

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
République Algérienne Démocratique et Populaire  
UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU



FACULTE DU GENIE DE LA CONSTRUCTION  
DEPARTEMENT DE GENIE MECANIQUE



## **Mémoire de Fin d'Études**

En vue de l'obtention du diplôme MASTER professionnel  
En Génie Mécanique

**Option : Génie des matériaux**

# **Thème**

**Influence de la dégradation par  
ultra-violet sur le comportement  
mécanique du PEHD**

**Proposé par**

**PR : FARHOUM Rabah**

**Co-promoteur ; M<sup>R</sup> HANNOU Aghilas**

**Présenté par**

**-NAIT SLIMANI DJAFFER**

**-YAKOUBI MOUSSA**

**Promotion 2021-2022**



## **Remerciements**

*Nous remercions, avant tout, le bon DIEU de nous avoir donné la santé, le courage et la volonté pour finir ce travail.*

*Nous exprimons nos profonds remerciements à notre promoteur Mr Farhoum Rabah pour ses orientations et sa disponibilité constante, et avoir fourni la logistique nécessaire.*

*Nous tenons à remercier monsieur hannou aghilas pour ces dévires conseil et son aide précieuse.*

*Nous remercions également tous les enseignants de génie mécanique et surtout les enseignants de l'option GDM.*

*Nous remercions également les membres du jury qui ont accepté d'évaluer notre travail.*

*Nous remercions les entreprise (siscoplaste et pipe teck). Qui nous ont permis l'élaboration des éprouvettes, et la réalisation des essais.*

*Enfin nous tenons à remercier tous nos amis et toutes les personnes qui nous ont apporté leurs aides de près ou de loin pour réaliser ce travail.*

## *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail Aux deux personne les plus chers au monde, ma MÈRE et mon PÈRE, pour leur soutien et compréhension, qu'ils m'ont prodigués durant toutes ces années de labeur, (que DIEU les protège).*

*À mes frères et sœur. Bien aimé.*

*À ma grande famille mes cousins, oncles et tantes.*

*À tous mes amis(es).*

*À tous ceux qui ont collaboré de près ou de loin au bon déroulement de ce travail*

**Liste des figures****Liste des tableaux****Introduction générale ..... 01****Chapitre I Généralités sur les thermoplastiques**

I.1. Introduction.....	03
I.2. Historique .....	03
I.3. Définition .....	03
I.4. Structure et morphologie des semi cristallins .....	04
I.4.1. Structure cristallographique .....	04
I.4.2. Structure lamellaire .....	05
I.4.3. Structure moléculaire .....	06
I.5. Propriété générales des thermoplastiques .....	07
I.5.1. Comportement mécanique .....	07
I.5.1.1. La viscoélasticité .....	08
I.5.1.2. La limite élastique .....	08
I.5.1.3. Déformation plastique.....	09
I.5.2. Comportement thermique .....	11
I.5.2.1. Température de transition vitreuse .....	12
I.5.2.2. Température de fusion et cristallisation.....	14
I.5.2.3. Phénomène de relaxation .....	14
I.5.3. Comportement chimique.....	15
I.5.3.1. Résistance au produit chimique.....	15
I.5.3.2. Perméabilités.....	15
I.6. Mécanisme multi-échelles de déformation des semi-cristallins .....	16
I.5.1 Déformation de la phase cristalline .....	16
I.5.2. Déformation de la phase amorphe .....	17
I.5.3. Déformation des sphérolites .....	18
I.6. Elaboration et application du PEHD.....	20
I.6.1. Définition du PEHD.....	20
I.6.2. Mise en forme et procédé de fabrication .....	20
I.6.2.1. Procédé d'injection par moulage .....	20
I.6.2.2. Procédé d'injection par soufflage .....	21
I.6.2.3. Procédé d'extrusion .....	22

I.6.2.4. Le calandrage .....	23
I.6.2.5. Le thermoformage .....	24
I.6.3. Domaine d’application du PEHD .....	25
I.7. CONCLUSION .....	25

