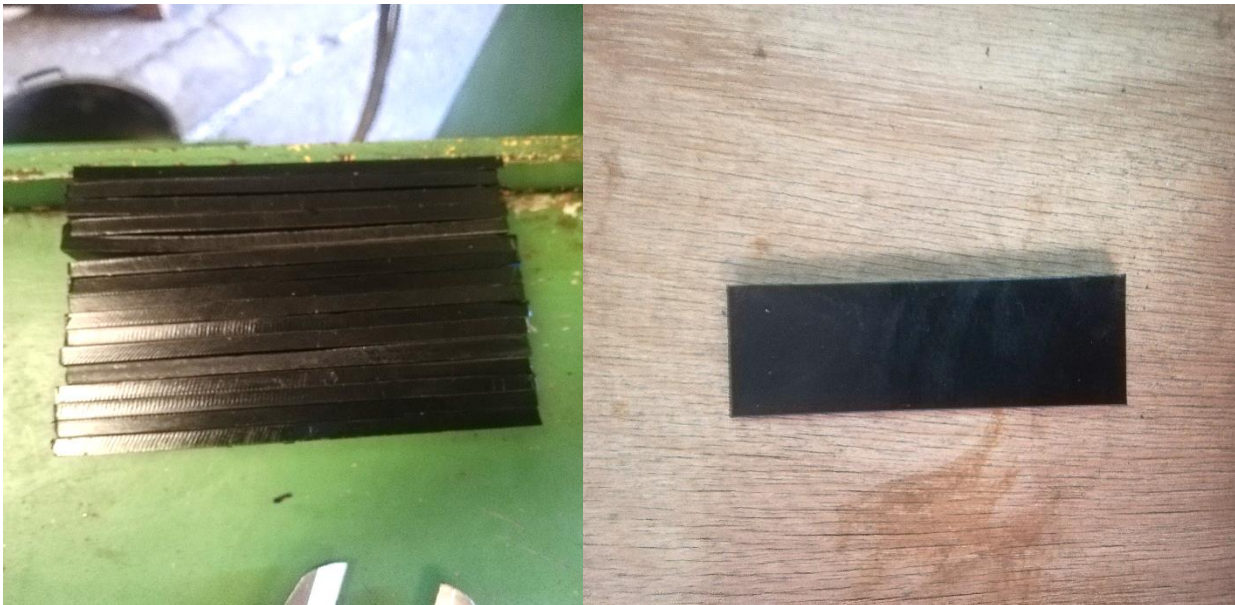


Figure III-3 : éprouvettes en PEHD

Une fois les éprouvettes finies, nous les avons mis dans un bocal pour des essais dans du chlore de degrés 47, densité de 1,211 g /L.



Figure III-4 : éprouvettes en PEHD dans un bain de chlore.

Le tableau ci-dessous résume le nombre d'éprouvettes utilisées.

Nombre d'éprouvettes	Vierges	Traitées
22	04	18

Traitement	Nombre de Jours		
	05	10	15
Nombre d'éprouvettes Sous chlore	06	06	06
Nombre d'éprouvettes vieillies thermiquement	03	03	03

III-3- vieillissement accéléré du PEHD

Les essais de vieillissement thermique du matériau ont été effectués dans une étuve de type MEMMERT (au sein de laboratoire SDM, département GM, UMMTO). L'étuve est une enceinte chauffante fonctionnant, dans la majorité des cas, dans l'air et permettant d'effectuer des traitements thermiques à température régulée. La température maximale est de l'ordre de 500°C. Les étuves sont généralement équipées de chauffages électriques. Elles sont pourvues d'un système de ventilation afin de rendre la température la plus homogène possible.

Les caractéristiques du traitement sont les suivantes :

- 1) La vitesse de chauffage est de l'ordre 2°C/Mn.
- 2) Le maintien de différents échantillons pendant dans 24 heures à 40°C
- 3) Pour tous ces traitements nous avons effectuées un refroidissement à l'air.



Figure III-5 : Etuve de type MEMMERT.

III-4- Caractérisation mécanique

III-4-1- Essai de traction

a) Principe de l'Essai de traction :

L'essai de traction, est l'essai mécanique le plus classique pour étude de la déformation plastique des matériaux. Il consiste à imposer un allongement à une éprouvette de section initiale S_0 et de longueur utile L_0 , L'éprouvette est soumise à un allongement croissant.

