

---

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



# MEMOIRE

## DE FIN D'ETUDES

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER  
EN GENIE MECANIQUE  
OPTION SCIENCES DES MATERIAUX

THEME

INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT THERMIQUE  
ACCELERE SUR LA MORPHOLOGIE  
MICROSTRUCTURALE ET LE COMPORTEMENT  
MECANIQUE DU PEHD

Etudié et présenté par M<sup>elle</sup> Mansour Dalila

Proposé et dirigé par M<sup>r</sup>. FERHOUM Rabah

Promotion 2011-2012

## *Remerciements*

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé à l'université de Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. A travers ces quelques lignes, je voudrais remercier tous ceux qui, par leurs conseils, par leurs compétences, ont contribué à son bon déroulement.

Ma spéciale gratitude et mes remerciements sont adressés à Monsieur FERHOUM Rabah de m'avoir proposé ce sujet et pour tous les moyens mis à disposition pour mener à bien ce travail.

Sa disponibilité, sa pédagogie et son expérience m'ont été très précieux tous au long de ce travail et ce fut pour moi un plaisir de travailler à ses coté pendant cette durée.

Je tiens à remercier vivement tous les membres de jury d'avoir accepté de lire, d'examiner et de juger ce mémoire. C'est un honneur pour moi qu'ils fassent part de cette soutenance.

Je remercie vivement et chaleureusement mes parents d'avoir été si patients tout au long du cursus. Je ne saurais jamais les remercier assez pour leur soutien, leurs conseils et orientations.

Je remercie mes amies que j'ai eu le plaisir de côtoyer, par leur bonne humeur, de leur chaleureuse compagnie et de leur encouragement surtout ces derniers jours.

Je dédie ce travail,

A mes chers parents,

A ma sœur Samira,

A mes deux frères Farid et Yacine,

Ainsi qu'à toute ma famille et surtout mes amis.

## *Sommaire*

Introduction générale.....1

### **Première partie : Synthèse bibliographique**

#### **Chapitre I : Comportement mécanique et morphologie structurale du PEHD**

Introduction.....4

I.1. Définition.....4

I.2. Historique.....4

I.3. Microstructure et morphologie du PEHD.....5

I.4. Propriétés du polyéthylène à haute densité.....7

I.4.1. Propriétés mécaniques.....7

I.4.1.1. Rigidité.....7

I.4.1.2. Comportement au choc.....8

I.4.1.3. Comportement au fluage.....8

I.4.1.4. Résistance à la fissuration sous contraintes.....9

I.4.1.5. Dureté.....10

I.4.1.6. Résistance à l'abrasion.....10

I.4.2. Propriétés thermiques.....10

I.4.2.1. Dilatation.....10

I.4.2.2. Conductivité thermique.....10

I.4.3. Propriétés chimiques.....10

I.4.3.1. Résistance chimique.....10

I.4.3.2. Perméabilité.....11

I.5. Mécanismes multi-échelles de déformation des semi-cristallins.....11

I.5.1. Déformation de la phase amorphe.....11

I.5.1.1. Le glissement interlamellaire.....12

I.5.1.2. La séparation interlamellaire.....12

I.5.2. Déformation de la phase cristalline.....13

I.6. Les paramètres influents sur le comportement mécanique du PEHD.....14

I.6.1. Influence de la température.....14

I.6.2. Influence de la vitesse de déformation.....	15
I.6.3. Influence d la masse molaire et de la cristallinité.....	16
I.7. Phénomène d'endommagement des polymères semi-cristallins.....	17
I.7.1. Endommagement du PEHD.....	18
Conclusion.....	20

## **Chapitre II : Vieillissement des polymères**

Introduction.....	21
II.1. Définition.....	21
II.2. Vieillissement physique.....	21
II.2.1. Vieillissement avec transfert de masse .....	22
II.2.1.1. Vieillissement par absorption du solvant.....	22
II.2.1.2. Plastification.....	22
II.2.1.3. Le gonflement.....	23
II.2.1.4. La disparition d'adjuvants.....	23
II.2.2. Vieillissement sans transfert de masse.....	24
II.2.2.1. L'endommagement.....	24
II.2.2.2. Fissuration sous contrainte mécanique en présence d'un tensio- Actif.....	25
II.3. Vieillissement chimique.....	25
II.3.1. Coupure de chaines.....	26
II.3.2. Réticulation des chaines.....	26
II.3.3. La biodégradation.....	27
II.4. Processus de la photo-oxydation.....	27
II.4.1. Principale fondamentale.....	27
II.4.2. Mécanisme de la photo-oxydation du polyéthylène.....	28
II.5. Vieillissement par le rayonnement UV.....	31
II.6. Vieillissement thermique.....	34
Conclusion.....	36

## Deuxième partie : Procédures et résultats expérimentaux

Introduction.....	37
III.1. Polymère étudié.....	37
III.1.1. Fabrication des tubes en PE.....	38
III.1.2. Caractérisation du polyéthylène.....	39
III.2. Réalisation des éprouvettes.....	40
III.3. Vieillessement thermique.....	40
III.4. Essai de compression.....	42
III.4.1. Principe.....	42
III.4.2. La machine de compression.....	42
III.4.3. Objectif de l'essai.....	43
III.4.4. Déroulement de l'essai.....	43
III.5. Techniques de caractérisation.....	43
III.5.1. Diffractométrie de rayons X (DRX).....	43
III.5.2. Calorimétrie différentielle (DSC).....	46
III.6. Résultats expérimentaux.....	47
III.6.1. Résultats des essais de compression.....	47
III.6.2. Résultats de la diffractométrie de rayons X.....	52
III.6.3. Analyse microstructurale par DSC.....	54
Conclusion générale.....	60
Références bibliographiques.....	62

## Liste des figures et tableaux

- Figure I.1.a** : Schéma simplifié représentant des phases cristallines et amorphes d'un Polymère semi-cristallin.
- Figure I.1.b** : Visualisation schématique de la phase amorphe libre et liée.
- Figure I.2** : Maille cristalline du polyéthylène.
- Figure I.3.1** : Sphérolites de PEHD
- Figure I.3.2** : évolution des morphologies cristallines
- Figure I.3.2.a** : sphérolites sphériques.
- Figure I.3.2.b** : sphérolites aplatis en forme d'ellipsoïde.
- Figure I.3.2.c** : disques en forme de gerbes.
- Figure I.3.2.d-e** : cylindrites.
- Figure I.4** : Identification des différentes composantes de déformation pendant un essai de fluage-recouvrement.
- Figure I.5** : mécanisme de déformation dans la phase amorphe interlamellaire.
- Figure I.5.a** : état non déformé.
- Figure I.5.b** : glissement interlamellaire.
- Figure I.5.c** : séparation interlamellaire.
- Figure I.6** : déformation de la phase cristalline.
- Figure I.6.a** : glissement parallèle aux chaînes.
- Figure I.6.b** : glissement perpendiculaire aux chaînes.
- Figure I.7** : Comportement du PEHD à différentes températures.
- Figure I.8** : Comportement de PEHD à différentes vitesses de sollicitation.
- Figure I.9** : Effet de la masse moléculaire sur la réponse en contrainte.
- Figure I.9.a-b** : vues agrandies.
- Figure I.10** : Micromécanisme de création de microcavités dans un polymère semi-cristallin.
- Figure I.11** : Observation des défauts microstructuraux par MEB dans le PEHD.
- Figure II.1** : Schématisation de la pénétration d'un solvant dans un polymère.
- Figure II.2** : Migration d'adjuvants.
- Figure II.3** : Les types d'endommagement.
- Figure II.4** : Processus de coupure de chaînes macromoléculaire.
- Figure II.5** : Promotion d'une molécule à l'état excité par l'absorption d'un photon.
- Figure II.6** : processus de dégradation du polyéthylène.
- Figure II.7** : Mécanisme de dégradation de type Norrish I conduisant à la rupture de chaîne et de la réticulation.
- Figure II.8** : Mécanisme de dégradation de type Norrish II conduisant à la rupture de chaîne et à la production de vinyle et de cétone.
- Figure II.9** : Evolution du taux de cristallinité au cours de l'irradiation UV.
- Figure II.10** : Evolution de la température de fusion des échantillons en fonction de l'irradiation UV.
- Figure II.11** : Evolution de la taille des lamelles cristallines en fonction du temps d'irradiation UV, représentation en fonction du logarithme du temps.
- Figure II.12** : Comparaison des contraintes en fonction de la déformation avant et après vieillissement du PEHD dans l'eau distillée à 60°C.
- Figure III.1** : Schéma de l'extrudeuse mono vis
- Figure III.2** : Eprouvette de compression.

**Figure III.3 :** Etuve de type Memmert.

**Figure III.4 :** Machine de compression.

**Figure III.5 :** Diffractomètre de type PanAlytical X'Pert Pro MPD.

**Figure III.6 :** La configuration  $\theta$ - $\theta$ .

**Figure III.7 :** Exemple de thermogramme DSC. La courbe en traits pointillés est le prolongement de la courbe du semi-cristallin après la fusion et correspond à la chaleur spécifique de l'amorphe.  $\Delta H_f$  est l'aire située entre les deux courbes.

**Figure III.8 :** Evolution de la contrainte en fonction de la déformation pour l'éprouvette Vierge.

**Figure III.9 :** Evolution de la contrainte en fonction de la déformation pour l'éprouvette vieillie 48h.

**Figure III.10 :** Evolution de la contrainte en fonction de la déformation pour l'éprouvette vieillie 96h.

**Figure III.11 :** Evolution de la contrainte en fonction de la déformation pour l'éprouvette vieillie 144h.

**Figure III.12 :** Comparaison des courbes, (éprouvettes : vierge, V48h, V96h, V144h).

**Figure III.13 :** Evolution de la contrainte élastique ( $\sigma_e$ ) en fonction de la durée du vieillissement.

**Figure III.14 :** Evolution du module de Young en fonction de la durée du vieillissement.

**Figure III.15 :** Evolution de la contrainte de rupture ( $\sigma_r$ ) en fonction de la durée de Vieillissement.

**Figure III.16 :** Diffractogramme de l'échantillon non vieilli.

**Figure III.17 :** Diffractogramme de l'échantillon vieilli 48h.

**Figure III.18 :** Diffractogramme de l'échantillon vieilli 144h.

**Figure III.19 :** Evolution de la contrainte en fonction de la déformation pour l'éprouvette vieillie à 40°C.

**Figure III.20 :** Evolution de la contrainte en fonction de la déformation pour l'éprouvette vieillie à 80°C.

**Figure III.21 :** Evolution de la contrainte en fonction de la déformation pour l'éprouvette vieillie à 90°C.

**Figure III.22 :** Evolution de la contrainte en fonction de la déformation pour l'éprouvette vieillie à 90°C.

**Figure III.23 :** comparaison des courbes, (éprouvettes : V à 80°C, V à 90°C, V à 120°C).

**Figure III.24 :** Evolution de la contrainte élastique ( $\sigma_e$ ) en fonction de la température de Vieillissement.

**Figure III.25 :** Evolution du module de Young en fonction de la température du vieillissement.

**Figure III.26 :** Evolution de la contrainte à la rupture ( $\sigma_r$ ) en fonction de la température de vieillissement.

**Tableau III.1 :** Aperçu des caractéristiques du PE.

**Tableau III.2 :** Caractéristique mécaniques des échantillons (Vierge, V48h, V96h, V144h).

**Tableau III.3 :** Evolution de la largeur intégrale et de la largeur à mi-hauteur.

**Tableau III.4 :** Température de fusion et taux de cristallinité pour les différents échantillons obtenus par la DSC.

**Tableau III.5 :** Caractéristiques mécaniques des échantillons (V à 40°C, V 80°C, V à 90°C, V à 120°C).

# Introduction générale

## Introduction générale

Le réseau de distribution de l'eau potable en Algérie s'agrandit régulièrement. Actuellement, la plus part 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 pour la fabrication des canalisations de l'eau potable à la fin des années 80, son utilisation ne cesse de s'accroître. Le choix du polyéthylène (PE) pour la fabrication des tubes de distribution de l'eau potable découle de nombreux avantages : technico-économiques procurés par ce matériau. Le PE est un matériau léger, ce qui facilite les opérations de manutention et de mise en œuvre sur le terrain. Il possède une bonne résistance à la corrosion, quelles que soient les conditions au sol, ce qui permet d'éviter les surcoûts dû à l'application d'une protection passive ou active. De plus, les systèmes en PE supportent les effets des mouvements du sol dû aux instabilités et aux grandes variations de température. Du fait de leur bonne résistance à la fissuration, les canalisations en PE présentent un degré de fiabilité élevé dans des conditions d'utilisations normales. Dans ces conditions leur durée de vie est estimée à plus de 50 ans sur la base de courbes de régression construites à partir d'essais accélérés en pression hydraulique.

La déformation plastique des thermoplastiques semi cristallins a longtemps constitué un sujet d'actualité pour la communauté scientifique. Un comportement qui se caractérise par une grande diversité apparente dont les mêmes conditions expérimentales, on peut retrouver un grand nombre de types de comportement à savoir la viscoélasticité, hyperélasticité, élastoplasticité.....etc. La complexité microstructurale des polymères amorphes et semi-cristallins pose de sérieux problèmes [1-2]. En effet, bien que le cisaillement plastique à volume constant soit toujours considéré dans la littérature comme le processus majeur qui contrôle la plasticité. De nombreux travaux expérimentaux montrent que l'endommagement lors de la déformation plastique joue un rôle important [1] : i) blanchiment des éprouvettes après la limite élastique, ii) observation de craquelures, iii) phénomènes de cavitation. Une des caractéristiques les plus remarquables des thermoplastiques semi cristallins est leur faculté à subir une grande déformation plastique avant la rupture à température ambiante [2]. Ce phénomène provient en partie du fait que leur température de transition vitreuse (-125°C pour le PE) est située bien en dessous de la température ambiante. Contrairement aux polymères

vitreux pour laquelle la déformation est localisée dans les bandes de cisaillement fines. Les polymères semi cristallins, la déformation plastique interviennent de façon macroscopique et non homogène, ce phénomène de déformation plastique appelé striction ou instabilité plastique a été largement étudié [3-4]. La première description globale des mécanismes et des modifications microstructurales accompagnant les grandes déformations a été étudiée par Peterlin [5-6] qui observe le passage d'une structure lamellaire à une structure fibrillaire sous l'effet du chargement de traction.

De par leur diversité et leur large gamme d'applications, les polymères se sont imposés dans notre environnement. Dans le cas d'applications techniques, ces matériaux peuvent être exposés à des environnements agressifs conduisant à une altération de leurs propriétés. La dégradation des polymères a une grande influence sur leur comportement mécanique. Plusieurs travaux ont été faits sur l'influence de l'environnement sur la dégradation des matériaux polymères. On distingue deux types de processus qui sont fortement liés: physique et chimique. La dégradation des polymères (amorphe et semi-cristallins) peut être induite par irradiation UV, température, attaques physico-chimiques (l'eau, l'oxygène, etc.) et effort mécanique. Parfois la pollution environnementale affecte la vie des polymères et ce dû aux réactions chimiques possibles. Selon l'interaction chimique, les additifs peuvent modifier leur structure chimique et, par conséquent, réduire leur activité.

Actuellement, l'une des raisons principales est la crainte encore ressentie par les industriels envers les matériaux semi-cristallins dont ils ne maîtrisent pas totalement l'évolution du comportement dans le temps. Le polymère est en effet amené à subir des conditions climatiques extérieures qui peuvent altérer la structure chimique des macromolécules ou des adjuvants (vieillissement thermique ou chimique), la composition du matériau (pénétration ou départ de petites molécules), ou son état physique (taux de cristallinité, fraction de volume libre, contrainte interne,...), tous ces phénomènes peuvent faire évoluer les propriétés mécaniques des polymères au cours du temps [7-8].

L'enjeu de ce travail que nous présentons est d'améliorer la connaissance de comportement mécanique du PEHD, d'étudier l'influence du vieillissement thermique sur les caractéristiques intrinsèques de notre matériau.

Notre travail se décompose en trois chapitres. Le premier chapitre décrira la morphologie, les relations microstructure/propriétés mécaniques. Les effets de vieillissement thermique sur les caractéristiques intrinsèques sont présentés dans le deuxième chapitre.

Les caractéristiques du polyéthylène à haute densité étudié ainsi que les techniques expérimentales mises en œuvre feront l'objet de troisième chapitre. Nous décrirons le protocole et la méthode de caractérisation des déformations, ainsi que l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus principalement sous sollicitation uniaxiale, puis nous terminons notre travail par une conclusion générale et des perspectives.

Première partie

# Synthèse bibliographique

## Chapitre I

### Comportement mécanique et morphologie structurale du PHD

#### Introduction

Les matériaux polymères sont généralement utilisés pour leurs propriétés mécaniques particulières et leur aptitude à être mis en œuvre. Ces qualités sont étroitement liées à leur structures et il est possible, à partir d'une structure moléculaire donnée, d'imaginer la morphologie qui en découle et les propriétés qui s'y rattachent, parmi ces polymères, le plus utiliser est le polyéthylène (PE) [9].

#### I.1. Définition

Les polyéthylènes sont des matériaux thermoplastiques semi-cristallins, obtenu par la polymérisation de l'éthylène( $C_2H_4$ ). Il existe de nombreux types mais ceux-ci sont généralement classés dans deux grandes familles qui se définissent en fonction de leur masse volumique :

- polyéthylènes à basse densité (PEBD) :  $0,92 \text{ g/cm}^3 < \rho < 0,94 \text{ g/cm}^3$ .
- polyéthylènes à haute densité (PEHD) :  $0,95 \text{ g/cm}^3 < \rho < 0,97 \text{ g/cm}^3$ .

Les principales qualités du PEHD : résilience même à basse température, résistance aux produits chimiques, faibles sensibilité à l'eau, imperméabilité à la vapeur d'eau, excellentes propriétés électriques, en font un matériau de choix dans les applications les plus variées comme l'extrusion-soufflage de corps creux, l'injection d'articles les plus divers, l'extrusion de films, tubes et câbles...

#### I.2. Historique

La découverte du PEHD sous la forme d'un polyéthylène linéaire, appelé PE-L, date des années 50 et est due à quatre équipes appartenant à trois laboratoire différents.

En 1950, Zletz de la Standard Oil of Indiana met au point un catalyseur à base d'oxyde de molybdène. En 1951, Hogan et Banks de la Phillips Petroleum Company améliorent le procédé existant par l'utilisation d'oxyde de chrome et d'oxyde d'aluminium. Enfin en 1953, Karl Ziegler, à l'institut Max Planck, met au point un procédé à basse pression utilisant un

catalyseur appartenant à la famille de catalyseurs dits de « Ziegler-Natta ». De nouveaux catalyseurs furent développés dans les années 1990 par Dow et Exxon.

Aujourd'hui, le PEHD est obtenu par polymérisation cationique catalysée de l'éthylène. On utilise principalement les catalyseurs Ziegler-Natta et les catalyseurs au chrome.

Les catalyseurs « Ziegler-Natta » sont constitués d'un composé halogéné d'un métal de transition des groupes 4 ou 5 (titane, vanadium...) et d'un composé alkylé d'un métal des groupes 2, 12, 13, (béryllium, magnésium, zinc, aluminium...) [10].

### I.3. Microstructure et morphologie du PEHD

L'architecture macromoléculaire et la cristallinité sont probablement les facteurs les plus importants contrôlant les propriétés rhéologiques du polymère à l'état fondu, et ont une influence sur le procédé de mise en forme, et les propriétés mécaniques du produit final [11].

- La phase cristalline s'organise sous forme de lamelles et reste entourée de phase amorphe qui se trouve dans un état confiné (figure. I.1a). Sa rigidité élevée lui confère un comportement rhéologique de type solide [12]

La configuration la plus stable et la plus couramment rencontrée est la maille orthorhombique (figure. I.2) dont les paramètres déterminés par Bunn en 1939 sont :  $a=0,740\text{nm}$ ,  $b=0,493\text{nm}$ ,  $c=0,253\text{nm}$ , l'axe  $c$  correspond à l'orientation des chaînes macromoléculaires [13]

- La phase amorphe se caractérise par l'absence d'ordre qui lui donne une structure liquide figé consistant en un réseau continu formé par de nombreuses chaînes enchevêtrées, qui peut à certains égards, être comparée à une phase caoutchoutique compte tenu de sa souplesse relative. Notons de plus, que la phase amorphe est souvent considérée comme non homogène et composée d'une phase dite « libre » et d'une phase dite « liée » (figure. I.1.b). Dans la phase amorphe libre, localisée vers le centre des interstices inter-lamellaires, les chaînes bénéficient d'une mobilité semblable au cas d'un polymère totalement amorphe. Cependant, ces chaînes sont tout de même soumises à un « confinement mécanique » dans la mesure où elles sont contenues dans l'espace limité par deux

lamelles cristallines voisines. Dans la phase amorphe liée constituant une sorte d'interphase entre la phase amorphe libre et les cristaux, la mobilité des chaînes est fortement amoindrie.