**Chapitre II Dégradation et vieillissement des thermoplastiques**

II.1. Introduction .....	26
II.2. Définition .....	26
II.3. Types de vieillissement .....	26
II.3.1 : vieillissement naturel .....	26
II.3.2. Vieillissement artificiel .....	27
II.4. Vieillissement physique .....	28
II.4.1. Vieillissements physiques interne .....	28
II.4.2 Vieillissement physique externe .....	29
II.4.2.1. Absorption du solvant .....	29
II.4.2.2. La plastification.....	30
II.4.2.3. Le gonflement .....	30
II.5. Vieillissement chimique.....	31
II.5. 1. Le vieillissement thermochimique .....	31
II.5. 2. Le vieillissement photochimique .....	31
II.5. 3. Le vieillissement hydrolytique.....	32
II.6. Processus de la photo-oxydation.....	33
II.6.1. Principe fondamental. ....	33
II.6.2. Mécanisme de la photo-oxydation. ....	34
II.7. Dégradation par rayon ultra-violet.....	35
II.7.1. Lampe UV.....	36
II.8 Conclusion .....	38

**Chapitre III. Technique expérimentale**

III.1. Introduction .....	39
III.2. Matériau d’étude.....	39
III.3. Elaboration des éprouvettes .....	40
III.3.1. Processus de fabrication des éprouvettes.....	42
III.4. Techniques expérimental .....	44

III.4.1. Vieillessement UV .....	44
III.4.2. Enceinte ventilée.....	44
III.4.3. Conditions de vieillissement.....	45
III.5. Techniques de Caractérisation. ....	46
III.5.1. Essai de traction.....	46
III.5.1.1. Machine de traction. ....	47
III.5.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	49
III.5.2.1. Principe de l'IRTF .....	49
III.5.2.2. Conditions d'analyse .....	50
IV. Conclusion.....	51

### **Chapitre IV. Résultats et discussions**

IV.1. Introduction .....	52
IV.2. Jaunissement du PEHD .....	52
IV.3 traction monotone .....	53
IV.4. Etude paramétrique .....	56
IV.4.1. Evolutions de la contrainte maximale a différents temps de maintien.....	57
IV.4.2. Influence de la déformation à la rupture à différents temps de maintien.....	57
IV.4.3. Évolution de module de Young à différents temps de maintien .....	58
IV.4.4. Évolution de la limite élastique à différents temps de maintien .....	58
IV.5. Conclusion .....	59
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>60</b>
<b>Références bibliographiques</b>	

<b>Figure I.1.</b> Structure des semi cristallins .....	05
<b>Figure I.2</b> Schéma de l'organisation des lamelles cristallines formées par le repliement de chaînes macromoléculaire. ....	05
<b>Figure I.3:</b> Structure macromoléculaire du polyéthylène linéaire (PE-HD). a) Schéma de la structure d'une chaîne et disposition spatiale des atomes, b) modèle d'un segment macromoléculaire .....	06
<b>Figure. I.4 :</b> arrangement des chaines a ; micelles frangée, b et c ; repliements successifs serré, désordonné .....	06
<b>Figure. I.5 :</b> (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 .....	07
<b>Figure I.6</b> comportement viscoélastique .....	08
<b>Figure I.7 :</b> Comportement typique des polymères .....	09
<b>Figure I.8 :</b> Courbe contrainte-déformation nominale d'un polymère semi-cristallin (PE) uniaxiale .....	10
<b>Figure I. a9 :</b> Variation du module de Young d'un polymère en fonction de la température. ....	12
<b>Figure I.10 :</b> variation du volume spécifique en fonction de la température pour des polymères amorphes, semi cristallin et cristallin. ....	12
<b>Figure I.11 :</b> Glissement parallèles et perpendiculaire aux chaines macromoléculaires des lamelles cristallines. ....	17
<b>Figure I.12 :</b> Mécanismes de déformation interlamellaire, a) état non déformé, b) séparation interlamellaire et c) glissement interlamellaire .....	18
<b>Figure I.13 :</b> lamelle cristallines torsadé a) état non déformé. b) glissement interlamellaire en A et cisaillement interlamellaire en B. ....	18
<b>Figure I.14 :</b> Déformation des régions a) équatoriales, b) et c) diagonales et d) polaires des sphérolites .....	19
<b>Figure I.15 :</b> Schéma d'une presse a injection par moulage.....	21
<b>Figure I. 16 :</b> Schéma d'une injection soufflage. ....	21
<b>Figure I.17 :</b> représentation Schématique du procédé d'extrusion.....	22
<b>Figure I.18 :</b> Schématisation d'une chaîne de calandrage.....	23
<b>Figure I.19 :</b> Schéma de procédé par thermoformage.....	24