Cet essai destructif consiste à soumettre une éprouvette à un effort de traction, et cela généralement jusqu'à rupture. L'éprouvette utilisée de géométrie parfaitement définie est encastrée à ses deux extrémités dans des mors ou des mâchoires. L'un de ces mors est fixe. L'autre est mobile et relié à un système d'entraînement à vitesse de déplacement imposée ainsi qu'à un système dynamométrique.



Figure III-6 : machine de traction

b) Réalisation de l'essai de traction :

Pour étudier les propriétés mécaniques du matériau on a recours à l'étude de son comportement et sa réponse aux sollicitations lors de la traction. Pour cet essai, on a opté pour un nombre de trois (03) éprouvettes pour chaque condition, pour une déformation à température ambiante et un avancement de 10mm /min.

c) Machine de traction

Les essais de traction uni axiale sont réalisés sur une machine de marque ZWICK / Roell/ Z010, de capacité de 10 KN (capteur de force). Elle est pilotée par un ordinateur en temps réel qui permet l'acquisition des données et leur traitement rapide à l'aide d'un logiciel.



Figure III-7 : Machine de traction ZWICK/Z010.

III-4-2 La dureté shore :

Ces essais ont pour objet de mesurer la dureté du PEHD

La dureté Shore, qui est une constante de matériau applicable à certaines matières plastiques, est définie dans les normes DIN 53505 et DIN EN ISO 868. Le testeur de dureté Shore est constitué d'un pénétrateur chargé par ressort, dont la profondeur de pénétration élastique constitue la mesure de la dureté Shore du matériau. Cette dureté est mesurée sur une échelle de 0 à 100. Plus le nombre est élevé, plus le matériau est dur.

Selon la norme (ISO 868, DIN 53 505), la dureté shore (D) consiste à mesurer en un point donné de l'éprouvette la valeur de la dureté surfacique, à l'aide d'une aiguille à la pointe non émoussée formant un angle de 30°. Ces mesures sont effectuées en utilisant un duromètre shore (D). Les mesures directes de la dureté sont faites sur toutes les éprouvettes vierges et vieillis thermiquement.



Figure III-8 : Duro-mètre (Shore D).

Chapitre IV
Résultats expérimentaux
et interprétations

Ce chapitre est consacré à la caractérisation du comportement mécanique du PEHD à l'état vierge et à l'état dégradé sous chlore et après vieillissement thermique. Des mesures de dureté sont réalisées.

IV-1- Caractérisation mécanique du PEHD

Les résultats des essais de traction monotone effectués sur éprouvettes à l'état vierge sont représentés sur la Figure (**Fig.IV.1.**). La relation ($\sigma:\varepsilon$) représente le comportement des polymères à haute densité caractérisé par la succession de trois étapes suivantes :

1. Déformation élastique instantanée : Elle se produit spontanément lors de l'application de la charge, plus précisément elle augmente instantanément jusqu'à une valeur constante, elle diminue immédiatement à partir de la suppression de la charge, jusqu'à s'annuler. Elle est donc totalement réversible ;
2. Déformation viscoélastique ou déformation de relaxation : est une combinaison entre un comportement élastique et un comportement visqueux. La déformation augmente sous l'effet d'une charge jusqu'à atteindre une asymptote, elle diminue à partir de la suppression de la charge d'abord rapidement, puis de plus en plus lentement, et finit par s'annuler complètement. Elle est donc réversible ;
3. Déformation viscoplastique jusqu'à la rupture : contrairement à la déformation élastique, l'état d'origine n'est pas retrouvé après la suppression de la charge. La déformation retardée résulte du mouvement des segments macromoléculaires et de leur glissement les uns par rapport aux autres pour atteindre une nouvelle position d'équilibre correspondant aux contraintes mises en jeu. Elle est donc réversible irréversible et dépend du temps.

Une des caractéristiques les plus remarquables du PEHD est leur faculté à subir une grande déformation plastique avant la rupture à température ambiante.

A partir de la courbe de traction on peut définir :

4. σ_{\max} : La contrainte maximale,
5. E : Module d'Young dont la valeur est donnée par la pente de la partie linéaire.