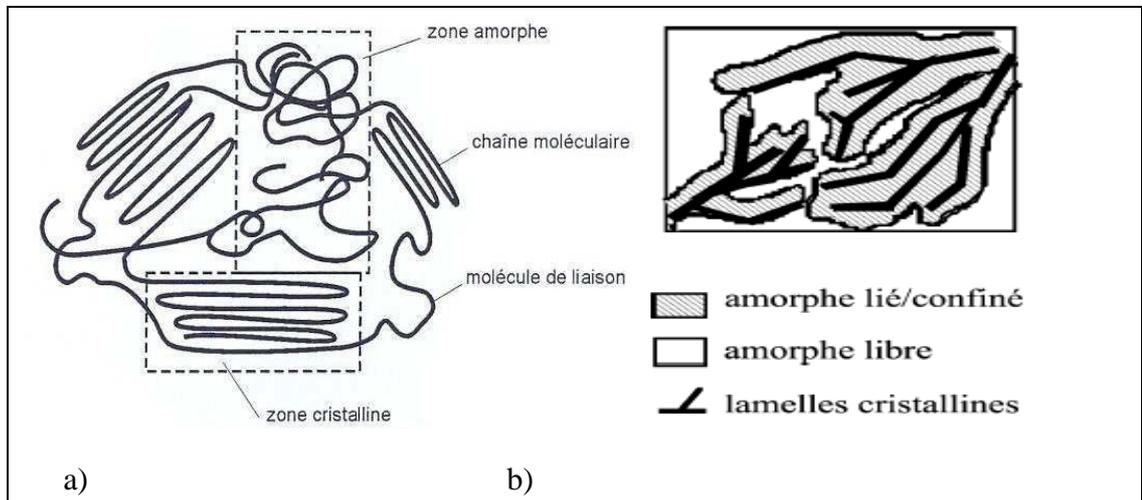


Figure. I. 1.a) Schéma simplifié représentant des phases cristallines et amorphes d'un polymère semi cristallin ; figure. I. 1.b) Visualisation schématique de la phase amorphe libre et liée [12].

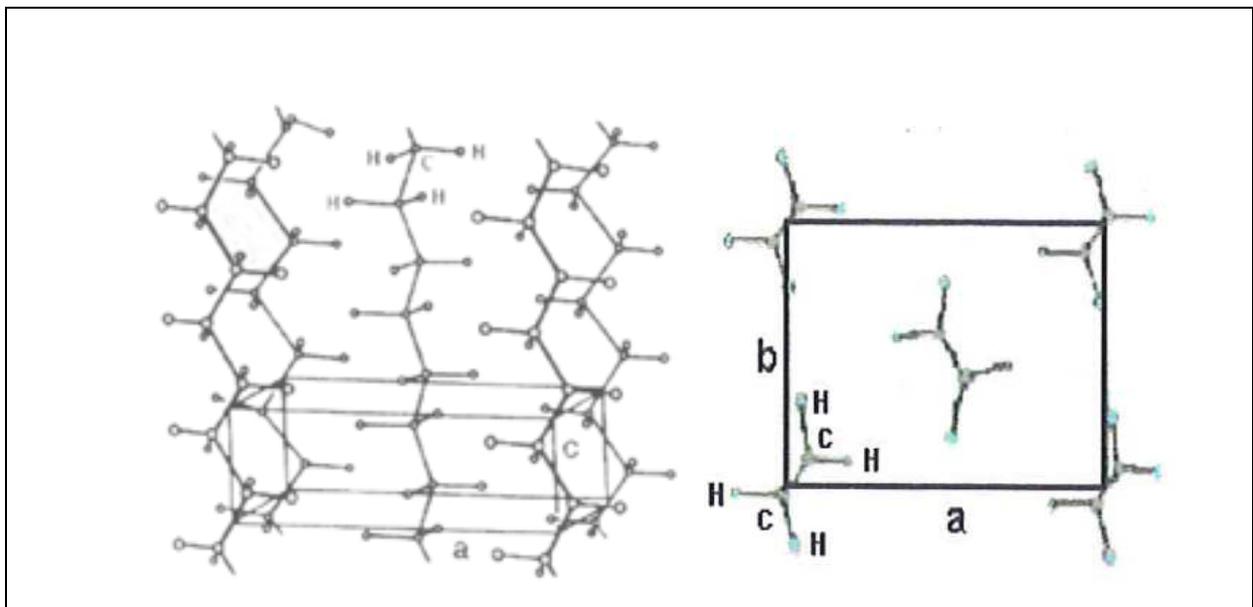


Figure. I. 2 : Maille cristalline du polyéthylène [10].

### ❖ Le sphérolite :

La cristallisation du matériau fondu se produit sur des sites de germination ; la croissance du cristal va se faire généralement d'une manière isotrope, conduisant à la formation de sphérolites.

Un sphérolite est un arrangement polycristallin, constitué de lamelles cristallines radiales séparées par la phase amorphe. Ces sphérolites peuvent croître jusqu'à se rencontrer et former une structure polygonale et sa à partir de leur centre avec une symétrie sphérique. La direction radiale correspondant à la direction de croissance représente une direction cristallographique. Dans le cas du polyéthylène, cette direction correspond à l'axe b de la maille orthorhombique.

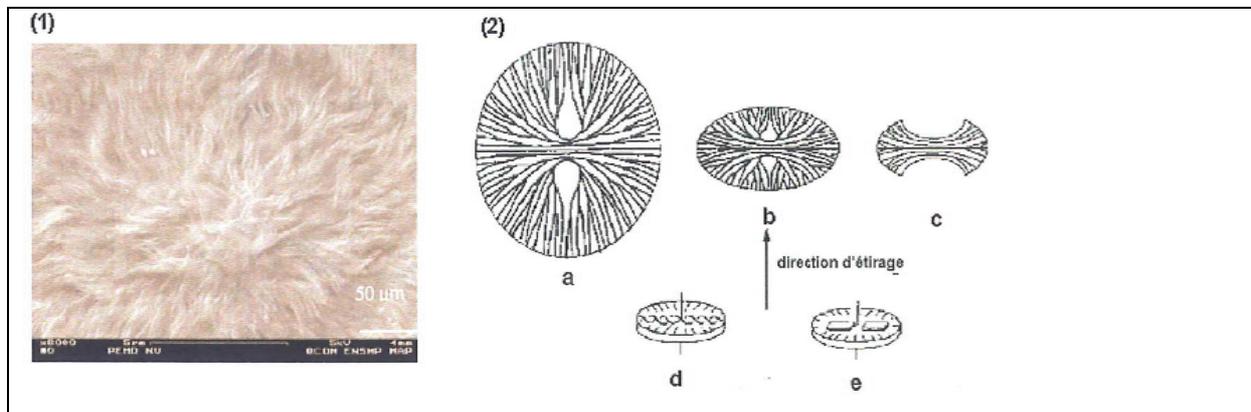


Figure. I.3 : (1) Sphérolites de PEHD ;(2) évolution des morphologies cristallines a) sphérolites sphériques b) sphérolites aplatis en forme d'ellipsoïde, c) disques en forme de gerbes, d et e) cylindrites [11].

## I .4. Propriétés du polyéthylène à haute densité

### I .4.1. Propriétés mécaniques

#### I .4.1.1 Rigidité

Plus la cristallinité est importante dans une pièce en polyéthylène à haute densité plus sa rigidité est élevée et elle baisse quand la masse molaire augmente.

Pour que le PEHD soit plus cristallin, il faut que :

- Le nombre de branchement courts est plus faible
- La masse volumique est plus basse
- La vitesse de refroidissement est plus lente

#### **I .4.1.2 comportement au choc**

Pour qu'une pièce en polyéthylène résiste au choc il faut que :

- Sa cristallinité est plus faible
- Sa masse molaire est plus élevée
- La température est plus élevée
- La distribution des masses molaires est plus étroite (pour les pièces injectées), les tensions internes étant plus faibles.

Ce qui fait que le comportement au choc varie au sens inverse de la rigidité.

#### **I .4.1.3 Comportement au fluage**

Le test de fluage consiste à suivre l'évolution de la déformation au cours du temps d'une pièce soumise à une charge constante.

Le comportement au fluage peut être évalué au cours d'essai mécaniques simples de traction uniaxiale ou de flexion ; il est d'autant meilleur que la masse molaire est importante.

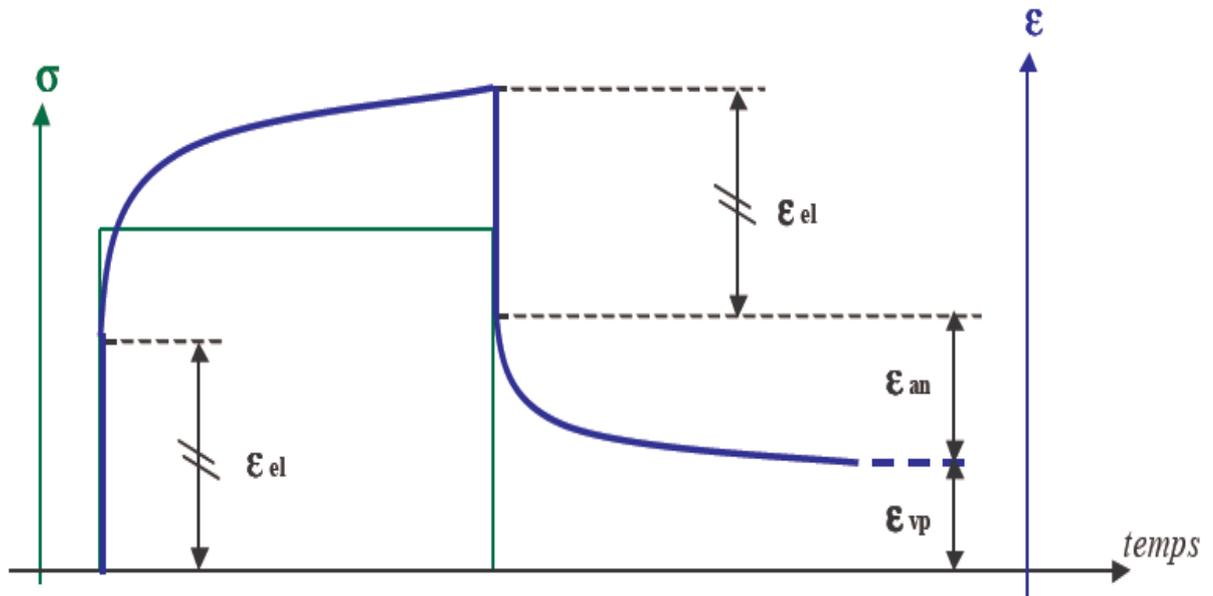


Figure.I.4 : Identification des différentes composantes de déformation pendant un essai de fluage-recouvrement [14].

La comparaison des deux étapes de charge et décharge permet la distinction de trois composantes de déformation :

- Une composante instantanément recouvrable assimilée à la contribution élastique ( $\epsilon_{el}$ ).
- Une composante recouvrable dans un temps anélastique ( $\epsilon_{an}$ ).
- Une troisième composante permanente relativement au temps de se développer, qualifiée de viscoplastique ( $\epsilon_{vp}$ ) [14].

#### I .4.1.4 Résistance à la fissuration sous contraintes

Au voisinage de la température ambiante le PE présent deux modes de rupture : sous fortes contraintes il cède d'une manière ductile pour des temps courts, alors que dans le domaine des contraintes faibles il cède d'une manière fragile pour des temps beaucoup plus long. Tandis qu'à température plus élevée la fissuration se fait plus vite. Les milieux les plus agressifs sont surtout les agents tensioactifs (détergents, alcools, huiles de silicone, etc.).

La résistance à la fissuration sous contraintes augmente quand la masse molaire augmente et quand la cristallinité diminue.

### **I .4.1.5 Dureté**

Le polyéthylène à haute densité a une dureté relativement faible et varie peu d'une résine à l'autre et augmente avec la cristallinité.

### **I .4.1.6 Résistance à l'abrasion**

Les pièces en polyéthylène à haute densité ont une excellente résistance à l'abrasion grâce à leur faible coefficient de friction

## **I .4.2. Propriétés thermiques**

### **I .4.2.1 Dilatation**

Le polyéthylène subit une dilatation importante, due à l'influence des écarts de température, cette dernière entraînera en plus ou moins une variation de longueur  $\Delta L$  d'un tronçon de conduite qui aura comme valeur :

$$\Delta L = L \alpha \Delta T$$

D'où :  $\alpha$  est le coefficient de dilatation

### **I .4.2.2 Conductivité thermique**

La conductivité thermique du polyéthylène à haute densité est constante à l'état fondu par contre décroît à l'état solide. Elle est élevée pour les homopolymères que pour les copolymères.

## **I .4.3. Propriétés chimiques**

### **I .4.3.1 Résistance chimique**

Le polyéthylène possède l'une des meilleures tenues chimiques de l'ensemble des matières synthétiques. Il résiste généralement bien dans des gammes importantes de concentration et de température, aux acides, aux eaux usées. Sa résistance chimique augmente avec le taux de cristallinité et diminue fortement quand la température augmente. En revanche il gonfle légèrement dans les solvants aliphatiques et se dissout partiellement dans les solvants aromatiques à haute température.

Il résiste à des fluides ayant des valeurs de PH pouvant aller de 1,15 à 14.

### **I .4.3.2 Perméabilité**

Le polyéthylène à haute densité a une perméabilité relativement importante aux gaz tels que le dioxyde de carbone et l'oxygène, aux arômes et à certains liquides ; par contre, par son caractère hydrophobe, il a peu tendance à fixer l'eau et sa perméabilité à la vapeur d'eau est faible.

La grande perméabilité du PEHD aux vapeurs de certains produits tels que les solvants aliphatiques, aromatiques s'explique par la solubilité de ces produits dans le polyéthylène. La perméabilité du polyéthylène à haute densité diminue lorsque le taux de cristallinité augmente et quand la température diminue.

## **I .5. Mécanismes multi-échelles de déformation des semi-cristallins**

Les mécanismes de déformation des polymères semi-cristallins sont étroitement liés à la présence des deux phases, amorphe et cristalline. Lors d'une déformation mécanique, ces deux phases sont affectées en raison de l'interpénétration des deux réseaux. De nombreux paramètres peuvent influencer le comportement mécanique de ces matériaux tels que le taux de cristallinité ou la taille et la distribution des cristallites. Un des plus influents reste néanmoins la dépendance temps-température inhérente à la phase amorphe pouvant modifier le comportement mécanique du matériau de vitreux à caoutchoutique.

### **I .5.1. Déformation de la phase amorphe**

La phase amorphe se caractérise par une partie libre et liée, son rôle mécanique est la transmission des contraintes d'une cristallite à l'autre par l'intermédiaire de molécules liantes. Ces chaînes liantes, tout comme les points de réticulation physique, confèrent à l'état amorphe une certaine résistance.

Deux mécanismes de déformation de la phase amorphe impliquant les molécules de lien et les empilements de lamelles peuvent être rencontrés : le glissement interlamellaire et la séparation interlamellaire (figure. I.5) [10].

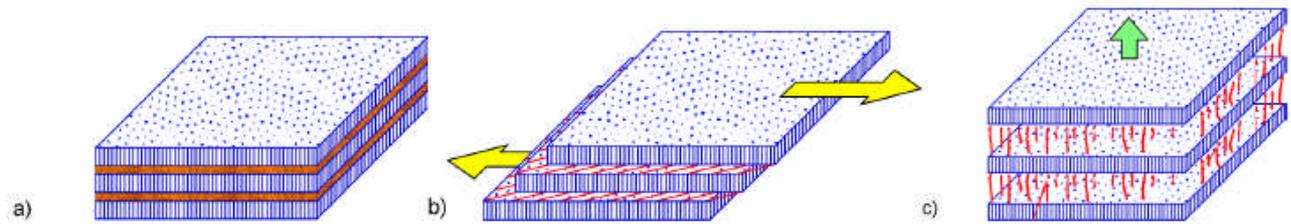


Figure. I.5 : mécanisme de déformation dans la phase amorphe interlamellaire : (a) état non déformé, (b) glissement interlamellaire et (c) séparation interlamellaire [14].

### I .5.1.1. Le glissement interlamellaire

Le glissement interlamellaire correspond au cisaillement de deux lamelles cristallines parallèlement l'une à l'autre sous l'effet d'une contrainte appliquée (figure.I.5.b). Ce glissement est intégralement accommodé par un cisaillement simple de la phase amorphe intercalée entre les lamelles cristallines. Ce processus est favorisé par une élévation de température conduisant la phase amorphe à l'état caoutchoutique. Dans le cas du polyéthylène, c'est ce phénomène qui contrôle une partie de la déformation élastique. [10]

### I .5.1.2. La séparation interlamellaire

La séparation interlamellaire se traduit par une variation de la distance entre deux lamelles lorsqu'une contrainte est appliquée perpendiculairement à la surface de ces lamelles. Cependant même lorsque la phase amorphe est à l'état caoutchoutique, ce mode de déformation nécessite des contraintes importantes en raison de faible épaisseur de la couche amorphe interlamellaire par rapport à l'étendue des lamelles. En traction, ce type de déformation a généralement pour conséquence une diminution de la densité de la phase amorphe et la création des microcavités.

Il est généralement admis que le glissement interlamellaire est le mécanisme prépondérant à faible déformation, alors que la séparation interlamellaire domine dans le cas de déformation plastique, ou à plus grande échelle. On note parallèlement une évolution des sphérolites d'une forme sphérique à une forme ellipsoïdale [10].

## I .5.2. Déformation de la phase cristalline

Un cristal polymère peut comme tout cristal se déformer par des mécanismes cristallographiques tels que le glissement, le maclage ou la transformation martensitique. Cependant la morphologie particulière des cristaux lamellaires à chaînes repliées induit un phénomène original de telle sorte que la destruction de ces cristaux aux fortes déformations conduit à leur transformation en une morphologie microfibrillaire.

Deux types de liaisons constituant les lamelles cristallines limitent les possibilités de glissements :

- Les liaisons covalentes le long des chaînes
- Les liaisons de Van der Waals entre les chaînes voisines

En effet l'énergie de cohésion des liaisons covalentes est si élevée que la formation de décrochement coopératif sur les chaînes est impossible sous l'action d'une contrainte. Ainsi dans un cristal polymère, contrairement aux métaux, seuls sont actifs les systèmes de glissements dont le plan contient l'axe des chaînes macromoléculaires. Les scissions critiques résolues des systèmes de glissement dans les cristaux de polymères dépendent des liaisons de Van der Waals entre les chaînes macromoléculaires [15].

Dans les cristaux polymères, les études précédentes ont montré que les directions de glissement ont deux orientations possibles [16] (figure. I.6).

- Parallèlement aux chaînes
- Perpendiculairement aux chaînes

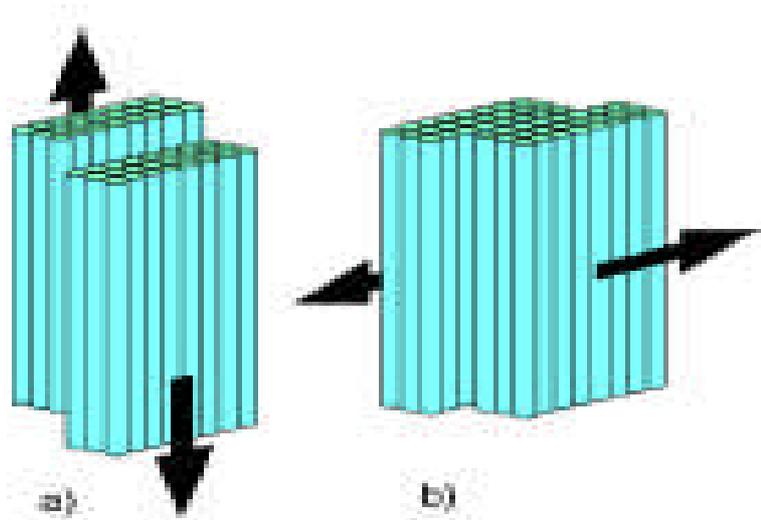


Figure I.6 : déformation de la phase cristalline, glissement parallèle aux chaînes(a) ou perpendiculaire aux chaînes(b) [17].

## I .6. Les paramètres influents sur le comportement mécanique du PEHD

### I .6.1. Influence de la température

La plupart des polymères présentent de multiples propriétés mécaniques : fragiles à basse température, ils deviennent plastiques, puis viscoélastiques, ou encore caoutchoutiques, et enfin visqueux au fur et à mesure que la température imposée augmente. Il est bien connu que les relaxations caractéristiques d'un matériau traduisent l'activation de mécanismes moléculaires différents suivant la température.

La plus importante de ces relaxations est la relaxation associée à la transition vitreuse, qui se traduit par une grande évolution du comportement. Elle correspond au moment où la chaîne polymère amorphe acquiert assez de mobilité pour être le siège de changement de conformation globale, du fait de la coopérativité de mouvements locaux.

Pour le PEHD, à température ambiante, la phase amorphe présente un comportement caoutchoutique, tandis que le glissement des lamelles est facilité car le processus de nucléation et de propagation des dislocations est thermiquement activé. 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. Son taux de cristallinité est l'un des plus élevés. Sa limite d'élasticité ainsi que son module de Young ont des valeurs parmi les plus faibles de tous les polymères semi-cristallins.