<b>Figure II.1</b> : Illustration par DSC du phénomène de relaxation interne .....	29
<b>Figure. II.2.</b> : Représentation schématique du phénomène de vieillissement physique externe .....	29
<b>Figure. II.3</b> : Schématisation de la pénétration d'un solvant dans un polymère. ....	30
<b>Figure. II.4</b> Processus de coupure de chaînes macromoléculaire.....	32
<b>Figure. II.5</b> : Promotion d'une molécule à l'état excité par l'absorption d'un photon .....	33
<b>Figure II.6</b> : Principe général du phénomène de luminescence .....	36
<b>Figure II.7</b> : Courbe de vieillissement échelle semi-logarithmique.....	37
<b>Figure III.1</b> : Polyéthylène a l'état granuleux .....	39
<b>Figure III.2</b> : Machine d'injection et moule d'éprouvette .....	41
<b>Figure III.3</b> : Éprouvette obtenu après injection.....	41
<b>Figure III.4</b> : Schématisation d'une presse a injection .....	43
<b>Figure III.5</b> : Différentes phases du cycle d'injection .....	43
<b>Figure III.6</b> : schéma de l'enceinte UV ventilé .....	45
<b>Figure III.7</b> : Dimension des éprouvettes .....	46
<b>Figure III.8</b> : Machine de traction.....	47
<b>Figure III.9</b> : Courbe de traction .....	48
<b>Figure II.10</b> : Schéma du principe de la spectroscopie infrarouge.....	50
<b>FIGURE III.11</b> : Spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier.....	50
<b>Figure. IV.1</b> : Jaunissement du matériau en fonction du temps de vieillissement. ....	52
<b>Figure IV.2</b> : Evolution contrainte-déformation pour éprouvette vierge .....	53
<b>Figure IV.3</b> : Evolution contrainte-déformation pour éprouvette vieillis 72 h. ....	54
<b>Figure IV.4</b> : Evolution contrainte-déformation pour éprouvette vieillis 144 h. ....	54
<b>Figure IV.5</b> : Evolution contrainte-déformation pour éprouvette vieillis 216 h .....	55
<b>Figure IV.6</b> : Evolution contrainte-déformation pour éprouvette vieillis 264 h.....	55
<b>Figure IV.7</b> : Superposition des courbes vierge et vieillis .....	56
<b>Figure. IV.8</b> : Contrainte max en fonction du temps de vieillissement .....	57
<b>Figure. IV.9</b> : déformation à la rupture en fonction du temps de vieillissement .....	57
<b>Figure. IV.10</b> : Module de Young en fonction du temps de vieillissement .....	58
<b>Figure. IV.11</b> : Limite élastique en fonction du temps de vieillissement. ....	58

<b>Tableau I.1</b> Propriété mécaniques et thermique du PE .....	11
<b>Tableau I.2</b> Différents éléments de procédé d'extrusion .....	22
<b>Tableau II.1</b> : Conditions normalisées de tests de vieillissement artificiel.....	37
<b>Tableau III.1.</b> Propriétés de PEHD .....	40
<b>Tableau III.2.</b> Paramètres de presse à injection. ....	42

Les matériaux plastiques jouent un rôle très important dans notre vie quotidienne, leurs applications sont de plus en plus vastes. La demande mondiale de ces matières augmente d'une année à autre. Même les premiers hommes les ont utilisées comme des plastiques naturelles comme : la cellulose, le poil, le caoutchouc naturel, les résines végétales et la corne.

Du fait de leurs bonnes propriétés mécaniques spécifiques et de leur commodité de mise en œuvre, l'application des matériaux polymériques industriels a considérablement augmenté, et ce grâce à leur facilité de mise en œuvre, à leur faible coût de production et leur faible densité, les matériaux polymères présentent l'avantage d'être légers, facilement usinables mais surtout d'avoir des propriétés chimiques et physiques et en particulier mécaniques intéressantes.

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.

Les études du mécanisme de vieillissement sont en général effectuées au moyen des essais accélérés en simplifiant la complexité de la contrainte climatique. Donc, ce travail repose sur la validation d'essais de vieillissement accéléré corrélés à l'exposition naturelle et sur la validation des techniques de caractérisation du vieillissement.

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

Ce travail se compose de quatre parties :

La première partie, a été consacrée à une étude bibliographique, les généralités sur les polymères ainsi que leur comportement et propriété mécanique particulièrement le PEHD

Pour la deuxième partie, nous avons présenté les différents types de vieillissement, qui influence sur les caractéristiques du notre matériau d'étude, dont les rayonnement UV.