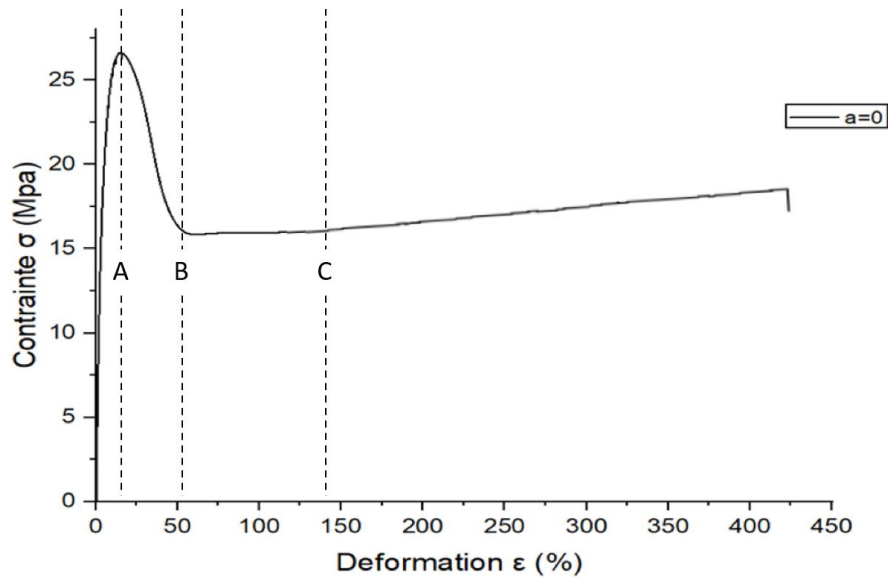


Fig.IV.1. Courbe contrainte-déformation des éprouvettes à l'état de livraison

- De 0 à A : La courbe est initialement linéaire, il s'agit de la déformation élastique réversible du matériau.
- Au point A, débute la striction qui correspond à une déformation hétérogène du matériau. Le phénomène de striction débute à la contrainte maximale.
- De A à B, la striction se forme jusqu'à stabilisation.
- De B à C, la striction se propage le long de l'échantillon jusqu'au taux naturel de déformation.
- Au-delà de C, la déformation redevient homogène grâce à un durcissement structural jusqu'à la rupture.

IV-2- Essai de traction des éprouvettes après 05 jours et 10 jours d'immersion dans du chlore concentré

La figure IV.2 représente l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation du matériau d'étude après une immersion dans une solution de chlore concentré pendant 05 jours et 10 jours.

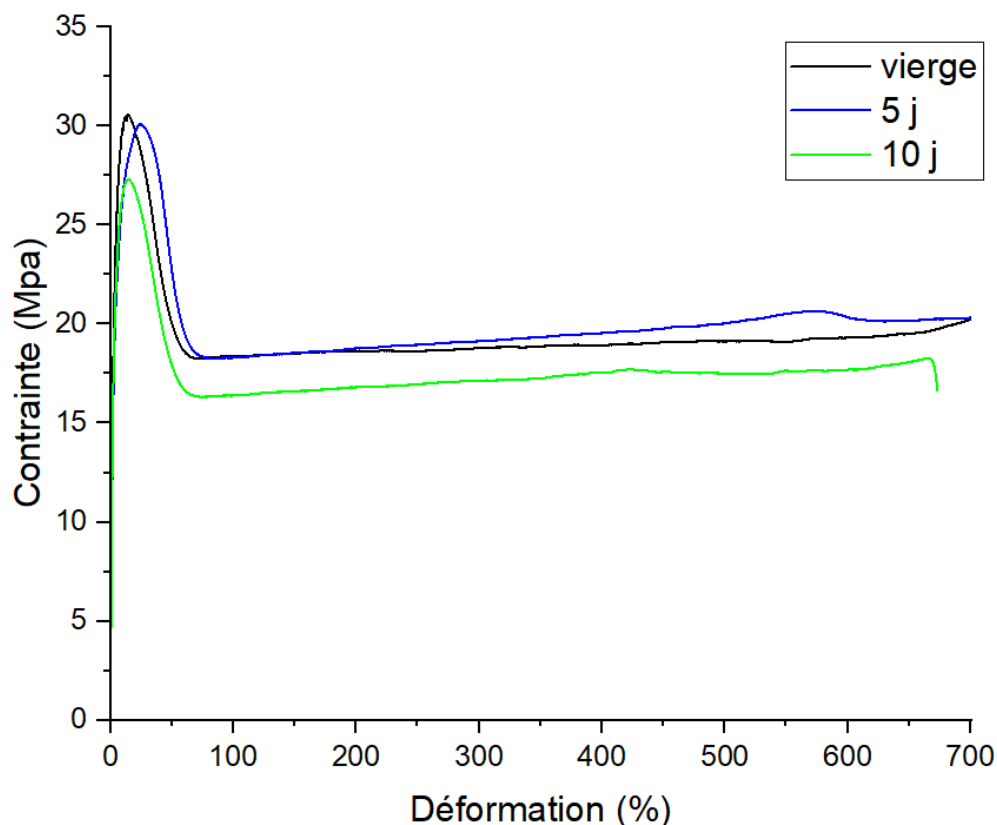


Fig.IV.2. Courbe contrainte-déformation des éprouvettes immergées dans du chlore concentré