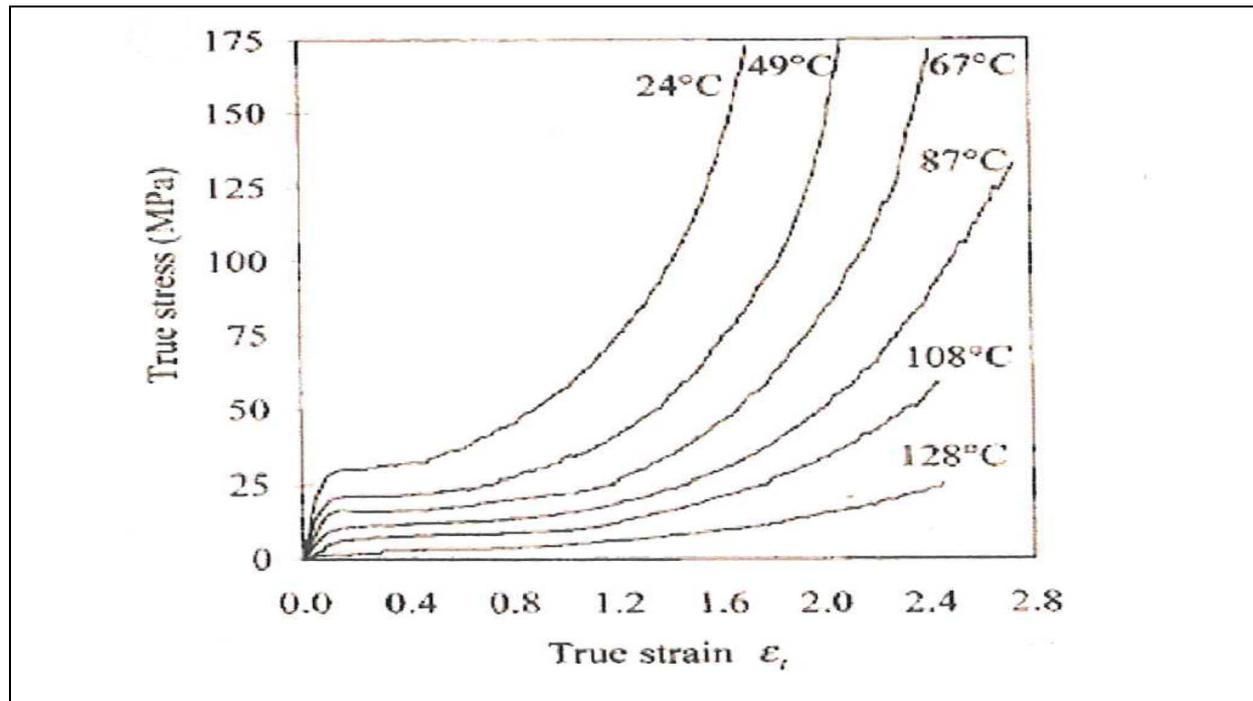


Figure. I.7 : Comportement du PEHD à différentes températures [18]

### I .6.2. Influence de la vitesse de déformation

Le comportement du PEHD est très sensible aux conditions d'essai et plus particulièrement à la vitesse de déformation. Plusieurs études ont été réalisées pour caractériser cette sensibilité, parfois en effectuant des sauts de vitesse sur une même éprouvette. Les courbes de la (figure. I.8) montrent que lorsque la vitesse de déformation diminue, la limite d'élasticité diminue. Le phénomène de durcissement plastique diminue également d'intensité.

En ce qui concerne l'influence de la vitesse de sollicitation, l'évolution du comportement mécanique des polymères en vitesse de sollicitation est presque équivalente à son évolution en température. Plus la vitesse de sollicitation est élevée, plus les polymères sont rigides et fragiles. En revanche, ils sont souples et ductiles à vitesse de sollicitation lente [19].

La vitesse de sollicitation agit principalement sur la vitesse de déformation du polymère. Par conséquent au niveau des craquelures, plus la vitesse sera plus lente et plus les chaînes auront le temps de se réorienter au sein des craquelures pour créer des microcavités dans tout l'échantillon.

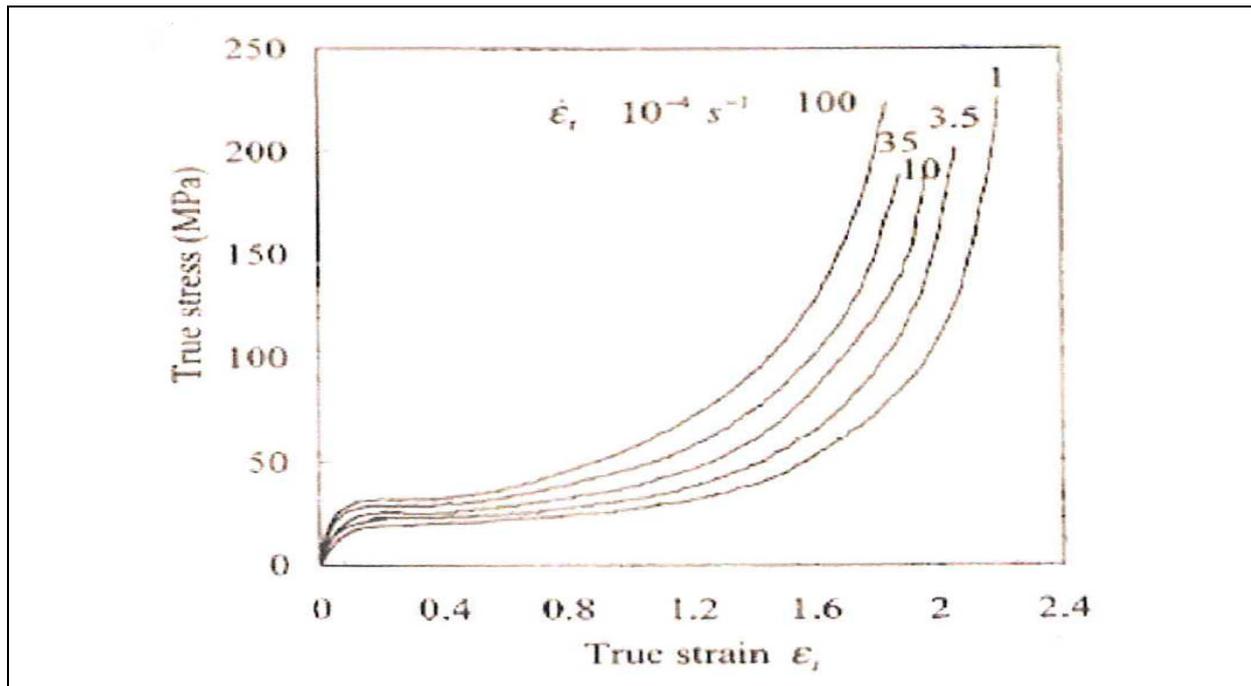


Figure. I.8 : Comportement de PEHD à différentes vitesses de sollicitation [18].

### I.6.3. Influence de la masse molaire et de la cristallinité

L'influence des paramètres moléculaires, tels que la masse molaire, la cristallinité et l'architecture des chaînes, sur le comportement mécanique macroscopique du PEHD, a été mise en évidence par plusieurs auteurs. Ainsi, pour déterminer l'effet de la longueur des chaînes macromoléculaire sur la réponse en contrainte vraie, quatre types de PEHD avec différentes masse moléculaires (figure. I.9) ont été examinées, il a été montré que lorsque cette masse augmente, la contrainte seuil diminue. [11]

La cristallinité à une influence sur le seuil de plasticité. En effet, plus le matériau est cristallin, plus la limite d'élasticité est élevée, ce qui est cohérent avec le fait que l'augmentation de la masse molaire conduit à une diminution de la cristallinité. A l'inverse, en grandes déformations, le durcissement augmente avec la masse moléculaire.

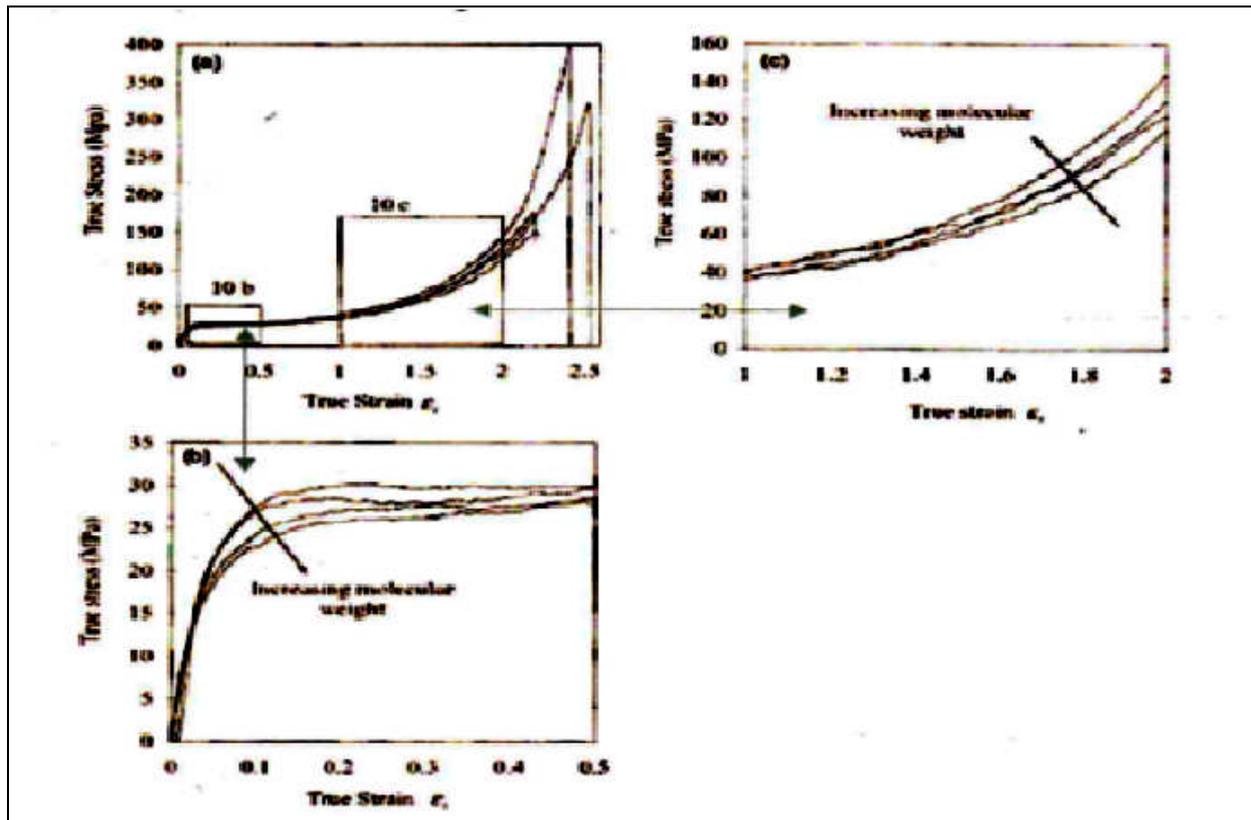


Figure. I.9 : Effet de la masse moléculaire sur la réponse en contrainte b et c) vues agrandies [18].

### I.7. Phénomène d'endommagement des polymères semi-cristallins

L'endommagement joue un rôle très important sur le comportement mécanique des polymères et surtout sur les propriétés élastiques. Il peut être défini comme la création de surfaces de décohésion au sein du matériau. Cette définition couvre plusieurs mécanismes : crazing, cavitation, décohésion aux interfaces... Les "crases" correspondent à des fissures, craquelures et microvides.

Etant donné que l'endommagement est du à la formation d'un certain nombre de microvides dans le matériau, il s'accompagne d'une variation de volume.

Les micromécanismes précédemment évoqués sont généralement liés à la fragmentation, à l'orientation des lamelles cristallines et au démêlage des chaînes dans le sens de la sollicitation [20]. Ce phénomène survient lors du passage d'une structure sphérolitique à fibrillaire.

### I.7.1. Endommagement du PEHD

Les processus de cavitation du polyéthylène dépendent fortement de la morphologie du PE étudié. Deux types de cavitation peuvent intervenir dans les polymères semi-cristallins. Le premier type correspond à des cavités formées au moment de la cristallisation, par exemple aux nœuds entre les sphérolites. Le second type peut se former au cours de sollicitation.

Un signe de cavitation pour le PEHD se manifeste par un blanchiment soudain du matériau près de la limite d'élasticité. La présence d'une cavité va rendre plus probable l'apparition d'un autre vide dans son voisinage. Les cristallites changent progressivement d'orientation (figure. I.11.I). Si l'on continue à déformer le polymère, les contraintes appliquées augmentent, ces cavités vont croître et les lamelles cristallines se fragmentent en blocs plus petites tailles. Des microvides sont alors générés (figure. I.11.II), avec des dimensions négligeables par rapport à celles des crazes. Enfin, on observe un alignement des blocs cristallins et la formation de fibres dans la direction de la sollicitation (figure. I.11.III)

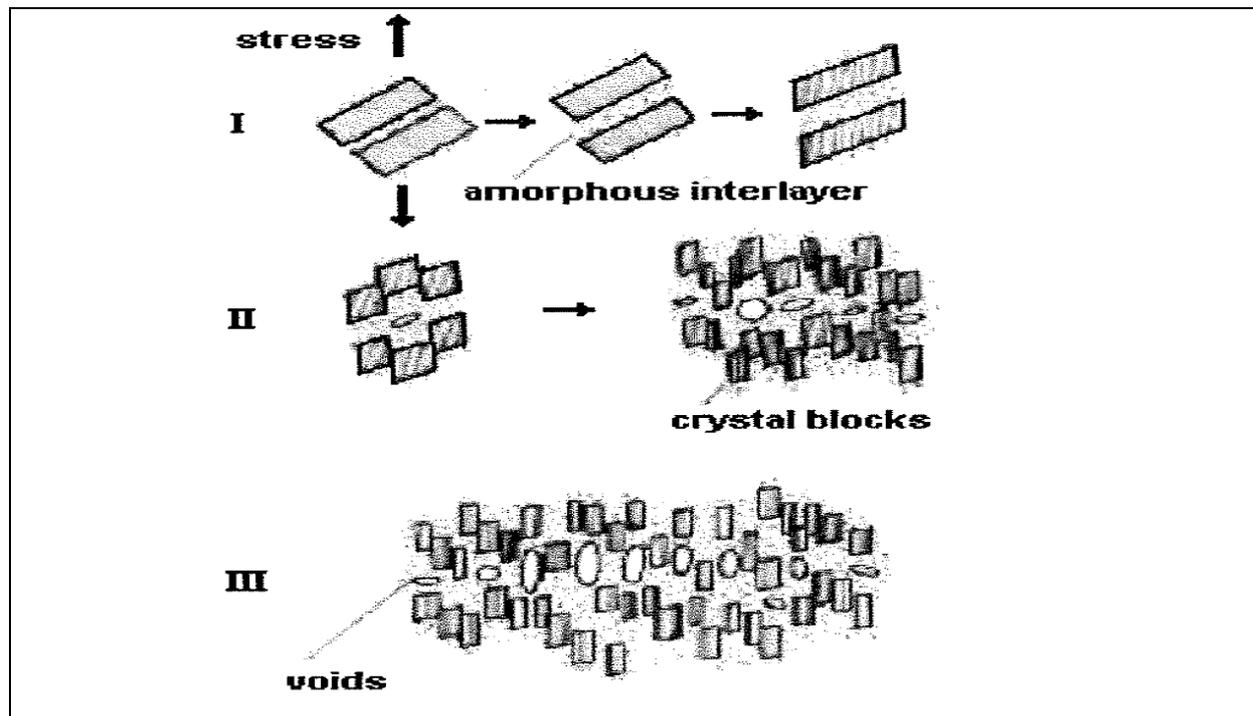


Figure. I.10 : Micromécanisme de création de microcavités dans un polymère semi-cristallin [11].

Les processus de cavitation du PEHD sous une traction uniaxiale à températures ambiantes ont été examinés au MEB. La morphologie sphérolitique à l'état non déformé est illustrée sur la (figure. I.12). Pour une faible déformation des microvides apparaissent dans les régions périphériques des sphérolites. La visibilité de ces craquelures et de plus en plus nette, pour des états de déformation plus sévères. Ces déformations sont suivies de modification de la morphologie jusqu'à disparition des sphérolites [10].

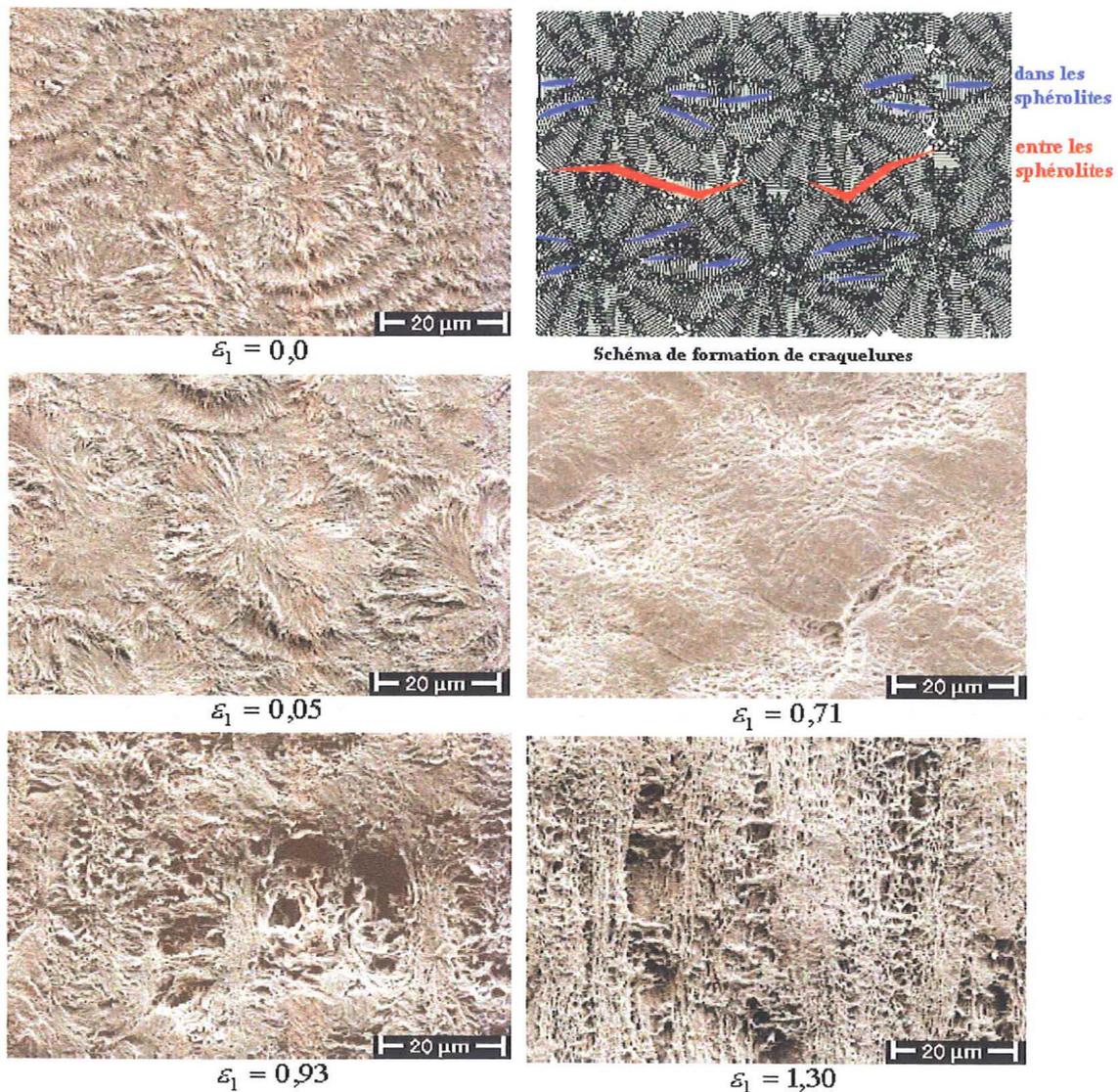


Figure. I.11: Observation des défauts microstructuraux par MEB dans le PEHD [11].

## **Conclusion**

Les polymères semi-cristallins en général et le polyéthylène en particulier sont des matériaux pour lesquels la compréhension du comportement mécanique et les phénomènes d'endommagement nécessitent une identification et une maîtrise du rôle de chaque phase, amorphe et cristalline, Ce qui était décrit dans ce chapitre.

## Chapitre II

### Vieillessement des polymères

#### Introduction

La dégradation des polymères a une grande influence sur leur comportement mécanique. Plusieurs travaux ont été faits afin de connaître l'influence de l'environnement sur la dégradation des matériaux polymères [21]. On distingue deux types de processus qui sont fortement liés : physique et chimique. La dégradation des polymères peut être induite par irradiation UV, température, attaques physico-chimiques et effort mécanique [22]

Les effets de la dégradation sont reliés à la notion de durée de vie, c'est-à-dire au temps nécessaire pour qu'une propriété atteigne un seuil en dessous duquel le matériau devient inutilisable.

Dans notre travail, on s'intéressera à l'influence du vieillissement thermique sur les caractéristiques intrinsèques de notre matériau (PE 100).

#### II .1. Définition

Le terme du « vieillissement » est utilisé dans le cas des polymères pour décrire toute modification ou altération, généralement lente et irréversible, des propriétés mécaniques d'un matériau, résultant de son instabilité propre ou d'effet de l'environnement extérieur.

Ce phénomène de dégradation entraîne la notion de durée de vie du matériau qui veut dire le temps nécessaire pour qu'une propriété atteigne un seuil critique en dessous duquel le matériau n'a plus les propriétés attendues.

Cette altération peut concerner la structure chimique des macromolécules ou des adjuvants (vieillessement chimique), la composition du matériau (pénétration ou départ de petites molécules), ou son état physique (taux de cristallinité, contrainte interne,...)