La troisième partie on a abordé les techniques expérimentales, en commençant par la présentation du matériau d'étude et processus d'élaboration des éprouvettes, ainsi que les essais effectuer.

En fin nous avons discuté les résultats des essais, et terminer par une perspective.

## I.1. Introduction

Les polymères appelés communément « matière plastiques », sont indissociables de notre environnement et de notre vie pratique. Aujourd'hui les polymères naturels qui comprennent des matériaux tels que le bois, le caoutchouc, la laine, le coton, la soie, le cuir et le papier ont été complétés par des centaines de polymères synthétiques communément connus sous le nom de plastique.

Cette matière synthétique est dérivée des polymères organiques, et se sont considérablement diversifiés, bien que l'industrie de transformation des polymères ne mobilise que quelques pourcents de la production pétrolière et gazière. Des statistiques récentes montrent que plus de 90% des systèmes de distribution des gaz nouvellement installés sont faits en polyéthylène (PE) en raison de son coût relativement faible, de sa facilité d'installation et de sa durabilité, sachant que 40% approximativement de PE produit dans le monde était de polyéthylène haute densité (PEHD).

## I.2. Historique

Les plastiques sont nés en 1868 avec l'invention du celluloïd, puis, malgré quelques découvertes importantes comme la bakélite, ils ont végété une soixantaine d'années jusqu'à ce que les chercheurs disposent de bases physico-chimiques suffisantes pour se lancer dans toutes les voies possibles de la polymérisation. [1]

Ce n'est que dans les années 1920 que la notion de macromolécule a commencé à être largement acceptée par la communauté scientifique. Herman Staudinger, professeur de chimie à l'École polytechnique fédérale de Zurich a démontré que les matières polymères comme la cellulose, la soie et le caoutchouc étaient formées de longues chaînes moléculaires, qualifiées de macromolécules. Cette idée a ouvert la voie à une recherche plus systématique, tant chimique que physique, sur la synthèse, la structure et le comportement des polymères solides. [2]

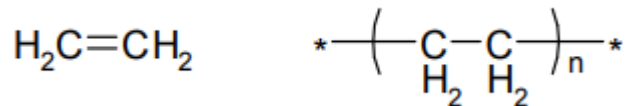
## I.3. Définition

Dans un sens général, on dit qu'une matière est « plastique » lorsqu'elle peut se déformer sous l'action d'une force sans perdre sa cohésion, mais dans le langage usuel, le terme « plastique » désigne communément une famille, toujours plus nombreuse, contenant une matière de base qui est susceptible d'être moulée ou qui a été moulée. [3]

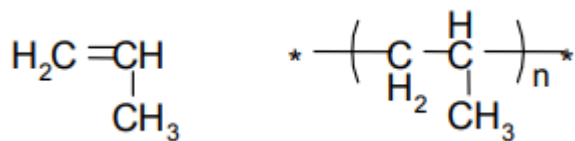
Les thermoplastiques Très nombreux, ils sont les plus utilisés. Ils se ramollissent à la chaleur, Ils peuvent en théorie être refondus et remis en œuvre un grand nombre de fois (thermo plasticité), Par chauffage successifs toute en conservons ces propriétés. Le polyéthylène, polypropylènes, polystyrène et le polychlorure de vinyle sont de loin les plus utilisé dans les applications de matière plastique car ils sont moins fragiles plus facile à fabriquer et permettent des formes plus complexe que les thermodurcissables.

#### ❖ Exemples des thermoplastiques usuels

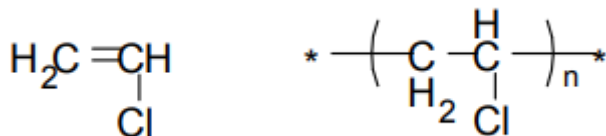
- Le polyéthylène PE



- Le polypropylène PP



- Le polychlorure de vinyle PVC



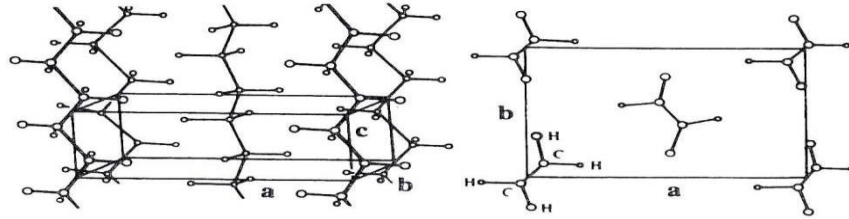
### I.4. Structure et morphologie des semi cristallins