On remarque qu'après 05 jours d'immersion, l'allure de la courbe de traction n'a pas tellement changé. Mais au bout de 10 jours d'immersion, on remarque qu'il y a une légère diminution des caractéristiques comme la limite élastique.

IV-3-Essai de traction des éprouvettes après 05 jours et 10 jours d'immersion dans du chlore concentré suivi d'un vieillissement thermique à 40°C

Pour confirmer l'altération chimique du PEHD observée sur sites, nous avons mené des essais de vieillissement accélérés à l'échelle du laboratoire.

Pour mieux visualiser le comportement du matériau d'étude sous vieillissement thermique, on trace l'évolution de la contrainte et la déformation dans le cas des éprouvettes vieilles, dégradées sous chlore et vieilles pendant 24h à 40°C. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure IV.3.

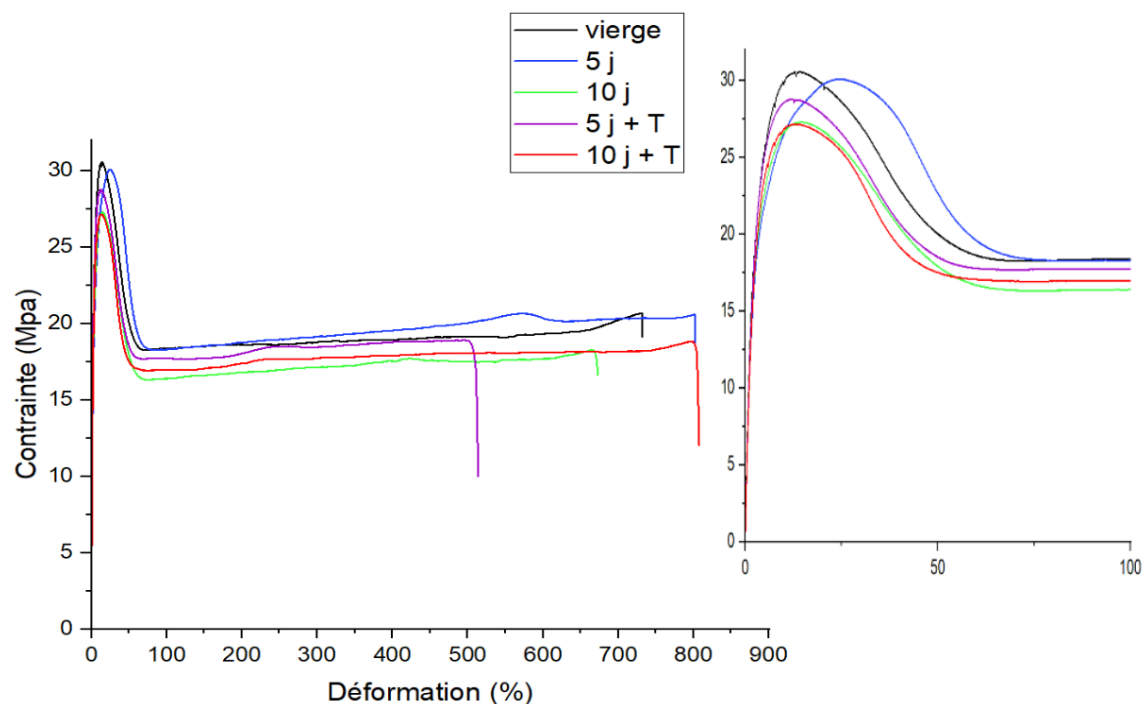


Fig.IV.3. Courbe contrainte-déformation des éprouvettes dégradées sous chlore et vieilles thermiquement

L'examen de ces courbes nous permet de conclure que l'effet du chlore associé au vieillissement thermique effectué dans ces conditions a peu d'effet sur l'évolution du comportement de notre matériau.