## II .2. Vieillessement physique

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

- Les vieillissements physiques avec transfert de masse dans lesquels la matière est adsorbée ou désorbée par le matériau (pénétration des solvants, migration d'adjuvants,...)
- 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 l'évolution de la morphologie.

### II .2.1 Vieillessement avec transfert de masse

#### II .2.1.1. vieillissement par absorption du solvant

La nature plus au moins polaire d'un adhésif, selon les groupements chimiques qui le constituent, lui confère une sensibilité naturelle pour les solvants polaires comme l'eau. Cela va se traduire par une pénétration des molécules du solvant dans tout le polymère et donc une augmentation de sa masse globale.

#### II .2.1.2. Plastification

La plastification apparaît lorsque les molécules du solvant s'introduisent dans le réseau macromoléculaire du polymère. Ceci produit des désordres qui affaiblissent, voir même détruisent, les liaisons secondaires entre chaînes responsables de la cohésion du matériau. Ainsi, en détruisant les liaisons secondaires du polymère, l'eau diminue la cohésion mécanique et augmente la mobilité moléculaire.

Théoriquement, une plastification pure est réversible. En réalité, elle induit des réarrangements internes et peut aussi faciliter la relaxation des contraintes internes. Ces phénomènes se retrouvent souvent lorsque le matériau possède des chaînes de faible masse moléculaire ou lorsqu'il a un taux de cristallinité bas.

La plastification est caractérisée par une modification des propriétés mécaniques du matériau, qui se traduit par une baisse de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), transition entre le domaine caoutchoutique et le domaine viscoplastique [23-24].

### II .2.1.3. Le gonflement

Lorsqu'un solvant pénètre dans un polymère, il va faire augmenter le volume de celui-ci d'une quantité au moins égale au volume du solvant absorbé. Il arrive que les premiers temps de vieillissement, le gonflement observé soit inférieur au volume d'eau qui a pénétré dans la matrice. Ces effets sont attribués à la diffusion initiale du solvant dans les porosités. Le gonflement va dépendre de la solubilité du solvant dans le polymère (figure. II.1).

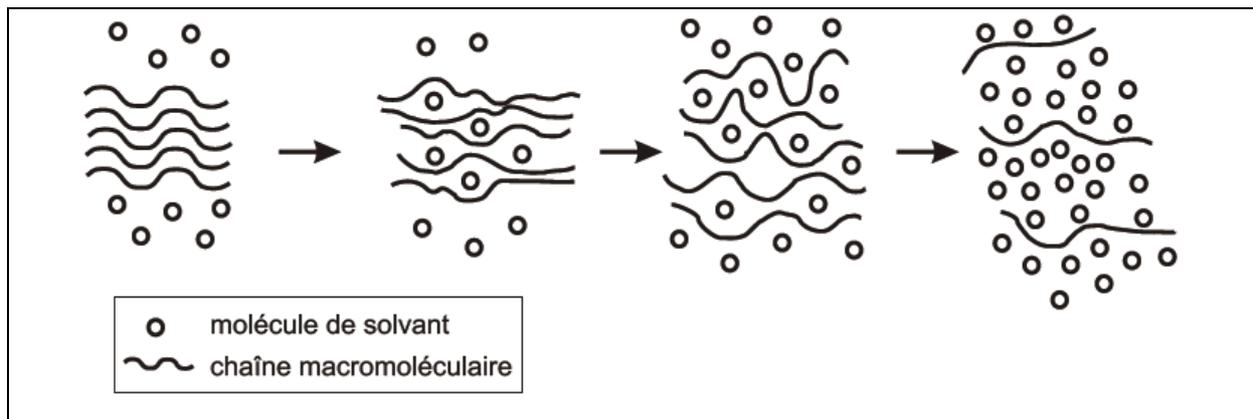


Figure. II.1 : Schématisation de la pénétration d'un solvant dans un polymère [25].

### II .2.1.4. La disparition 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 observe dans le cas de plastifiants, une diminution de l'allongement à la rupture, une augmentation de la température de transition vitreuse et de module de Young. Dans le cas de stabilisants, c'est la stabilité chimique qui diminuera. Plusieurs mécanismes sont responsables de la migration des adjuvants : la (figure. II.2) présente les types de migration possibles au sein du matériau [26].

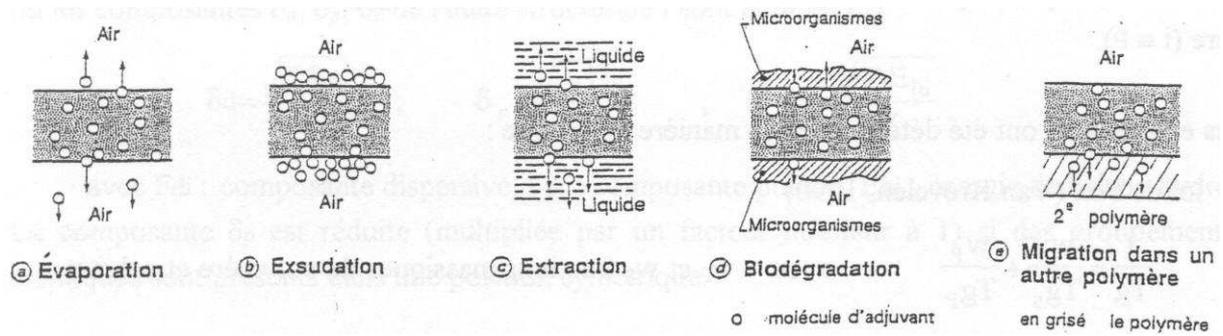


Figure. II.2 : Migration d'adjuvants [23].

## II .2.2. Vieillessement sans transfert de masse

### II .2.2.1. L'endommagement

L'endommagement sous contraintes peut produire des craquelures ou des fissurations dans le matériau.

Le craquelage (crazing) concerne les zones constituées de vides et de fibrilles très orientées dans le polymère (figure. II.3a).

La fissuration est issue de la craquelure qui peut conduire à la formation d'une microfissure puis d'une fissure (figure. II.3b).

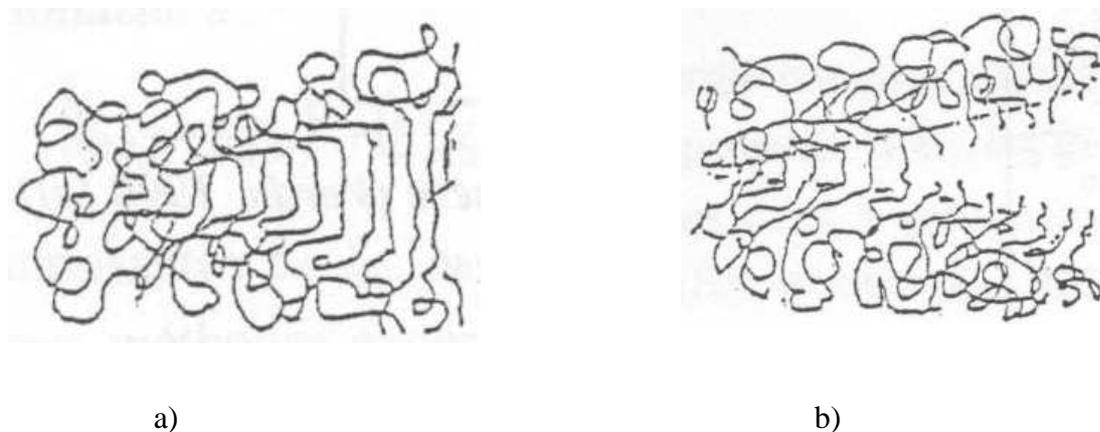


Figure. II.3 : Les types d'endommagement [27].

### **II .2.2.2. Fissuration sous contrainte mécanique en présence d'un tensio-actif**

En milieu tensio-actif les polymères sont le siège de fissurations dans les zones où il y a concentration de 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 tensio-activité du liquide dont la viscosité détermine la vitesse de pénétration dans les fissures.

En pratique on utilise ce phénomène pour mettre en évidence un niveau de contraintes internes dans le matériau. On soumet des pièces à des tensio-actifs suivant des conditions pour chaque polymère et on observe ensuite l'apparition ou non de fissurations [26].

### **II .3. Vieillessement chimique**

Le vieillissement chimique regroupe plusieurs phénomènes qui peuvent parfois être complémentaires entre eux, ce qui complique considérablement l'analyse. Ils se traduisent principalement par des phénomènes d'hydrolyse, d'oxydation, de lessivage ou de diffusion et peuvent conduire à une altération du squelette macromoléculaire suivant trois mécanismes distincts :

- Les coupures du squelette peuvent induire une baisse de la masse molaire du polymère, ce qui entraîne une chute des propriétés mécaniques.
- Une ou des réactions de réticulation peuvent se produire, notamment sur les polymères qui possèdent des doubles liaisons dans la chaîne ou des groupements réactifs n'ayant pas encore réagi auparavant.
- Une ou des réactions sur les groupements latéraux peuvent intervenir par substitution d'un groupe sur un autre, par élimination des groupes au profit d'une double liaison ou d'une cyclisation.

Ils sont généralement classifiés suivant la cause externe qui les provoque : vieillissement thermo-chimique, photochimique, biologique..... [23].

### II.3.1. Coupure de chaînes

Ce mécanisme de dégradation se traduit par une diminution de la masse moléculaire moyenne du polymère, il peut être schématisé par la figure. II.4:

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

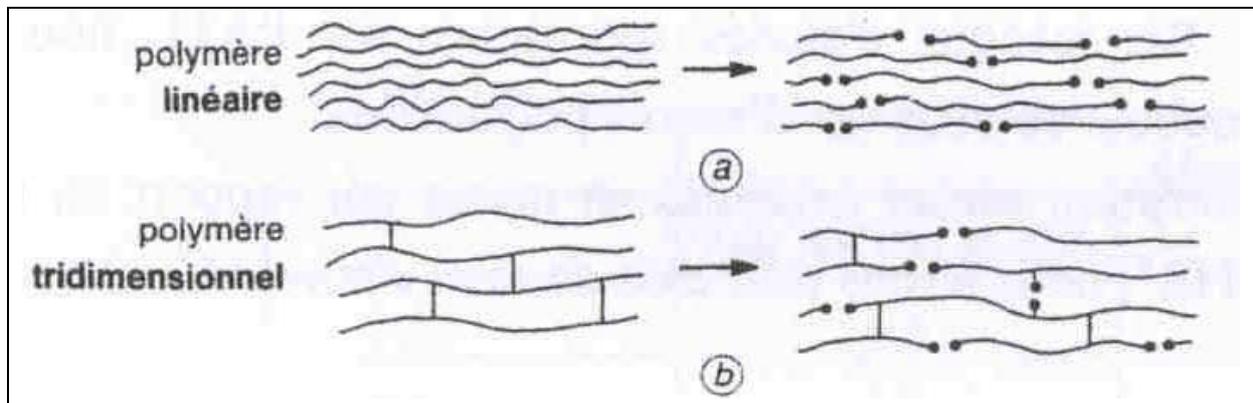


Figure. II.4 : Processus de coupure de chaînes macromoléculaires [23].

### II.3.2. Réticulation des chaînes

C'est le processus inverse de la coupure de chaîne, il se traduit par la formation de points entre les segments voisins macromolécules (figure. II.4). Ce mécanisme de dégradation se traduit par une augmentation de la masse moléculaire moyenne à cause de l'association des différentes chaînes.

Cependant ces deux mécanismes interviennent dans la plupart des cas simultanément, rendant ainsi l'étude de la photo-dégradation des polymères complexes [21-28].

### II.3.3. La biodégradation

Ce type de vieillissement regroupe les effets des micro-organismes (moisissures, levures, bactéries, enzymes) par une attaque biochimique. Les organismes vivants peuvent synthétiser des biopolymères (protéines, acides nucléiques, cellulose) mais sont aussi capable de coloniser et dégrader des polymères synthétiques. Généralement les micro-organismes agissent plutôt superficiellement sur le matériau : il suffit d'impuretés (matières organiques, poussières, traces de doigts...) pour assurer leur développement. La dégradation alors constatée se limite à une altération de la couleur de la surface.

## II .4. Processus de la photo-oxydation

### II .4.1. Principe fondamental

L'acte principal 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...) [22].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 400KJ/mol (en comparaison, une élévation de température permet seulement d'atteindre une énergie potentielle inférieure à 100KJ/mol). Ainsi la photo-oxydation autorise certains processus en thermo-oxydation [16].

La seule condition pour l'initiation du processus de photo-oxydation est que la radiation puisse promouvoir la molécule excitée (figure. II.5).

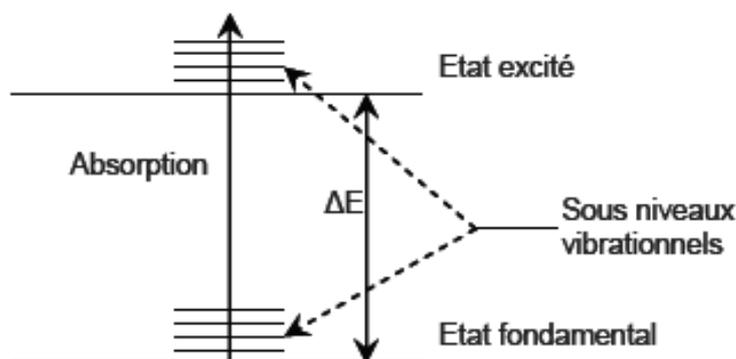


Figure. II.5 : Promotion d'une molécule à l'état excité par l'absorption d'un photon [10]

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 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 [21-29].

#### **II.4.2. Mécanisme de la photo-oxydation du polyéthylène**

Dans le cas plus précis du polyéthylène, l'action des rayons solaires sur sa stabilité, ne peut être le résultat de l'absorption directe des rayons solaires par le polymère.

En effet, le rayonnement solaire à la surface de la terre ne comporte pratiquement pas de photons de longueur d'onde inférieure à 290nm or les polyoléfines dont fait partie le polyéthylène n'absorbent que dans les UV lointains ( $\lambda < 200\text{nm}$ ). En conséquence leur vieillissement photochimique résulte de l'absorption du rayonnement solaire par des impuretés présentes dans le polymère. Ces impuretés peuvent être de diverses origines : produits de dégradation qui peuvent être issus de fabrication ou de stockage, restes de catalyseurs ainsi que les adjuvants. A titre d'exemple, les hydroperoxydes résultant de la thermo-oxydation du polyéthylène lors de sa mise en œuvre sont capable d'initier le processus de photo-oxydation en se décomposant en différents produits de dégradation, tel que l'acide carboxylique, l'alcool ou les cétones (figure. II.6) [30-31].

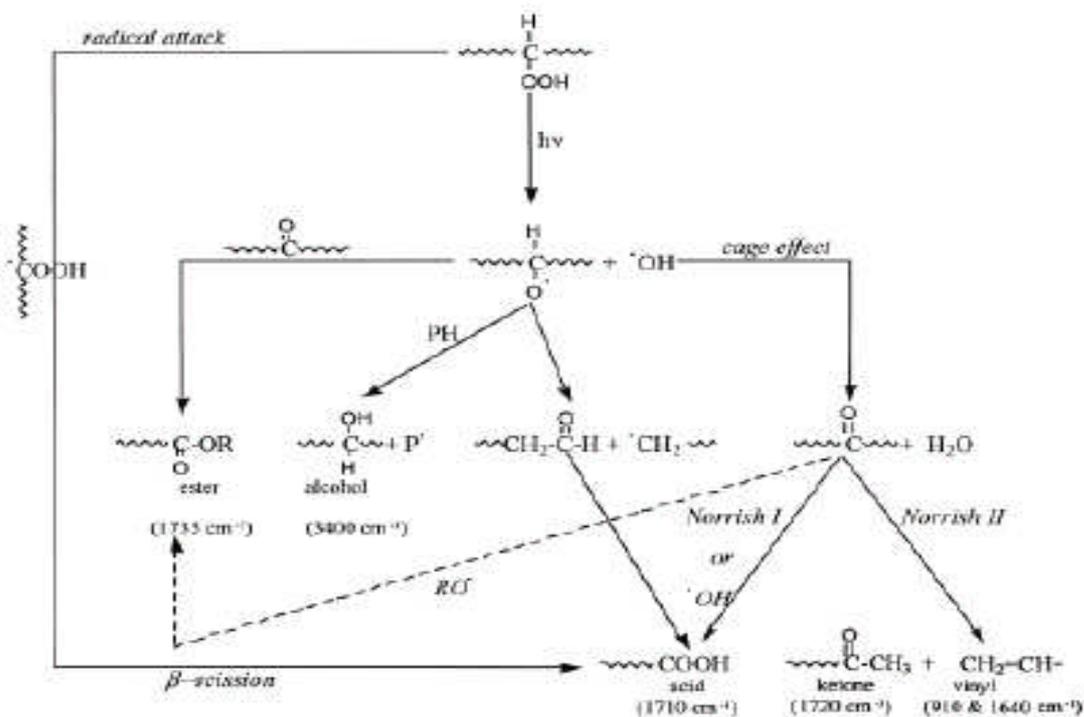


Figure. II.6 : processus de dégradation du polyéthylène [32]

Il est couramment reconnu que les hydroperoxydes sont la clé du mécanisme de photo-oxydation, leur production est généralement suivie de leur décomposition. Un des modèles expliquant la photo-dégradation du polyéthylène se décompose en trois parties distinctes :

### ➤ Etape 1

Dans un premier temps la phase amorphe du matériau s'oxyde, mis en évidence par l'augmentation des groupes hydroperoxydes et carbonyles et par l'augmentation de la cristallinité. En effet le scission des chaînes moléculaires associée à la photo-oxydation rend la partie amorphe plus libre et mobile pour la recristallisation. L'oxydation préférentielle de la phase amorphe par rapport à la phase cristalline dans les premiers instants d'exposition au rayonnement UV est la conséquence de la perméabilité de celle-ci vis-à-vis de l'oxygène.

### ➤ Etape 2

Dans un deuxième temps, ce n'est plus l'oxydation de la phase amorphe qui domine. L'augmentation des hydroperoxydes et l'apparition d'une phase insoluble, signe d'une réticulation indiquent une disparition du groupe cétone en accord avec

les mécanismes de dégradation de type Norrish I et Norrish II. Lorsque les groupes de carbonyles sont dégradés suivant le mécanisme Norrish I, les radicaux libres produits susceptibles d'attaquer les chaînes du polymère, conduisant à de la réticulation et à des ruptures de chaînes (figure. II.7). Ces deux phénomènes étant mesurables par des techniques d'analyses classiques, ils constituent une bonne piste pour suivre l'évolution de la dégradation du polyéthylène [10].

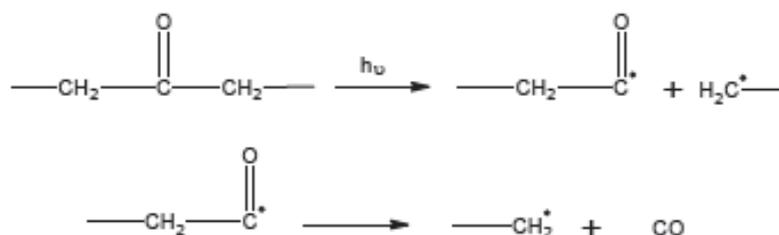


Figure. II.7 : Mécanisme de dégradation de type Norrish I conduisant à la rupture de chaîne et de la réticulation [32].

Dans le cas de la dégradation de type Norrish II, seul le processus de rupture de chaîne intervient, accompagnée par l'apparition de produits de dégradation vinyle et cétone (figure. II.8).

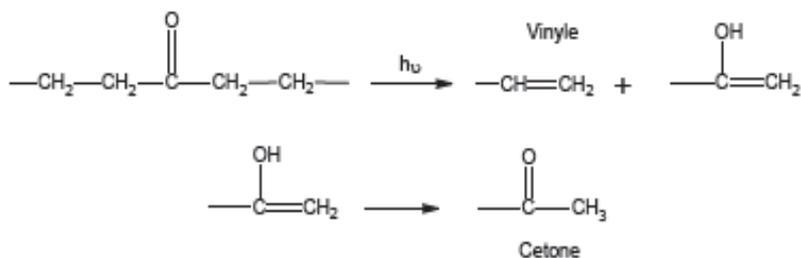


Figure. II.8 : Mécanisme de dégradation de type Norrish II conduisant à la rupture de chaîne et à la production de vinyle et de cétone [32].

### ➤ Etape 3

Enfin dans un troisième temps, la chute de la masse molaire et l'augmentation appréciable de phase insoluble indiquent que la dégradation est gouvernée par le mécanisme Norrish I. Ce modèle en trois étapes semble cependant réducteur face à la complexité des mécanismes mis en jeu, en particulier en fonction des conditions d'exposition (température, atmosphère, longueur d'onde...). Il reste néanmoins un bon point de départ afin de décrire les différents phénomènes susceptibles d'intervenir durant la photo-oxydation, seule la cinétique des mécanismes reste le point faible de cette théorie.

En résumé, les conséquences de la photo-oxydation sur l'état physico-chimique des polymères sont généralement caractérisées uniquement par les produits de dégradation et de taux de cristallinité. Il existe donc peu d'informations sur les réarrangements moléculaires en terme de volume libre et de mobilité des chaînes [10].