Le polyéthylène haute densité, PEHD, polymère semi cristallin, et souvent considéré comme un matériau modèle pour l'étude du comportement mécanique vu sa structure amorphe et cristalline au même temps. La maîtrise de ce comportement nécessite la connaissance des paramètres structuraux ainsi que sa morphologie a plusieurs échelles macroscopiques. [4]

#### I.4.1. Structure cristallographique

Sous certaines conditions (refroidissement lent et régularité structurale par exemple), le refroidissement d'un polymère semi-cristallin à partir de l'état liquide provoque une cristallisation de ses chaînes macromoléculaires. Celles-ci s'arrangent parallèlement entre elles pour former une structure stable. La structure la plus stable du PE correspond à une maille cristalline de type orthorhombique, dont les paramètres de maille ( $a = 0,740 \text{ nm}$ ,  $b =$

0,493 nm et  $c = 0,253$  nm) ont été mesurés par BUNN en 1939. Dans certaines conditions, d'autres structures cristallines peuvent se former, comme par exemple la maille monoclinique ou la maille hexagonale, (La figure.1) représente la structure des semi cristallins. [5]

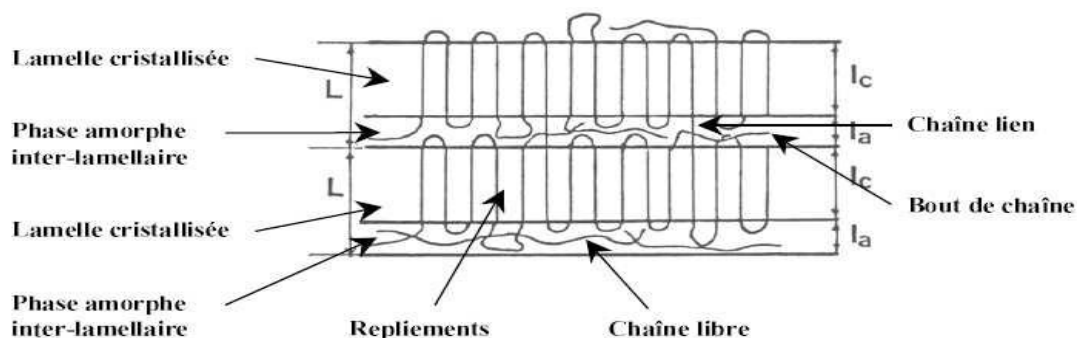


**Figure I.1.** Structure des semi cristallins

### I.3.2. Structure lamellaire.

Lors de la cristallisation, les chaînes macromoléculaires s'organisent selon un processus de repliement multiple d'une même chaîne en segments de longueurs égales pour former des lamelles cristallines. L'épaisseur et la régularité de ces lamelles dépendent des conditions de cristallisation mais aussi de la rigidité de la chaîne, des ramifications et des défauts d'enchevêtrement [6]. Les lamelles sont reliées entre elles par des morceaux de chaînes macromoléculaires appartenant à d'autres lamelles : ces pontages sont appelés chaînes liens. Le pontage peut être aussi assuré par le réseau d'enchevêtrements repoussé dans la phase amorphe lors de la cristallisation.

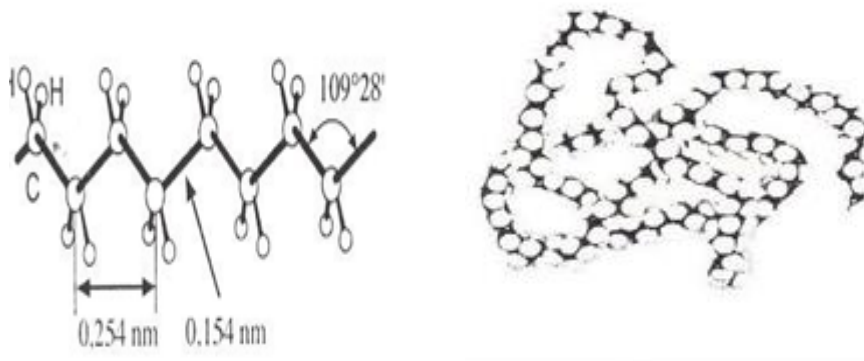
En effet, les lamelles sont séparées par une phase amorphe inter-lamellaire composée de chaînes liens, de chaînes libres, de bouts de chaînes et de tout ce qui n'a pas pu se cristalliser (additifs, impuretés...etc.). (La figure I.2) Représente un schéma détaillé de l'arrangement lamellaire. [7]



**Figure I.2** Schéma de l'organisation des lamelles cristallines formées par le repliement de chaînes macromoléculaires.