IV-4-Essai de dureté

Le Tableau IV.1 résume les valeurs de la dureté Shore D mesurée. Il s'agit d'une dureté surfacique

Temps d'immersion	Matériau vierge	Matériau immergé	Matériau immergé et vieilli thermiquement
5jours	30	40	65
10 jours		50	68

Tableau IV. 1: Valeurs de la dureté Shore D

A travers les résultats obtenus, on remarque que la dureté est d'autant plus grande lorsque le temps d'immersion augmente. Une augmentation qui se traduit par la formation des

produit oxygénés (produit d'oxydation) surtout en surface (plus d'exposition à l'oxygène et la chaleur), donnant naissance à une fine couche d'oxydation dont l'épaisseur dépend fortement de la sévérité des conditions du vieillissement et qui pilote de façon très significative le comportement global du matériau.

Par manque de temps et de matériel de caractérisation, nous n'avons pas pu apporter plus de précision sur cette étude intéressante. Pour mieux voir le phénomène de dégradation au chlore des temps d'exposition plus longs sont nécessaires pour permettre au chlore de pénétrer sur l'épaisseur de l'échantillon car la rupture des canalisations d'eau potable se produit d'abord chimiquement par consommation des d'antioxydants et la formation d'une couche oxydée, puis mécaniquement (microfissures tridimensionnelles et ensuite fissures traversantes)

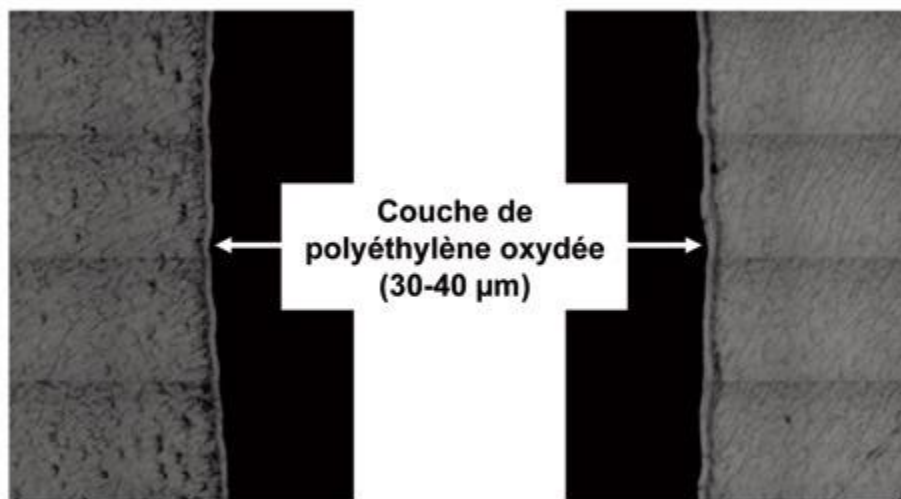


Figure IV.4. Clichés de microscopie optique (couplée au spectrophotomètre infrarouge) montrant la couche de polyéthylène oxydée

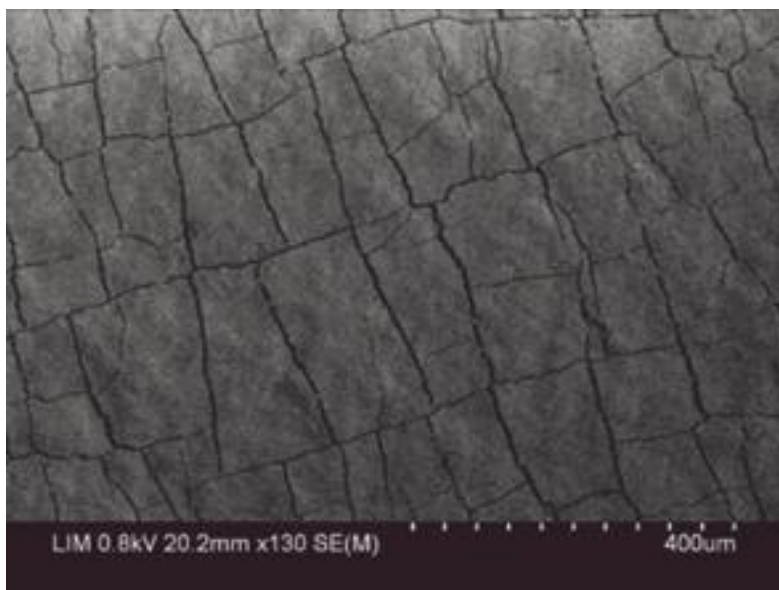


Figure IV.5. Cliché par microscopie électronique à balayage (MEB) de la paroi interne d'un tube « terrain » fissuré après exploitation au chlore

D'autres analyses sont nécessaires pour confirmer la dégradation et la fragilisation au niveau microscopique comme la spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier et la chromatographie d'exclusion stérique.