## II.5. Vieillessement par le rayonnement UV

Plusieurs techniques d'analyse ont été réalisées afin de mieux comprendre le comportement du polyéthylène à haute densité sous irradiation UV dont l'analyse enthalpique différentielle (AED) [10]. Cette technique permet d'obtenir des informations sur le physique des échantillons et en particulier le taux de cristallinité et la température de fusion.

La figure. II.9 présente l'évolution du taux de cristallinité des échantillons en fonction du temps d'exposition aux rayons UV. On observe deux étapes distinctes. Le taux de cristallinité reste stable autour de 72% durant les 6 premières heures, puis augmente de façon exponentielle dans la représentation semi logarithmique pour atteindre la valeur de 79% après 18 jours d'irradiation.

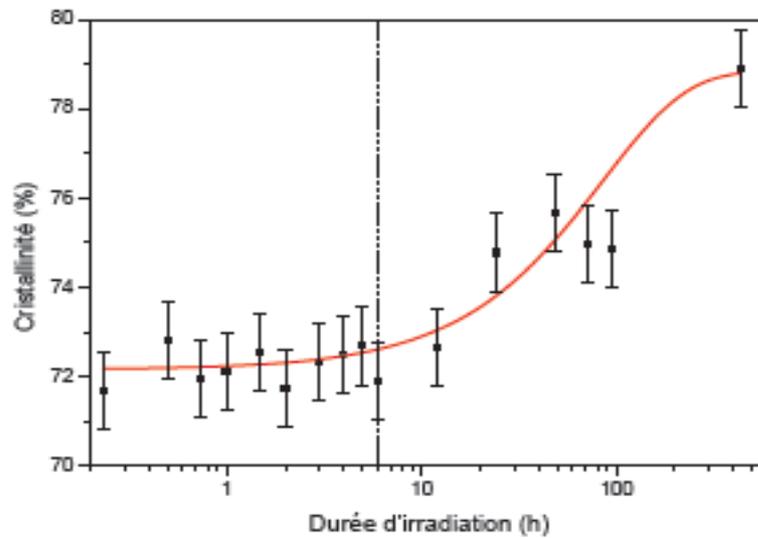


Figure .II.9 : Evolution du taux de cristallinité au cours de l'irradiation UV [10]

Cette augmentation du taux de cristallinité s'accompagne d'une légère diminution de température de fusion (figure .II.10).

Dans la littérature, différents auteurs interprètent ces résultats par la modification des chaînes macromoléculaires du polymère due à l'irradiation UV. Les rayons UV provoquent des ruptures de chaînes ayant pour conséquence l'augmentation de la cristallinité [33]. En effet, dans la phase amorphe, les chaînes voient leur longueur diminuer, les rendant plus mobiles [34], et favorisant ainsi le phénomène appelé cristallisation secondaire [35], illustré ici par l'augmentation du taux de cristallinité après 6h d'exposition.

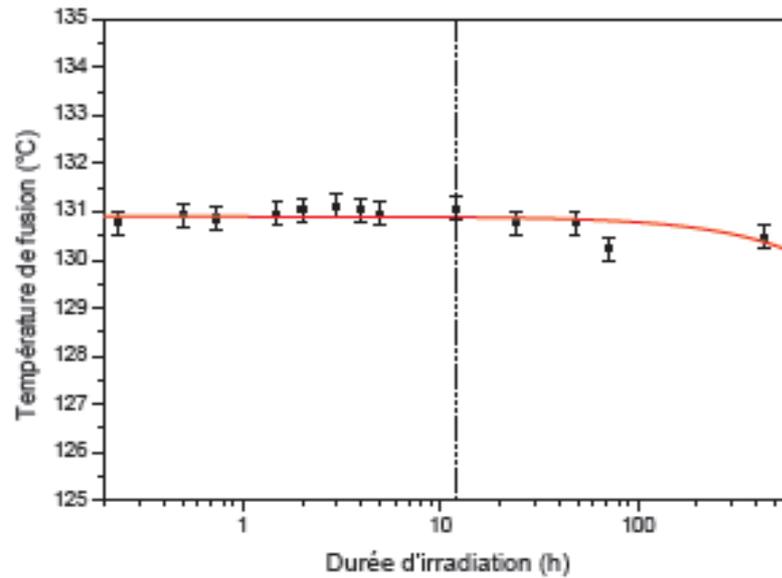


Figure .II.10 : Evolution de la température de fusion des échantillons en fonction de L'irradiation UV [10].

A partir des valeurs de température de fusion et de cristallinité, il est possible de calculer la taille des lamelles cristallines. Les calculs préliminaires effectués sur des échantillons non irradiés avaient conduit à des tailles de lamelles de l'ordre de 30.1 nm. L'évolution de cette valeur au cours de la dégradation (figure .II.11) peut également être présentée en deux étapes, avec dans les premiers instants une stabilité suivie d'une diminution.

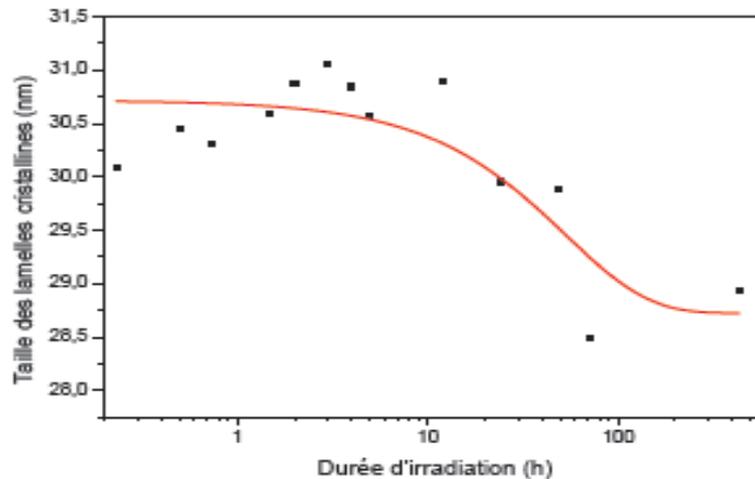


Figure .II.11 : Evolution de la taille des lamelles cristallines en fonction du temps d'irradiation UV, représentation en fonction du logarithme du temps [10].

Cette évolution est bien en accord avec les premiers résultats de taux de cristallinité et de température de fusion. La rupture des chaînes macromoléculaires causée par le rayonnement UV conduit à des lamelles de plus petites dimensions ce qui joue un rôle sur la température de fusion et le taux de cristallinité.

## II.6. Vieillessement thermique

Afin de vouloir voir si un vieillissement à plus long terme provoque un endommagement plus important sur deux matériaux, Frédérique COEUILLE a réalisé des essais de traction avant et après vieillissement.

Les éprouvettes sous formes d'haltères ont été usinées suivant la norme ISO 527-2 à partir des plaques de PEHD d'environ 2mm d'épaisseur, puis vieilles dans l'eau distillée à 60°C pendant 8 mois. Elles ont ensuite testées à une vitesse  $v=5\text{mm/min}$ , grâce à un essai de traction.

La figure. II.12 présente une comparaison des contraintes en fonction de la déformation obtenues avant et après vieillissement du PEHD.

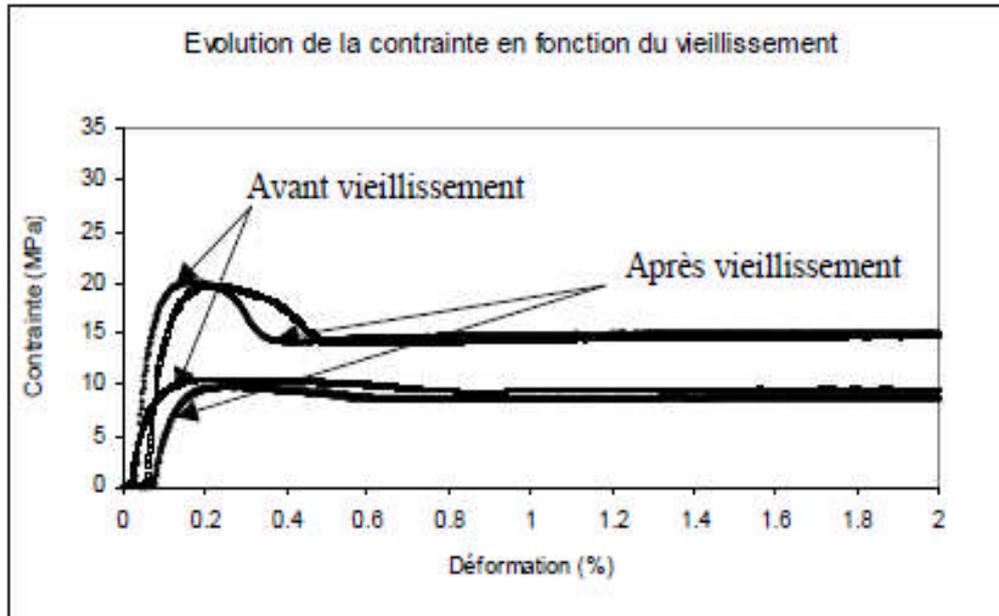


Figure. II.12 : Comparaison des contraintes en fonction de la déformation avant et après vieillissement du PEHD dans l'eau distillée à 60°C [23]

La première partie de la courbe est ascendante et linéaire jusqu'à environ 20MPa, permet de déterminer le module d'élasticité apparent du matériau. Dans cette partie, la déformation reste réversible. Passé ce stade, une première transformation de l'éprouvette liée à un phénomène de striction. Le module chute assez rapidement pour atteindre un plateau de déformation à contrainte presque constante. La striction se propage à travers l'échantillon provoquant une orientation des chaînes avant une augmentation de contrainte suivie d'une rupture totale [23].

Qu'il s'agisse d'une éprouvette vieillie 8 mois dans l'eau distillée à 60°C ou non vieillie, les courbes sont très similaires.

## Conclusion

Les polymères sont amenés à subir les conditions climatiques extérieures qui peuvent altérer la structure chimique des macromolécules ou des adjuvants (vieillessement chimique ou thermique), la composition du matériau (pénétration ou départ de petites molécules), ou son état physique (taux de cristallinité, fraction du volume libre, contrainte interne...), tous ces phénomènes peuvent influencer les propriétés mécaniques des polymères au cours du temps.

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à l'effet du vieillissement physique, chimique et thermique sur le comportement mécanique et la morphologie du PEHD

Deuxième partie

**Procédures et résultats expérimentaux**

## Chapitre III

### Procédures et résultats expérimentaux

#### Introduction

Ce chapitre est consacré à la caractérisation du comportement mécanique et microstructurale du PE100 ainsi que les effets du vieillissement à différents temps de maintien (48h, 96h, 144h) pour une température de 90°C et un vieillissement à différentes températures (40°C, 80°C, 90°C, 120°C) à un temps de maintien de 72h sur la microstructure et les caractéristiques intrinsèques du PEHD (PE100).

Nous commencerons ce chapitre par une étude générale des propriétés mécaniques et microstructurales du PEHD, ensuite d'une description du dispositif expérimental, des éprouvettes réalisées et du déroulement des essais tout en précisant les conditions et les procédures utilisées lors de cette étude. Enfin une présentation des résultats d'essais.

#### III .1. Polymère étudié

Pour cette étude on a utilisé un polyéthylène à haute densité PEHD(PE100) qui est un thermoplastique semi- cristallin, comportant deux phases : amorphe et cristalline et qui se présente sous forme d'agrégat sphérolitique. Il est fabriqué dans un premiers temps sous forme de granulés, importé par l'entreprise CHIALI située à SIDI BELABES (Algérie), ensuite extrudé pour fabriquer des tubes de différents diamètres.

Les températures de fusion et de transition vitreuse du PEHD sont respectivement de 135°C et de -125°C, une masse molaire de l'ordre de 500 g/mol et une masse volumique égale à 0,97 g/cm<sup>3</sup>.

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

### III. 1.1. Fabrication des tubes en PE

Ces tubes sont fabriqués grâce à une extrudeuse, c'est une machine qui chauffe le granulé, le transforme en pâte à 230°C et le pousse à travers un outillage de forme. Le tube y est calibré en diamètre extérieur et en épaisseur. Il transite dans une enceinte de refroidissement par circulation ou aspersion d'eau, puis dans une étireuse qui maintien le tube tendu. La vitesse de défilement de l'étireuse est adaptée pour assurer au tube une épaisseur régulière, en fonction de la vitesse de tube sortant de l'extrudeuse.

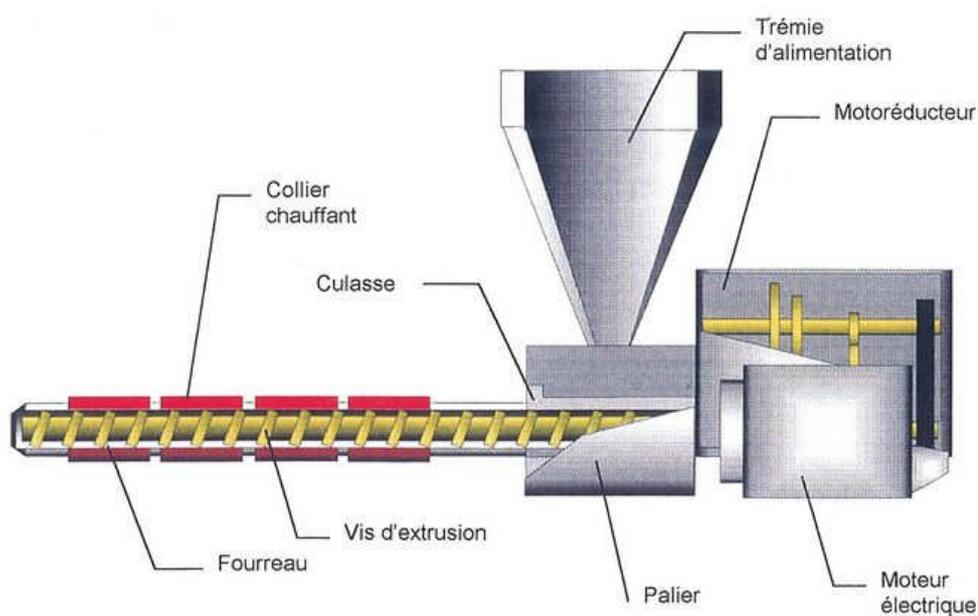


Figure III.1 : Schéma de l'extrudeuse mono vis.

### III. 1.2. Caractéristiques du polyéthylène

Le tableau III.1 nous donne un aperçu des caractéristiques du PE [19].

Propriétés	Unité	Moyenne densité	Basse densité	Haute densité
Poids volumique	Kg/m <sup>3</sup>	930 à 945	915 à 929	946 à 960
Coefficient de poisson		0,40	0,45	0,40
Module en flexion	MPA	600 à 900	300 à 600	600 à 1300
Résistance en traction	MPA	15 à 23	7 à 15	23 à 30
Allongement à la rupture	%	500 à 1000	500 à 1000	500 à 1000
Température de transition vitreuse	°C	-110	-110	-110
Conductivité thermique	W/m°C	0,48	0,48	0,48
Point de fusion	°C	~125	~120	~135
Coefficient de dilatation	10 <sup>-4</sup> K <sup>-1</sup>	2x10 <sup>-4</sup>	2x10 <sup>-4</sup>	2x10 <sup>-4</sup>

### III .2. Réalisation des éprouvettes

Les éprouvettes ont été réalisées au niveau du Hall technologique d'Oued Aissi. Dans un premier temps nous avons découpé des tronçons d'un tube de (30x25x200 mm), à l'aide d'une scie mécanique. Ensuite on a usiné les tronçons avec un tour parallèle jusqu'à obtention des dimensions voulues des éprouvettes.

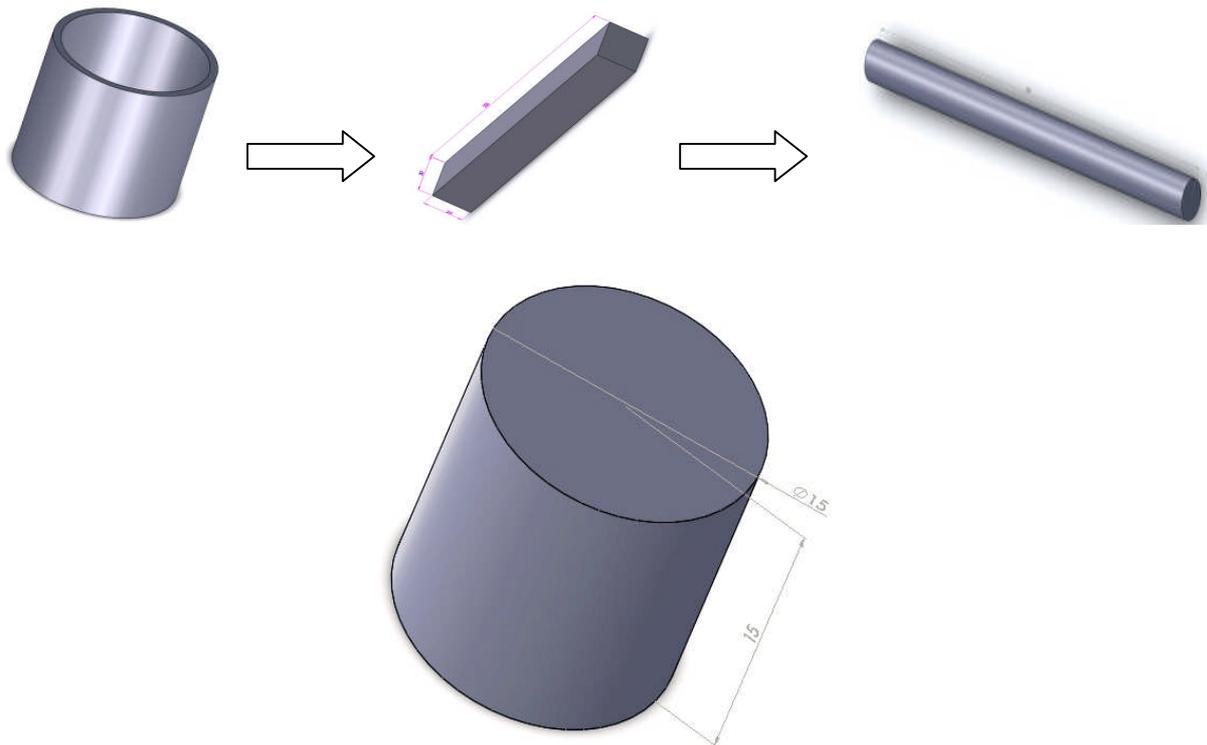


Figure III.2 : Epreuve de compression.

### III. 3. Vieillessement thermique

Pour réaliser un vieillissement thermique, nous avons utilisé une étuve de type MEMMERT. L'étuve est une enceinte chauffante fonctionnant, dans la majorité des cas sous atmosphère contrôlée et permettant d'effectuer des traitements thermiques à température régulée. La température maximum est de l'ordre de 500°C. Les étuves sont généralement équipées de chauffage électrique. Elles sont pourvues de systèmes 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 de  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$
- 2) Le maintien des différents échantillons pendant de différentes durées (48h, 96h, 144h) à  $90^{\circ}\text{C}$
- 3) Le maintien des différents échantillons pendant 72h à différentes températures ( $40^{\circ}\text{C}$ ,  $80^{\circ}\text{C}$ ,  $90^{\circ}\text{C}$ ,  $120^{\circ}\text{C}$ )
- 4) Un refroidissement à l'air.

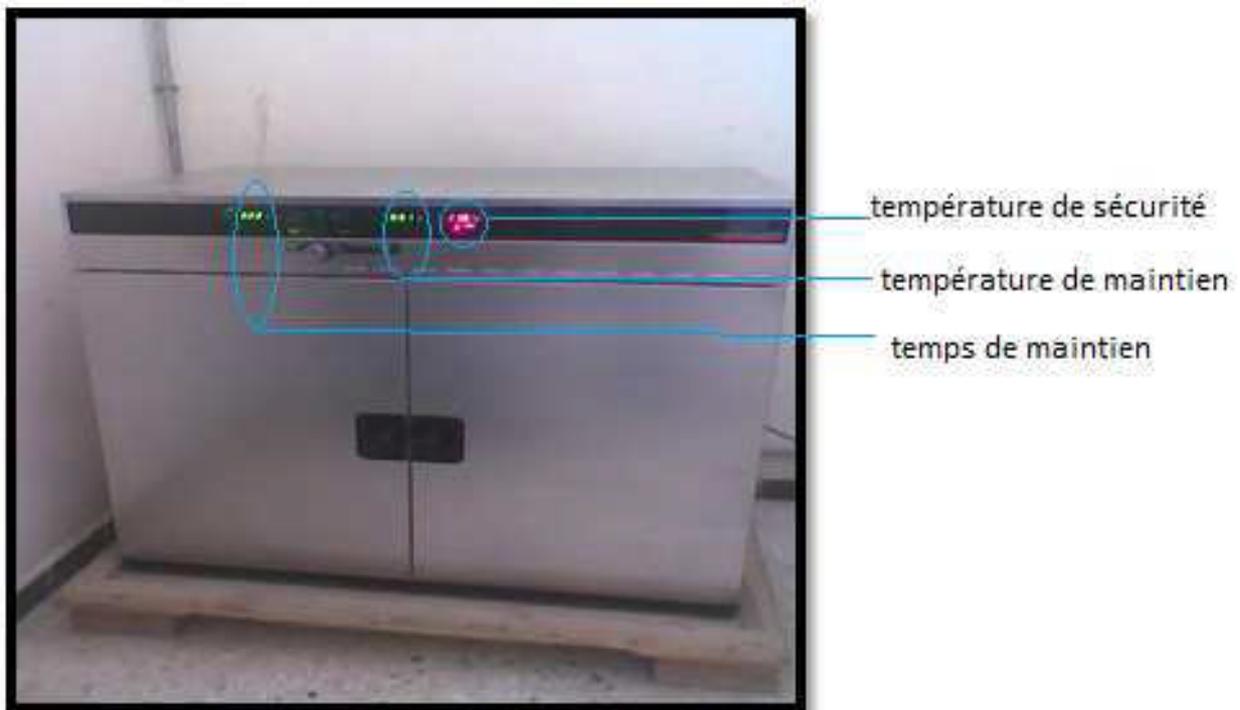


Figure .III.3 : Etuve de type Memmert.

## III. 4. Essai de compression

### III. 4.1. Principe

L'essai consiste à soumettre une éprouvette de forme cylindrique, disposée verticalement, à deux forces axiales opposées en la plaçant entre les plateaux d'une presse. Afin de réussir l'essai de compression il faut prendre en considération le rapport largeur/diamètre de l'éprouvette, parce que y'a risque d'apparition d'une instabilité élastique, flambage, si l'éprouvette est trop haute par rapport à son diamètre.

### III .4.2. La machine de compression

La machine de compression utilisée pour nos essais est de type (IBERTEST). Cette machine est constituée essentiellement d'une traverse inférieure fixe sur laquelle se repose un dynamomètre servant à mesurer la force appliquée à l'éprouvette et d'une traverse supérieure mobile, entraînée par deux vis sans fin mise en rotation par un moteur électrique situé dans le compartiment inférieur de la machine. Sur chacune des traverses se trouvent deux plateaux permettant de comprimer l'éprouvette. On commande la machine automatiquement par un microordinateur.



Figure III.4 : Machine de compression.

### III. 4.3. Objectif de l'essai

Nous allons solliciter les différentes éprouvettes en compression uniaxiale, dans le but de caractériser le comportement mécanique du PEHD, pour différents temps de maintien (48h, 96h, 144h) à 90°C et pour différentes températures (40°C, 80°C, 90°C, 120°C) pendant 72h. Afin de voir les changements morphologiques qui peuvent avoir lieu pendant la déformation.

### III. 4.4. Déroulement de l'essai

Cet essai est réalisé au sein du laboratoire de département d Génie Mécanique dans des conditions ambiantes et isothermes, sur des éprouvettes cylindriques, qu'on avait réalisé au HALL d'Oued Aissi. Avant de déposer les éprouvettes sur le plateau de la machine, on applique une couche de graisse pour éviter le glissement des éprouvettes sur le plateau de la machine et assurer une bonne adhérence. Après avoir mis en place l'éprouvette et fixé la vitesse d'essai à 2mm/min, on lance l'essai. On suit la compression de l'éprouvette jusqu'au durcissement. Les résultats sont directement obtenus par chaîne d'acquisition et enregistrés sur le microordinateur lié à la machine.

A partir du déplacement de la traversé, on calcule la déformation ( $\epsilon$ ) et à partir de la force, on calcule la contrainte ( $\sigma$ ).

## III.5. Techniques de caractérisation

### III.5.1. Diffractométrie de rayons X

La technique de diffraction des rayons X aux grands angles est utilisée pour caractériser la structure du polymère à l'échelle de son réseau cristallin. Le dispositif utilisé assure l'émission d'un faisceau monochromatique de la raie K- $\alpha$  du cuivre ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ).

Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes ; ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence ; ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh.

La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angströms), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir

un flux important de photons X, ou au contraire très faible ; ces variations selon les directions forment le phénomène de **diffraction X**.

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg :  $2d \sin \theta = n \cdot \lambda$

Avec:

- $d$  = distance interréticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ;
- $\theta$  = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;
- $n$  = ordre de réflexion (nombre entier) ;
- $\lambda$  = longueur d'onde des rayons X.

Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller  $\{h, k, l\}$ , on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices.

En effet, dans le but de déterminer l'influence du vieillissement thermique sur le taux de cristallinité de notre polymère, nous avons analysé trois échantillons (non vieilli, vieilli 48h, vieilli 144h), à l'aide d'un diffractomètre de type PanAlytical X'Pert Pro MPD, (fig.III.5) doté d'un goniomètre  $\theta/\theta$ , (la configuration  $\theta-\theta$  est illustrée par le schéma de la figure III.6), et d'une anode Cu  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ .

L'analyse a été faite avec un intervalle de balayage allant de  $1.5000^\circ$  jusqu'à  $79.9928^\circ$ , en utilisant un pas de  $0.0167^\circ/\text{s}$ .

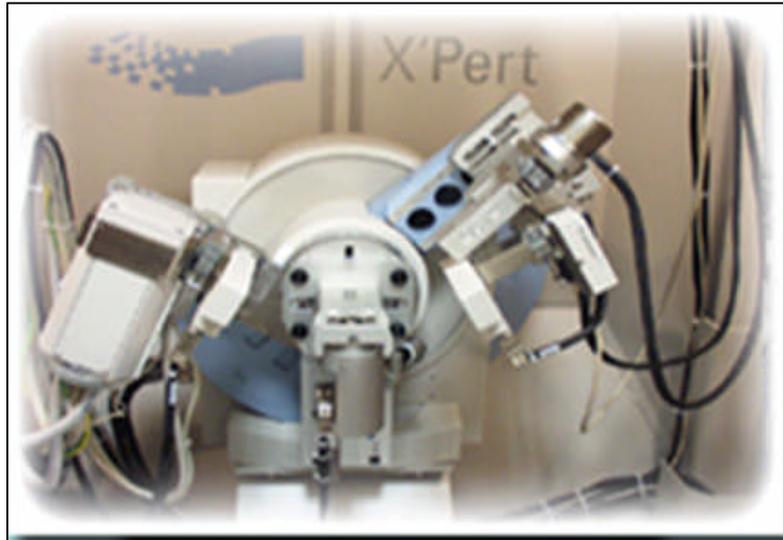
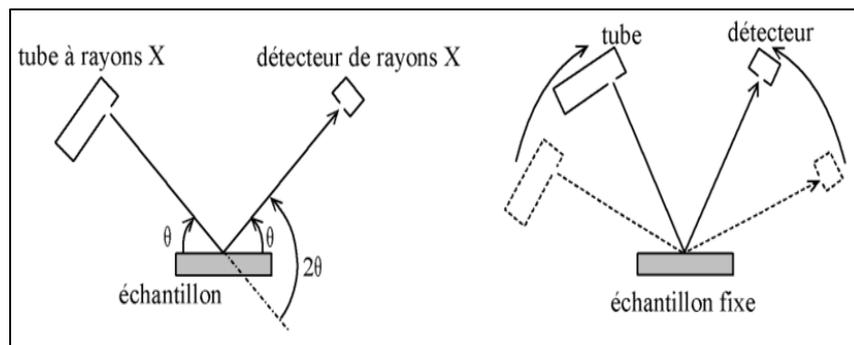


Figure. III.5 : diffractomètre de type PanAlytical X'Pert Pro MPD

Figure. III.6 : la configuration  $\theta$ - $\theta$ .

Pour estimer la variation du taux de cristallinité des échantillons vieilliss et celui n'ayant pas subi de traitement, nous avons eu recours au calcul de la largeur intégrale, et de la largeur à mi-hauteur, dont la diminution de leur valeur signifie une augmentation du taux de cristallinité. La largeur intégrale est le rapport de la surface du pic d'intensité maximale sur sa hauteur.

Pour le calcul de la surface des pics, de la largeur à mi-hauteur nous avons utilisé le logiciel X'Pert HighScore.

### III.5.2. Calorimétrie différentielle (DSC)

L'analyse calorimétrique différentielle permet de caractériser les changements de phase en mesurant le flux thermique échangé par un échantillon soumis à une rampe de température.

Le flux thermique (exprimé en W/g) est parfois converti en chaleur spécifique ( $C_p$ , qui s'exprime en J/ (g\*K)) en divisant par la vitesse de chauffe. Les thermogrammes de DSC (flux thermique ou  $C_p$  en fonction de la température) présentent un pic endothermique lors de la fusion des cristallites contenues dans le polymère, ce qui permet d'obtenir une estimation du taux de cristallinité.

Un analyseur calorimétrique différentiel Pyris de Perkin Elmer, étalonné a été utilisé. Une vitesse de chauffe de 10°C/min a été imposée. La masse de polymère (4 à 6 mg) a été déterminée à l'aide d'une balance de précision. On a essayé au maximum d'avoir une surface spécifique équivalente d'un échantillon à un autre pour maintenir un coefficient de transfert thermique constant.

Pour cela, les échantillons massifs ont été découpés en fins copeaux pour augmenter leur surface spécifique et se rapprocher de celle d'une poudre. Il s'avère en effet qu'à masse identique, un échantillon avec une faible surface spécifique pourra, par effet d'inertie, voir le maximum de son pic de fusion décalé de 1 à 2°C vers les hautes températures [36]. Le début du pic de fusion (pris par convention comme l'intersection de la tangente au point d'inflexion du pic et de la ligne de base), qui s'avère moins sensible aux variations de masse et de coefficient de transfert thermique, a aussi été utilisé. Le taux de cristallinité massique du polymère  $X_c$  est généralement obtenu de la façon suivante :

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0}$$

$\Delta H_f$  est l'enthalpie correspondant à l'aire sous le pic de fusion, mesurée entre une température  $T1$  prise avant le début de la fusion et une température  $T2$  prise après le pic de fusion (figure III.7) et  $\Delta H_f^0$  est l'enthalpie de fusion d'un cristal parfait de taille infinie.

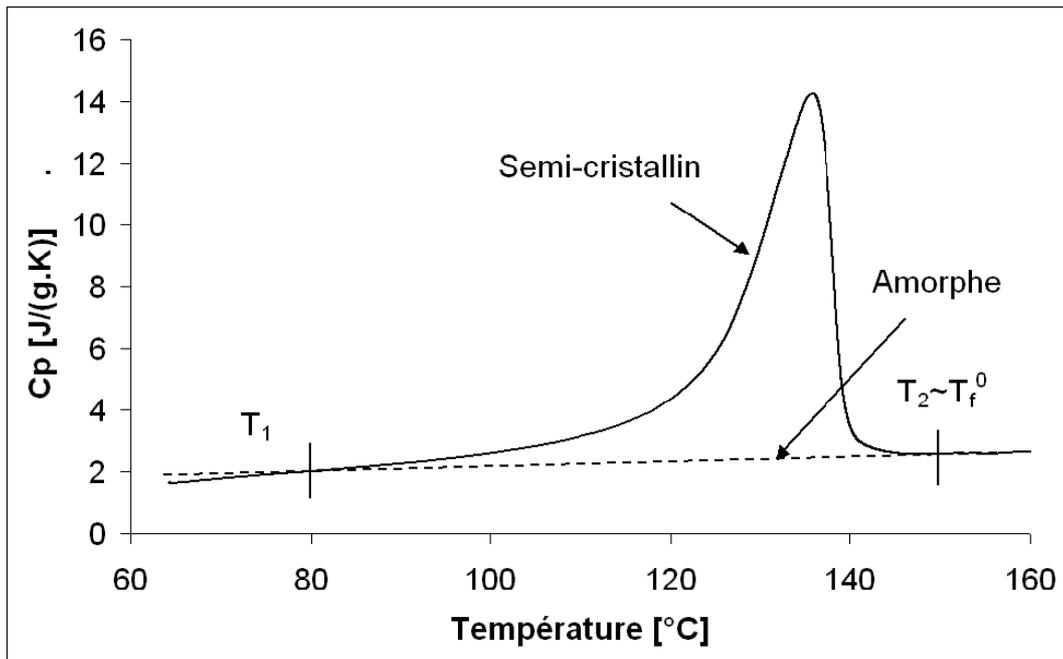


Figure.III.7 : Exemple de thermogramme DSC. La courbe en traits pointillés est le prolongement de la courbe du semi-cristallin après la fusion et correspond à la chaleur spécifique de l'amorphe.  $\Delta H_f$  est l'aire située entre les deux courbes.

## III.6. Résultats expérimentaux

### III.6.1. Résultats des essais de compression

- Les courbes contrainte déformation associées aux différents temps de maintien sont données dans les figures ci-dessous. On remarque que les quatre courbes comportent trois zones : La première zone (zone viscoélastique) s'étend jusqu'au maximum de la contrainte élastique, la seconde zone (zone viscoplastique) correspond à l'adoucissement intrinsèque et la dernière zone de consolidation appelée durcissement.

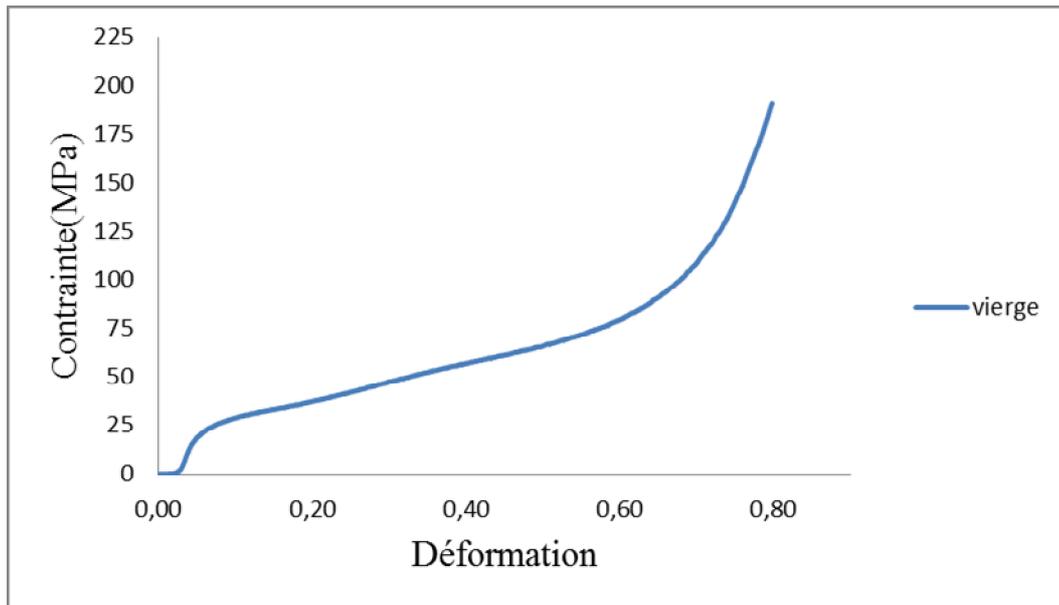


Figure. III.8 : Evolution de la contrainte en fonction de la déformation pour l'éprouvette vierge.

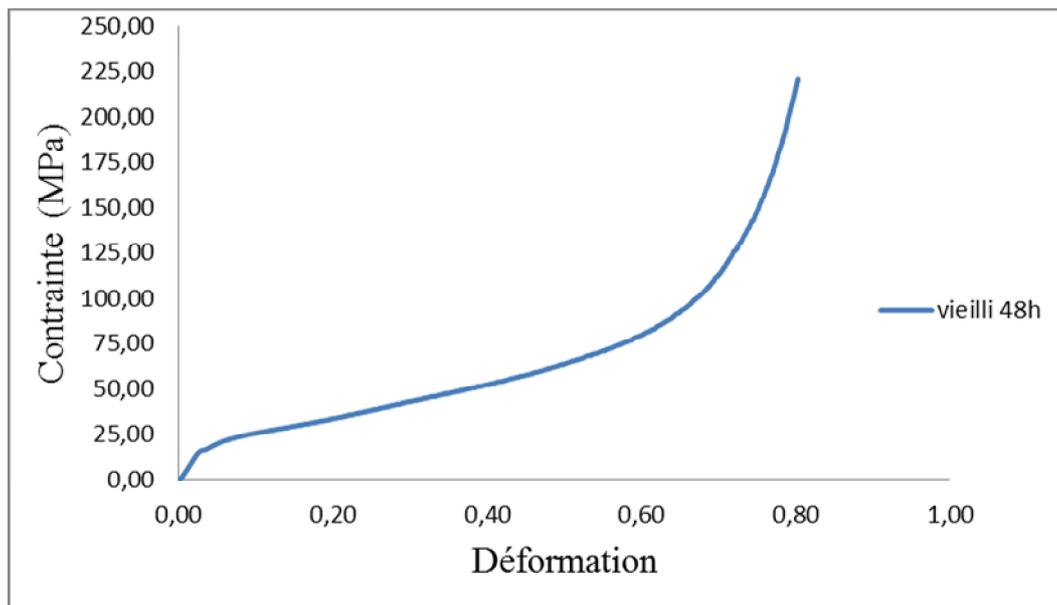


Figure. III.9 : Evolution de la contrainte en fonction de la déformation pour l'éprouvette vieillie 48h.

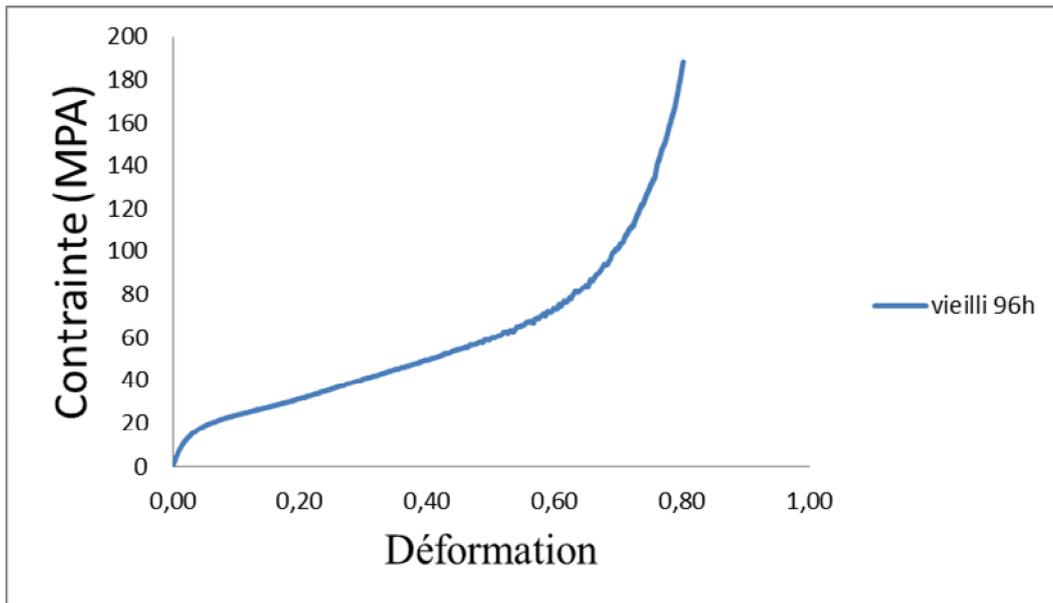


Figure. III.10 : Evolution de la contrainte en fonction de la déformation pour l'éprouvette vieillie 96h.

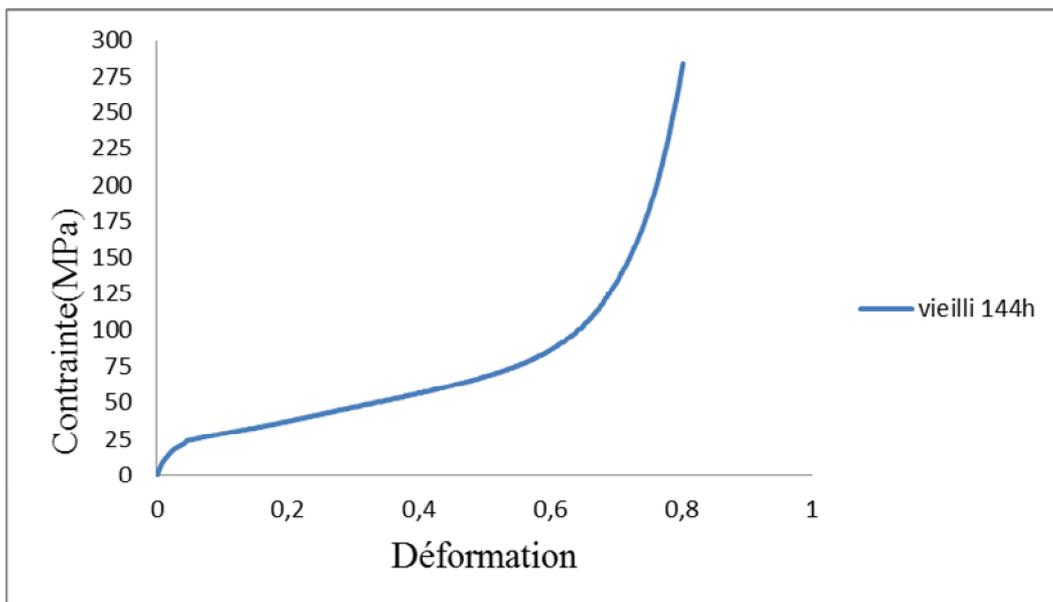


Figure. III.11 : Evolution de la contrainte en fonction de la déformation pour l'éprouvette vieillie 144h.