Conclusion Générale

Le vieillissement et la détérioration de conduites d'eau constituent des menaces envers l'intégrité physique des systèmes de distribution d'eau, causant des effets négatifs sur la capacité de débit, la pression et la qualité de l'eau dans les réseaux d'eau potable. Les perturbations dues à la défaillance de conduites d'eau sont de nos jours très fréquentes.

Notre étude consiste en étude de la dégradation des canalisations en PEHD en présence du chlore. Des essais de traction ont été effectués sur des éprouvettes d'abord à l'état vierge, puis sur des éprouvettes immergées dans du chlore concentré pendant cinq jours et dix jours.

L'effet de la température est aussi étudié pour modéliser l'influence des températures caniculaires.

Par manque de temps, l'effet du chlore sur le comportement mécanique de PEHD n'est pas trop bien mis en évidence.

L'effet du vieillissement thermique nécessite des temps de maintien trop long et des températures plus élevées pour confirmer la dégradation du PEHD observés sur le terrain.

Cependant les résultats collectés obtenus nous ont permis de constater que le chlore et l'exposition à des températures élevées influent considérablement sur le comportement mécanique du matériau.

D'autres analyses sont nécessaires pour confirmer la dégradation et la fragilisation au niveau microscopique comme la spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier et la chromatographie d'exclusion stérique.

- [1] M. Reyne. : Technologie des plastiques, hermès, paris, 1998.
- [2] Gilles olive : chimie des matériaux, école industrielle et commerciale de la ville de Namur ; 3^{eme} édition, 07 /01/2005.
- [3] Gottfried w. Ehrenstein, fabienne montagne : matériaux polymères structure, propriétés et application ; hermès science publication, 2000.
- [4] j. Bots, *matières plastiques ii*, technologie-plasturgie, technique et documentation, paris, 1982.
- [5] Johann houlle;« info plastique et caractéristique,(<http://infoplastiques.blogspot.com>)
- [6] Gottfried w.ehrenstein, fabienne montagne matériaux polymères : structure, propriétés et applications ; hermès science publications, 2000.
- [7] Bertrand langrand « comportement et modélisation des assemblages ponctuels»
Bm7805, 2005, technique de l'ingénieur.
- [8] a. Peterlin, molecular model of drawing polyethylene and polypropylene, journal of materials science, 1971b, 6(6), p. 490-508.
- [9] Etude du comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation ultraviolette ou sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence ;
- [10] Dégradation chimique du pe et influence sur le comportement, l'endommagement et la rupture en fluage application à la durabilité des canalisations sous pression ;
- [11] Caractérisation morphologique et mécanique du polyéthylène semi cristallin extrudé ; étude de la rupture du polyéthylène sous charge constante ;
- [12] Etude expérimentale et modélisation numérique du comportement mécanique du PEHD à l'état vierge et après vieillissement thermique ;
- [13] Identification des propriétés viscoélastiques de matériaux polymères par mesures de champs de réponses en fréquence de structures ;
- [14] Etude de l'influence de la mise en forme sur la cristallisation et les propriétés physiques des polymères ;

- [15] Modélisation de la cristallisation des polymères dans les procédés de plasturgie quantification des effets thermiques et rhéologiques ;
- [16] Contribution a l'élaboration d'un critère de plastique pour le PEHD
- [17] Relaxation processus in crystalline polymers molecular interpretation _a review ;
- [18] Vieillissement thermique des gaines PE et PVC de câbles électriques ;
- [19] Effet de cycle d'extrusion répété sur les propriétés physicochimiques du polyéthylène renforcé par des fibres de bois ;
- [20] Fragilisation mécanique du polyamide 11 en condition d'hydrolyse mécanisme et modélisation ;
- [21] Effet du vieillissement sur les propriétés de la membrane humidifuge en PTFE utilisée dans les vêtements de protection contre les incendies ;
- [22] Détérioration of polyethylene pipes exposed to chlorinated water ;
- [23]_ La désinfection par le chlore des eaux destinées à la consommation humaine intérêts et limites de cette pratique bilan d'une enquête effectuée dans le département de l'isère ;