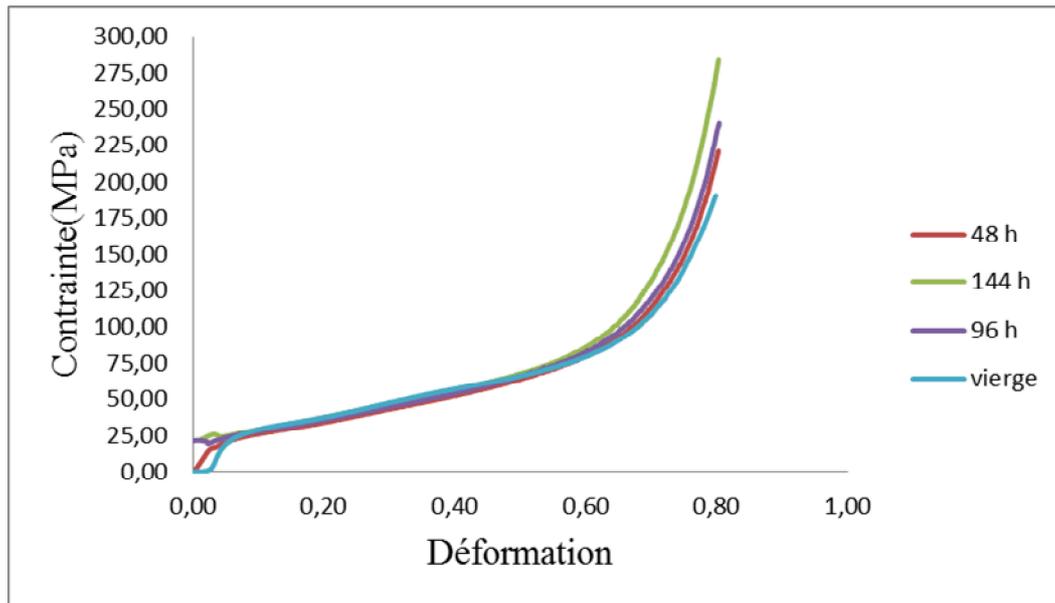


Figure.III.12 : Comparaison des courbes, (éprouvettes : vierge, V48h, V96h, V144h).

Tableau III.2 : Caractéristique mécaniques des échantillons (Vierge, V48h, V96h, V144h).

Caractéristiques mécaniques Echantillons	$\sigma_e$ (MPa)	E (MPa)	$\sigma_r$ (MPa)
	vierge	15	375
Vieilli 48 h	16	533,33	200
Vieilli 96 h	22,5	562,5	235
Vieilli 144 h	25	625	284

- La figure.III.13 représente l'évolution de la limite élastique ( $\sigma_e$ ) en fonction de la durée du vieillissement, nous avons constaté que la contrainte augmente avec l'augmentation de la durée du vieillissement.

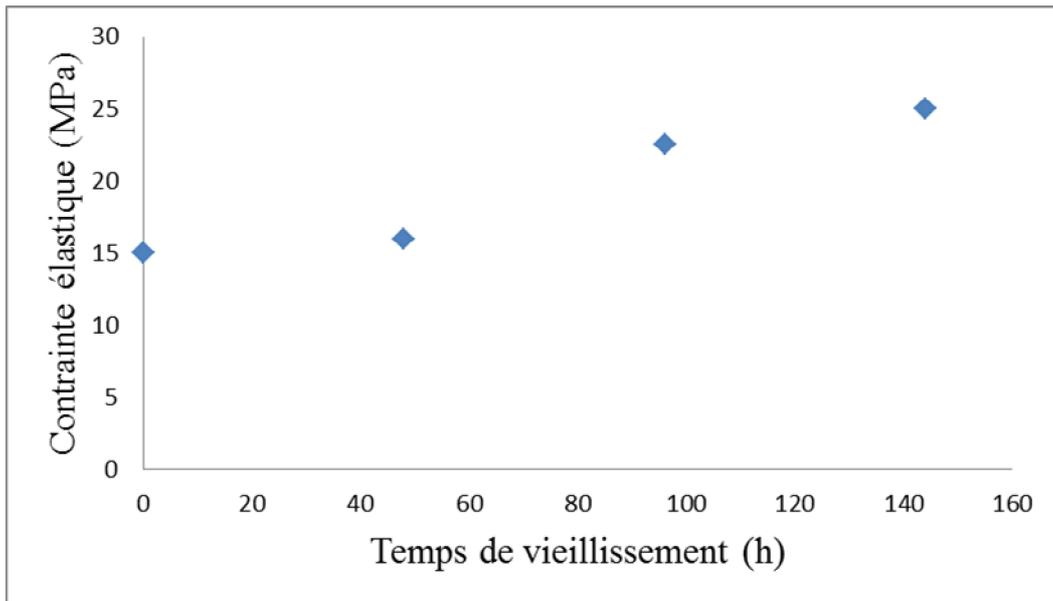


Figure.III.13 : Evolution de la contrainte élastique ( $\sigma_e$ ) en fonction de la durée du vieillissement.

- La figure III.14 représente l'évolution du module de Young (module d'élasticité) en fonction de la durée du vieillissement, nous avons remarque que celui-ci croit avec l'augmentation de la durée du vieillissement thermique pour enregistrer une valeur de 625 MPa à 144h du vieillissement. Ce qui est de meme pour l'évolution de la contrainte à la rupture (figure III.15), on constate aussi une augmentation en fonction de la durée du vieillissement.

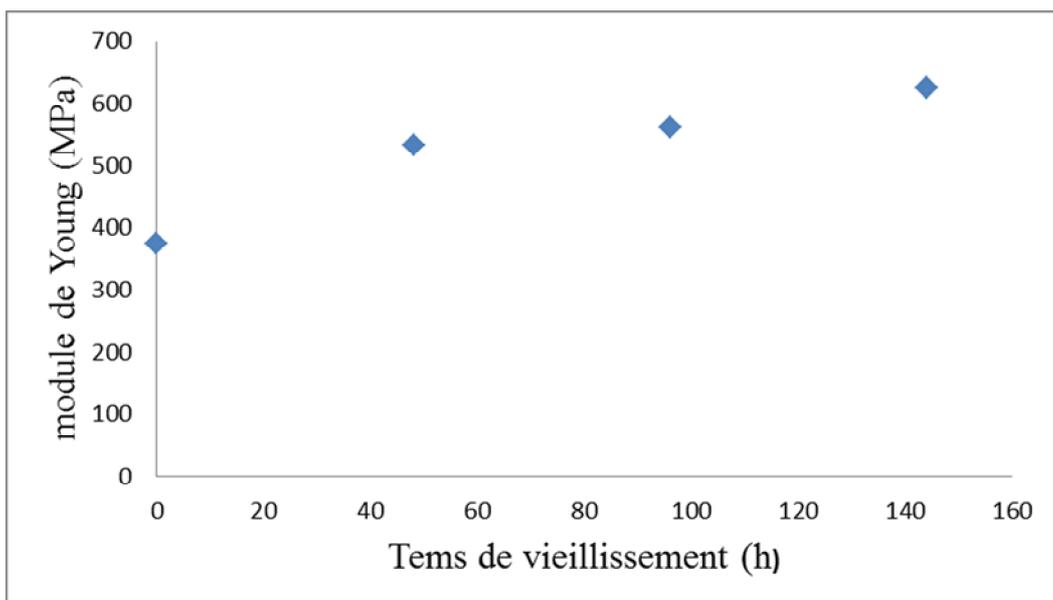


Figure.III.14 : Evolution du module de Young en fonction de la durée du vieillissement.

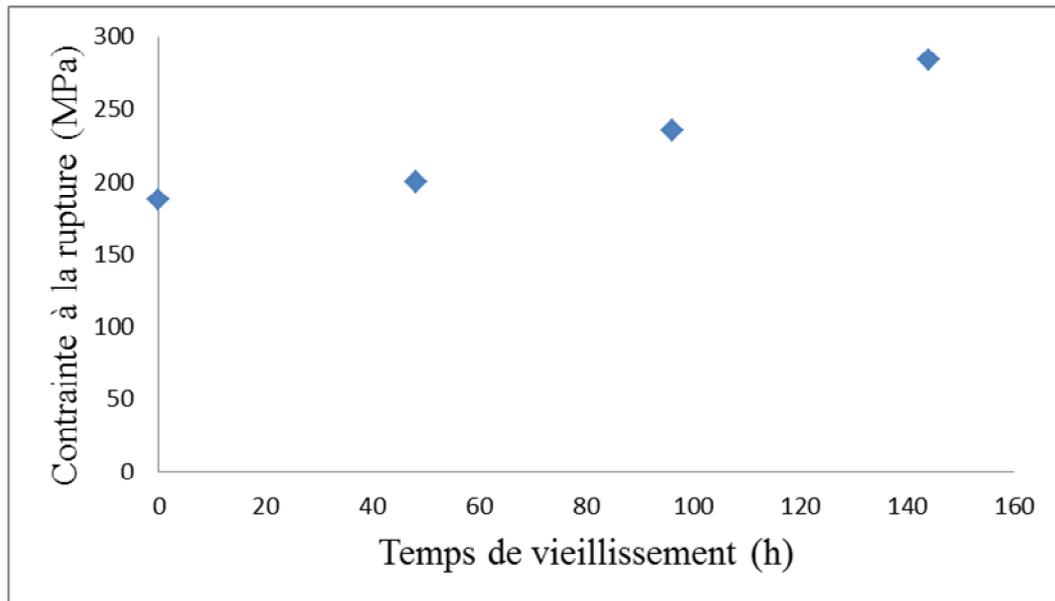


Figure.III.15 : Evolution de la contrainte de rupture ( $\sigma_r$ ) en fonction de la durée de vieillissement.

### III.6.2. Résultats de la diffractométrie de rayons X

Les Résultats de diffraction des rayons X obtenus pour les trois échantillons (NV, V48h, V144h) sont regroupés sur les figures (III.16, III.17, III.18). Nous constatons la présence de deux pics caractéristiques de la quantité de matière diffractante de PEHD avec des angles de diffraction similaire et des intensités différentes.

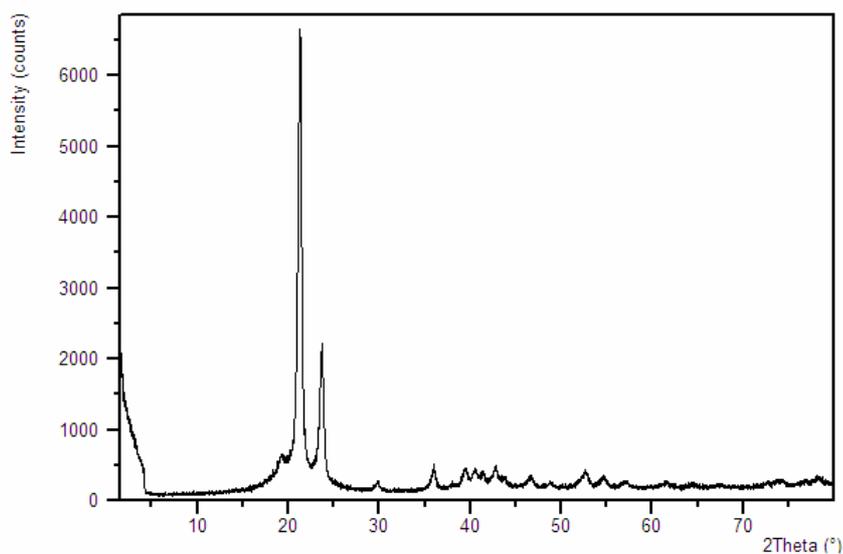


Figure.III.16 : Diffractogramme de l'échantillon non vieilli.

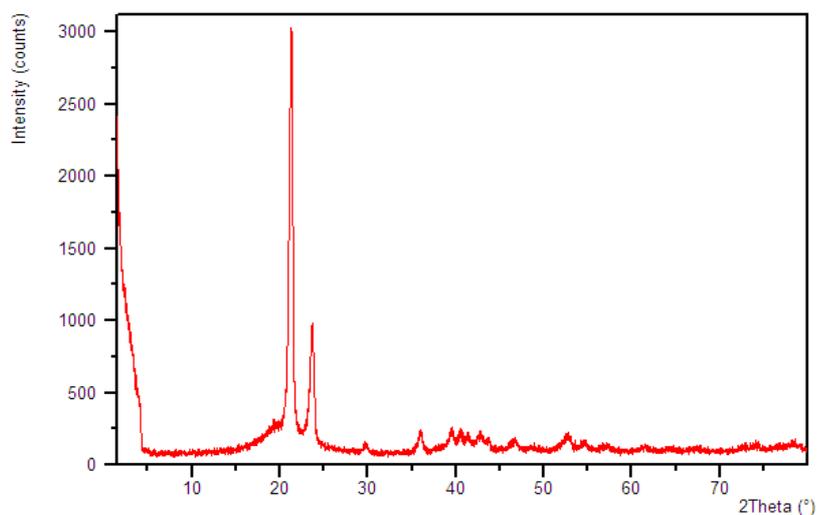


Figure.III.17 : Diffractogramme de l'échantillon vieilli 48h.

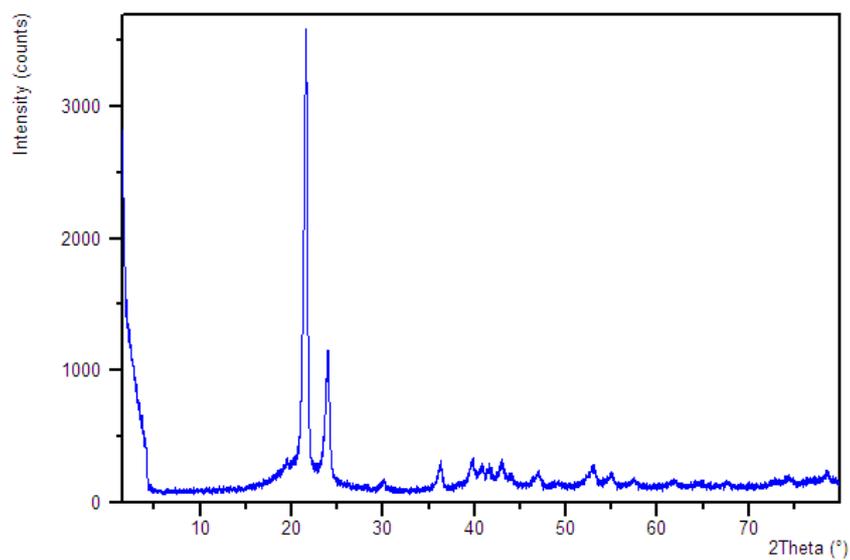


Figure. III.18 : Diffractogramme de l'échantillon vieilli 144h.

Les résultats de calcul de la largeur intégrale ainsi que la largeur à mi-hauteur sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau III.3 : Evolution de la largeur intégrale et de la largeur à mi-hauteur.

Echantillons	Largeur intégrale	Largeur à mi-hauteur
Non vieilli	0.1980	0.2007
Vieilli à 48h	0.0660	0.0669
Vieilli à 144h	0.1815	0.1840

D'après le tableau (III.3) nous constatons une diminution des intensités des pics à mi-hauteur pour les deux échantillons vieillis par rapport à l'échantillon de référence (non vieillis) ce qui confirme une augmentation du taux de cristallinité du PEHD.

Cela dit, que le vieillissement thermique a produit une post-cristallisation de notre matériau.

### III.6.3. Analyse microstructurale par DSC

Les quatre matériaux étudiés ont été caractérisés par analyse calorimétrique différentielle (DSC), au refroidissement, entre  $-55^{\circ}\text{C}$  et  $160^{\circ}\text{C}$ , à  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Nous remarquons une augmentation du taux de cristallinité en fonction du temps de maintien (tableau III.4).

Tableau III.4 : Température de fusion et taux de cristallinité pour les différents échantillons obtenus par la DSC.

Eprouvettes	Vierge	Vieillie 48 h	Vieillie 96 h	Vieillie 144 h
$\Delta H$ (j/g)	131,6013	182,3488	200,1116	173,2895
Pic de fusion	128,69 °C	130,15 °C	130,96 °C	130,75 °C
Taux de cristallinité	45,37 %	62,87%	69,04 %	61,75

- Les courbes contrainte déformation associées aux différentes températures sont données dans les figures ci-dessous :

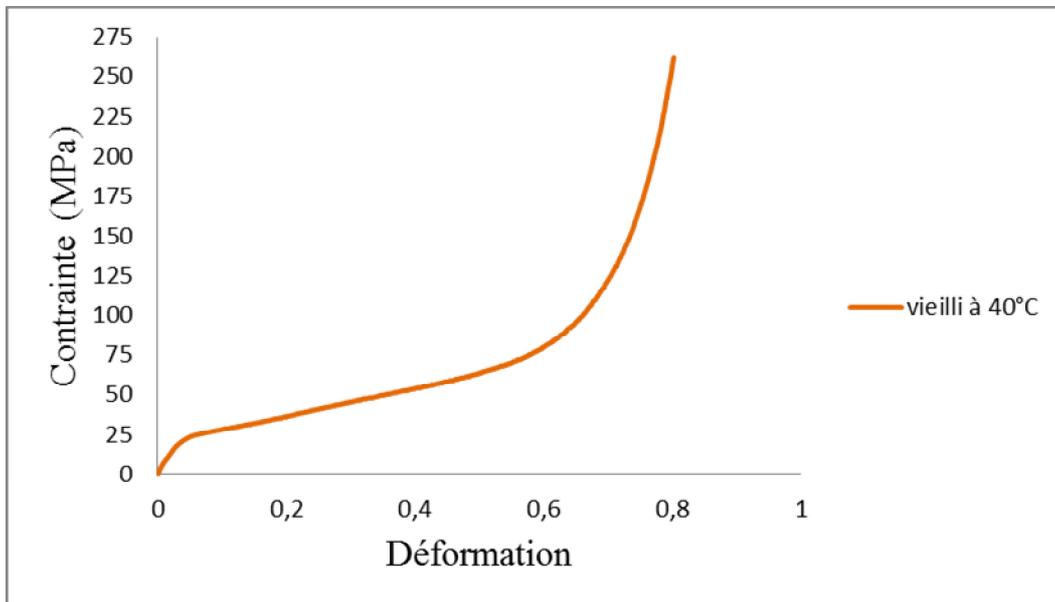


Figure. III.19 : Evolution de la contrainte en fonction de la déformation pour l'éprouvette vieillie à 40°C.

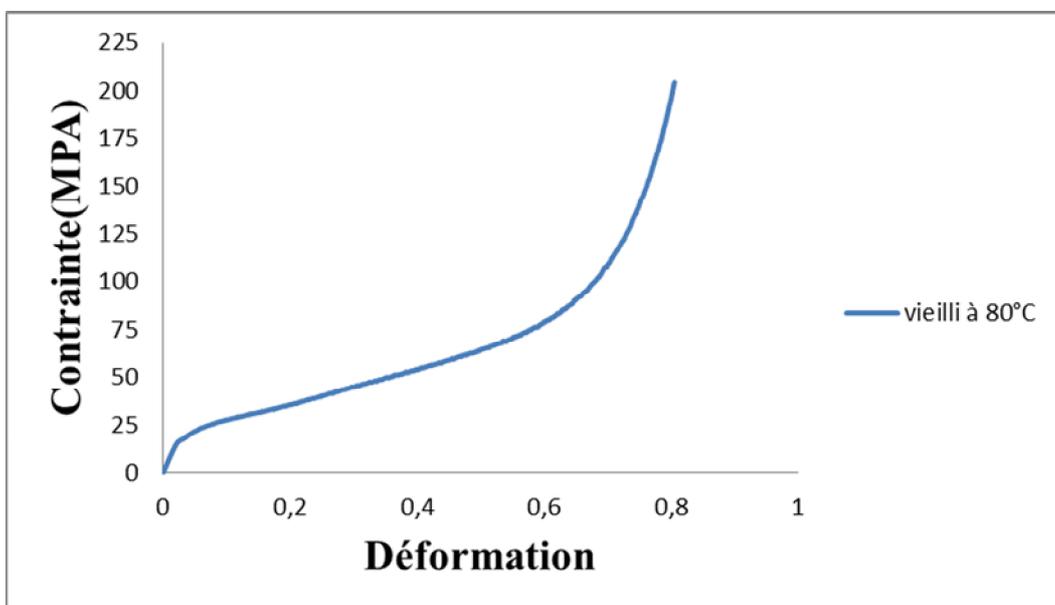


Figure. III.20 : Evolution de la contrainte en fonction de la déformation pour l'éprouvette vieillie à 80°C.

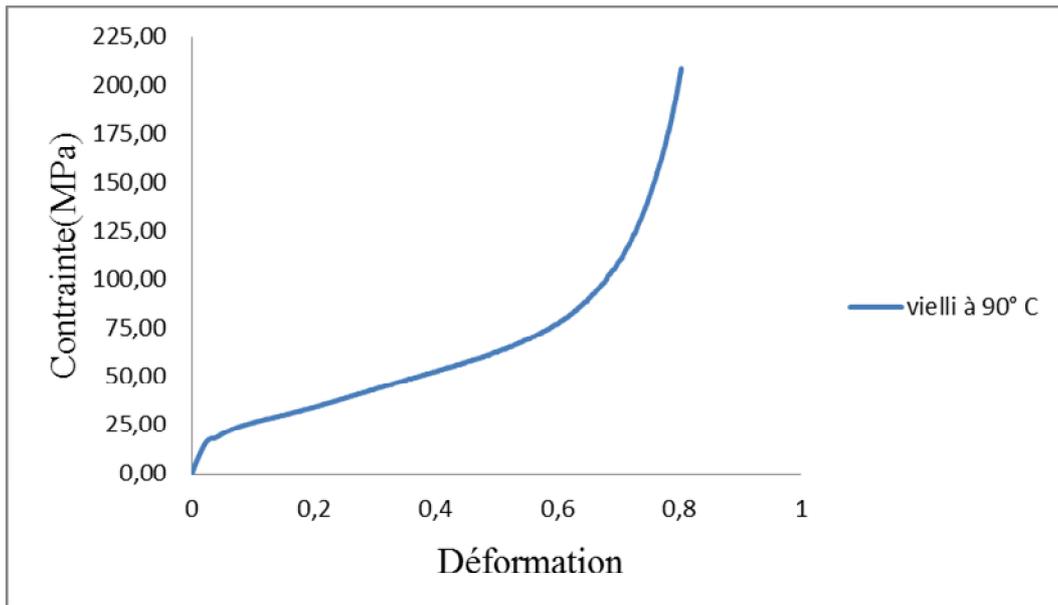


Figure. III.21 : Evolution de la contrainte en fonction de la déformation pour l'éprouvette vieillie à 90°C.

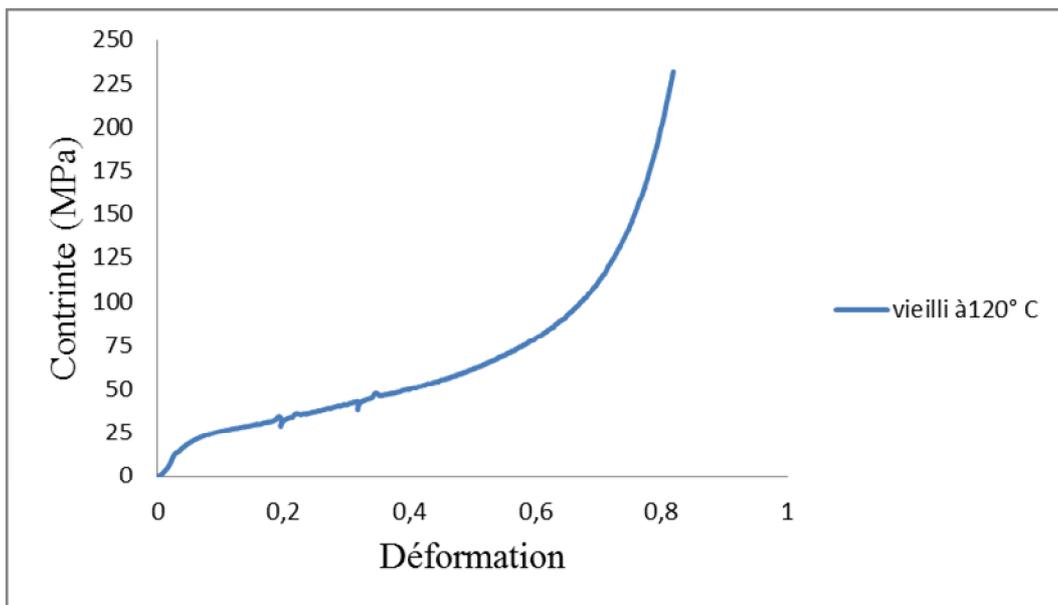


Figure. III.22 : Evolution de la contrainte en fonction de la déformation pour l'éprouvette vieillie à 120°C.

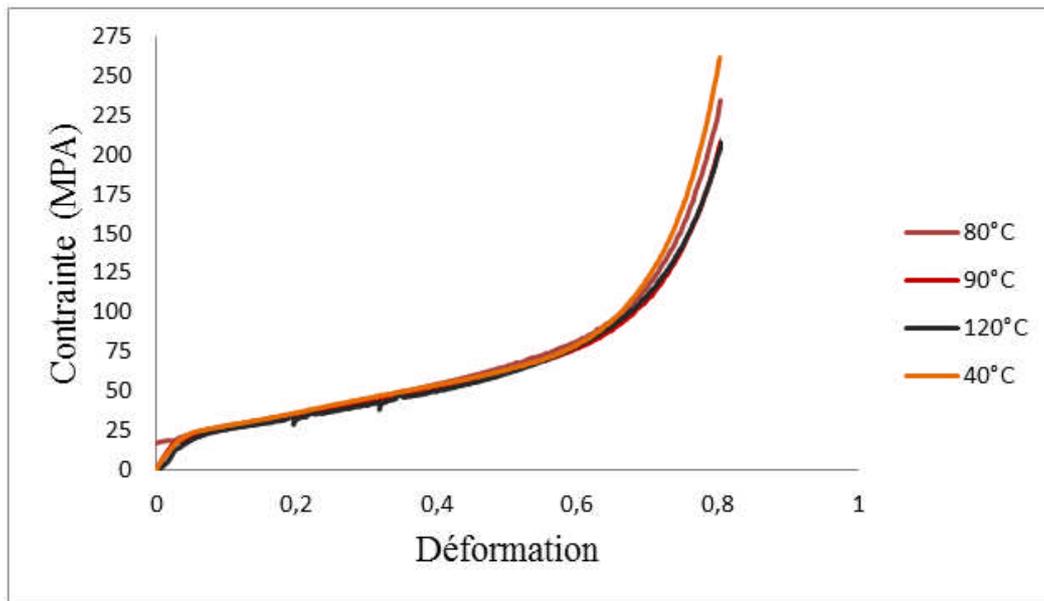


Figure.III.23 : comparaison des courbes, (échantillons : V à 80°C, V à 90°C, V à 120°C).

Tableau III.5 : Caractéristiques mécaniques des échantillons (V à 40°C, V à 80°C, V à 90°C, V à 120°C).

Caractéristiques mécaniques / Echantillons	$\sigma_e$ (MPa)	E (MPa)	$\sigma_r$ (MPa)
Vieilli à 40° C	20	666,66	265
Vieilli à 80° C	20,45	511,25	232
Vieilli à 90° C	20,38	509,5	208
Vieilli à 120°C	22,72	454,4	202

D'après le tableau III.5, nous avons constaté une augmentation de la contrainte élastique ( $\sigma_e$ ) et de la contrainte à la rupture ( $\sigma_r$ ) et une diminution du module de Young (E) qui est dû à une perturbation au niveau des chaînes macromoléculaires.

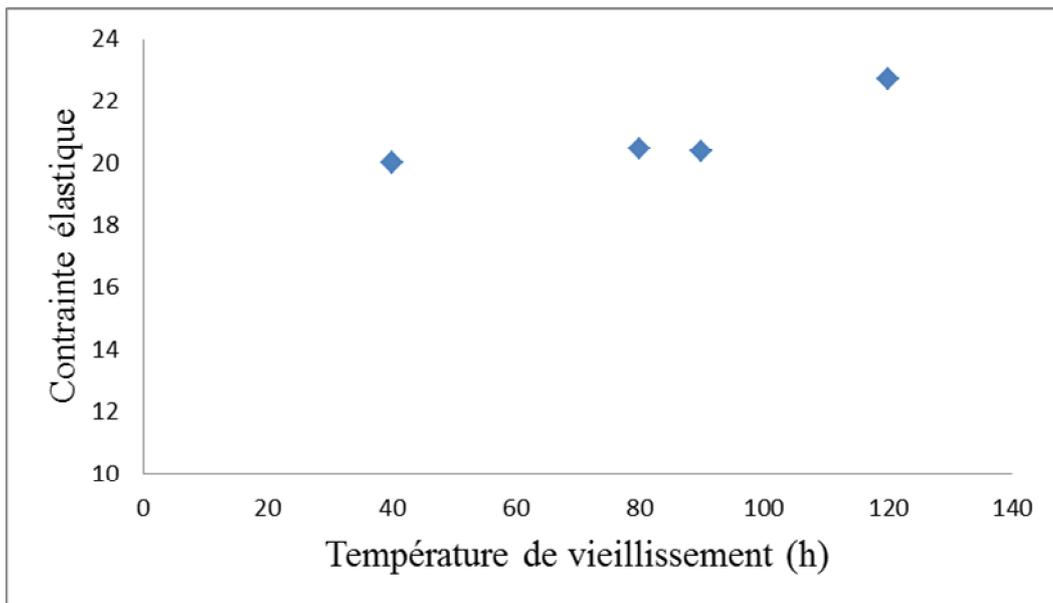


Figure.III.24 : Evolution de la contrainte élastique ( $\sigma_e$ ) en fonction de la température de vieillissement.

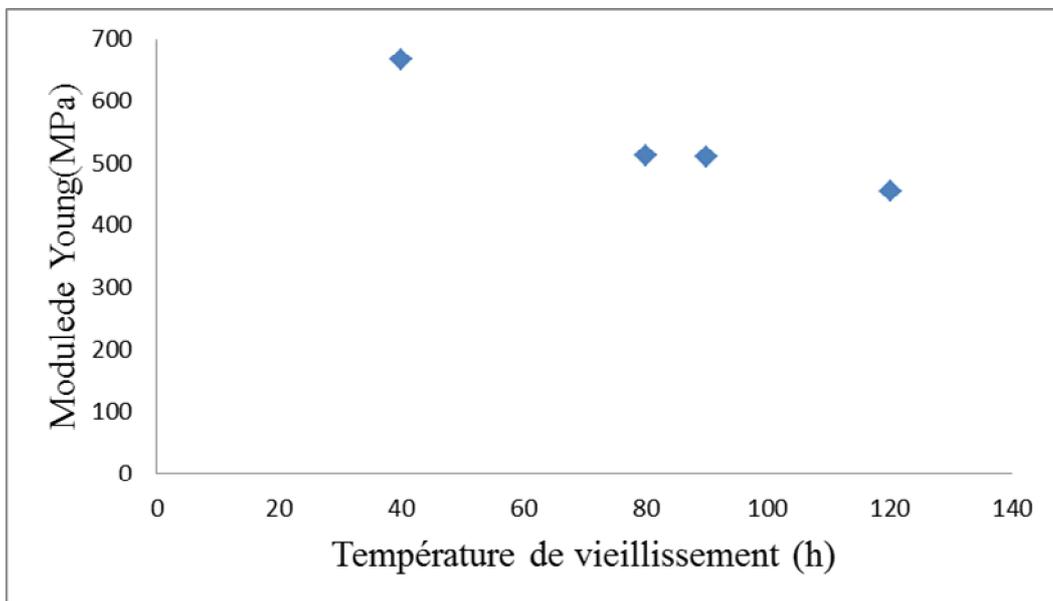


Figure.III.25 : Evolution du module de Young en fonction de la température du vieillissement.

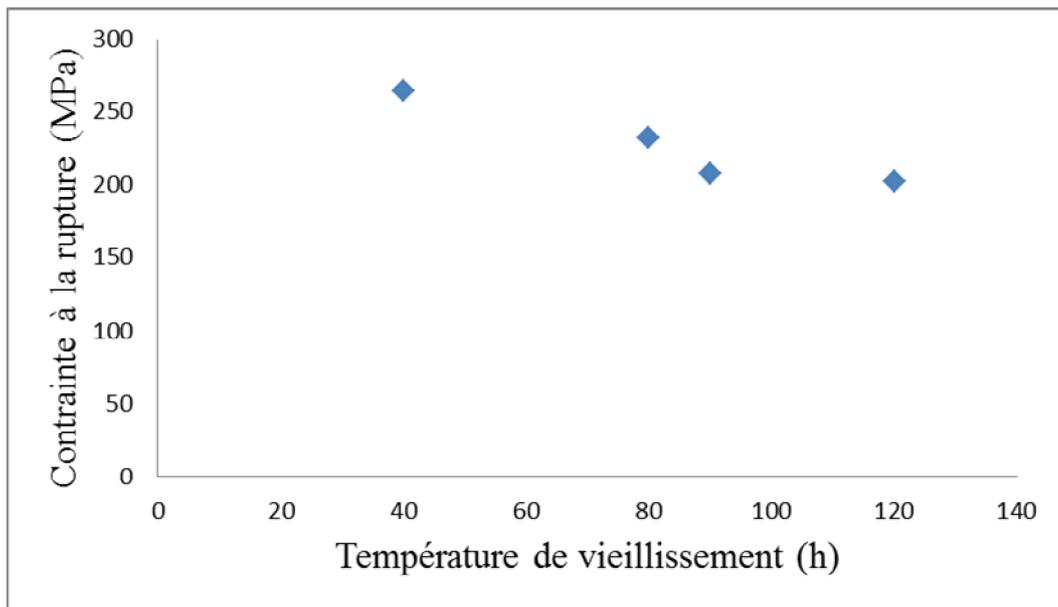


Figure.III.26 : Evolution de la contrainte à la rupture ( $\sigma_r$ ) en fonction de la température du vieillissement.

# Conclusion générale

## Conclusion Générale

L'objectif de l'étude que nous venons de présenter a été de proposer une caractérisation mécanique et physico-chimique complète de Polyéthylène à Haute Densité destinés au transport d'eau potable en Algérie à l'état vierge et après un vieillissement thermique accéléré dans une étuve.

Notre étude bibliographique a été consacrée aux aspects microstructuraux et comportement des différentes phases ; conduisant notamment à l'amorçage et au développement des microcavités.

Nous avons également discuté de la contribution qualitative à la déformation totale des mécanismes prédominants (élasticité, formation de crazes et réorientation des chaînes moléculaires dans la phase amorphe), tout en évoquant rapidement la possibilité d'un détricotage de la phase cristalline.

Les différents mécanismes responsables de la dégradation des polymères en générale et les semi cristallins en particulier ont été étudiés. On distingue deux types de processus qui sont fortement liés: physique et chimique. La dégradation des polymères (amorphe et semi-cristallins) peut être induite par irradiation UV, température, attaques physico-chimiques (l'eau, l'oxygène, etc.) et effort mécanique. Parfois la pollution environnementale affecte la vie des polymères et ce dû aux réactions chimiques possibles.

Pour mettre en évidence l'effet de la température sur le comportement mécanique du PEHD, des essais de compression ont été réalisés. En effet, le module de Young augmente avec l'augmentation de la durée du vieillissement thermique ( $T=90^{\circ}\text{C}$ ) et diminue avec l'augmentation de la température (pendant 72h). Tandis que la limite élastique et la contrainte à la rupture augmente avec l'augmentation de la température et de la durée du vieillissement thermique.

Afin de vérifier nos résultats (augmentation du taux de cristallinité après un vieillissement thermique), des analyses par diffraction des rayons X sur ces échantillons ont été faites, nous avons constaté la présence de deux pics caractéristiques de la quantité de matière diffractante du PEHD avec des angles de diffraction similaire et des intensités différentes. Après le calcul de la largeur intégrale ainsi que la largeur à mi-hauteur, nous

constatons une diminution des intensités des pics à mi-hauteur pour les deux échantillons vieillis par rapport à l'échantillon de référence (non vieillis) ce qui confirme une augmentation du taux de cristallinité du PEHD.

Les éprouvettes vierges et vieilles ont été caractérisées et comparés par DSC. Le matériau vierge présente une température de transition vitreuse de  $-110,107\text{ }^{\circ}\text{C}$  et de  $109,166\text{ }^{\circ}\text{C}$  pour le matériau vieillis, ce qui confirme l'augmentation de taux de cristallinité.

# Références bibliographiques

## Références bibliographiques

- [1] : **Argon AS, Cohen RE.** *Polymer* 2003; 44(19):6013-32.
- [2] : **G'Sell C, Hiver JM, Dahoun A.** *Int J Solids Struct* 2002; 39(13):3857-72.
- [3] : **E.J. Kramer.** *Microscopic and molecular fundamentals of crazing.* In: Kausch, H.H.(Ed.), *crazing in polymers. Advances in polymers science, Vol. 52/53.* Springer – Verlag, Berlin, 1983, 1-56
- [4] : **C. G'sell, J.M. Hiver, A. Dahoun, A. Souahi.** *Video- Controlled tensile testing of polymers and metals beyond the necking point.* *J. Mater. Sci.*, 27, 1992, 5031-5039.
- [5] : **C. Cunat.** *Approche statistique des propriétés thermodynamiques des états liquides et vitreux- Relaxation des associations chimiques,* Thèse, Nancy 1, France, 1985 ;
- [6] : **C. Cunat.** *Thermodynamic treatment of relaxation in frozen- in systems – Universality of the fluctuation distribution law for relaxation time,* *Z. Phys. Chem. Neue Folge.* 157, 1988, 419-423.
- [7] : **C. Cunat.** *A thermodynamic theory of relaxation based on a distribution of non linear processes,* *J. Non Crystalline Solids* 131/133, 1991, 196/199.
- [8] : **C. Cunat.** *The DNLr approach and relaxation phenomena: part I-Historical account and DNLr formalism.* *Mech. Of Time Depend. Mater.*, 5,2001,39-65.
- [9] : **Michel. Fontanille, Yves Gnanou.** *Structure moléculaire et morphologie des Polymères.* *Technique de l'ingénieur A3042.*
- [10] : **L. Douminge.** *Etude du comportement du PEHD sous irradiation ultraviolette ou Sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence.* *Université La Rochelle, 2010.*
- [11] : **R. Aireby.** *Caractérisation mécanique et modélisation thermodynamique du comportement anisotrope du polyéthylène à haute densité. Intégration des effets d'endommagement.* *INPL, 2007.*
- [12] : **Arnaud. Blaise.** *Caractérisation microstructurale d'un PEHD semi-cristallin déformé, par tomographie X et diffusion de lumière polarisée.* *Thèse de doctorat, Ecole Doctorale EMMA, 2011.*
- [13] : **C. W. BUNN.** *The cristal structur of long-chain normal paraffin hydrocarbons. The "Shape" of the CH<sub>2</sub> group.* *Transaction of the Faraday Society,* 1939.
- [14] : **R. Rinaldi.** *Loi physique de comportement des polymers amorphes et integration dans un code element fini.* *Thèses 2006*
- [15] : **F. Addiego.** *Caractérisation de la variation volumique du polyéthylène au cours de la déformation plastique en traction et en fluage.* *Thèses 2006.*

- [16] : **N. Dupend-Brusselle.** *Comportement viscoélastoplastique d'un polymère semi cristallin, le polypropylène avant la striction.* 2002.
- [17] : **A. Dahoun.** *Comportement plastique et textures de de déformation des polymères semi-cristallins en traction uniaxiale et en cisaillement simple.* Thèse ,INPL, 1992.
- [18] : **S. Hillmansen, S. Hobeika, R. N.Haward, P. S. Leever.** *The effect of Strain rate, Température, and Molecular mass on the tensile deformation of polyethylene.* *Polym. Eng. Sci*, 40, 2000,481-489.
- [19] : **DJ. Tatem, y. Kebir.** *Caractérisation du comportement mécanique du PEHD.* Université Mouloud Maameri. Mémoire 2010.
- [20] : **C. G'ssell, A.Dahoun.** *Evolution of microstructure in semi-crystalline polymers under large plastique deformation.* *Mater. Sci. and Eng*, A175, 1994, 183-199.
- [21] : **A.V.Shyichuk.** *Comparison of UV-degradation depth-profiles in polyethylene, polypropylene and ethylene-propylene copolymer.* *Polymer Degradation and stability.*2005
- [22] : **R.Tidjani, R.Arnaud.** *Foramation of treeing figures during the photo-oxidation of polyolefins.*1999.
- [23] : **F. Coeuille.** *Revêtements polymers de canalization de fluide : caractérisation et evolution de la dhésion en mélieu agressif.* Ecole des Mines de Paris. Thèse 2002.
- [24] : **R.Djeloueh.** *Comportement mécanique résiduel de polymeres après vieillissement chimique en présence de l'acide sulfurique.* Université Boumerdes. Mémoire 2009
- [25] : **Olivier Mario.** *Etude du vieillissement des assemblages structuraux acier/aluminium : Influence de l'environnement sur le dimensionnement.* Thèse de doctorat 2007
- [26] : **F.Bollaert, Q.Lemasçon.** *Analyse de défaillance :pièce plastique, élastomère ou composite.* Centre technique des industries mécaniques.
- [27] : **J.Trategnion.J.Verdu.** *Matère plastique.* Editon n'Nathan.2006
- [28] : **Y.Pilot.***Elaboration d'un modele viscoélastique et son application au comportement d'un polypropylène sous sollisitations mécaniques complexes et physico-chimique.*2004
- [29] : **J.R.White, A.V.Shyishuk.** *Effect of stabilizer on sission and crosslinking rate changes during photo-oxidation of polypropylene.**Polymer Degradation and stability.*2007
- [32] : **N.M.Stark, L.M.Matuana.** *Surface chimestry changes of weatherd HDPE/wood-flour composites studed by XPS and FTIR spectroscopy.**Polymer Degradation and Stability.*2004
- [33] : **Yang.R.IETAL.** *Effects of inorganic fillers on the natural photo-oxidation of hight density polyethylene.* *Polymer Degradation and Stability.*2005
- [34] : **Guadagno.Let, al .***Chimical and morphological modification of irradiated linear low density polyethylene (LLDPE).* *Polymer Degradation and Stability.*2001

- [35] : **Craig.I.H, et al.** *Photo-induced scission and crosslinking in LDPE,LLDPE, and HDPE. Polymer Engineering and science.*2005
- [36] : **Ferrandez.P.** *Adaptation de l'essai bipoinçonnement à l'étude des polymers.Influence des conditions de cristallisation sur le comportement rhéologique et tribologique d'un polyethylene à haute densité. Thèse de Doctorat.*1987