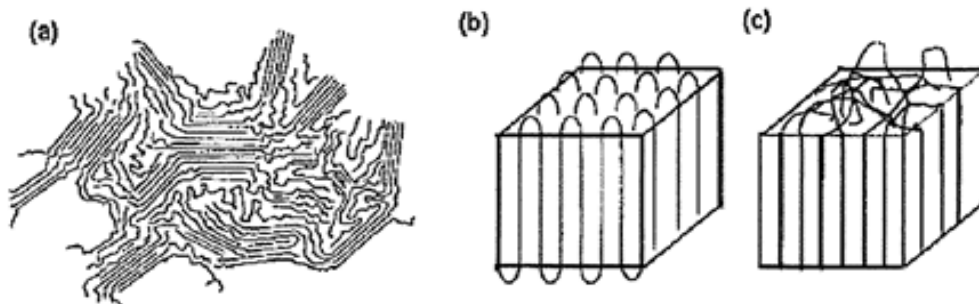
### I.3.3. Structure moléculaire ;

Les matières thermoplastiques sont constituées de macromolécules linéaires ou ramifiées, liées entre elles physiquement. Ces matières sont solides et se ramollissent jusqu'à un état plastique dans lequel elles se laissent comparativement facilement déformer. Des macromolécules linéaires régulièrement réparties le long du squelette peuvent s'empiler de façon ordonnée et parallèlement les unes aux autres pour former des cristallites. [8]



**Figure I.3:** Structure macromoléculaire du polyéthylène linéaire (PE-HD). a) Schéma de la structure d'une chaîne et disposition spatiale des atomes, b) modèle d'un segment macromoléculaire.

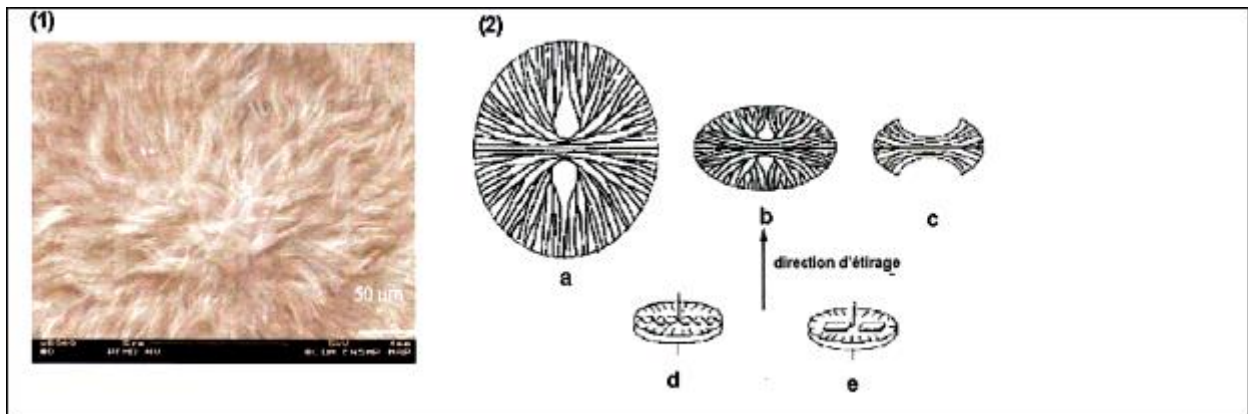
On peut distinguer deux configurations extrêmes de repliements des chaînes macromoléculaires ; le repliement serré (figure I.3) et de repliement désordonné (figure I.4) dans ce dernier cas, une même chaîne peut participer à la fois à la phase amorphe et à la phase cristalline. [9]



**Figure. I.4** arrangement des chaînes a ; micelles frangée, b et c ; repliements successifs serré, désordonné

La morphologie cristalline dépend des procédés de mise en forme des polymères (moulage, injection, extrusion), notamment en présence de gradients thermique ou lorsque la sollicitation mécanique est exercée avant ou pendant la cristallisation. Les morphologies suivantes peuvent être observées : [10]

1. Des sphérolites aplatis en forme d'ellipsoïdes
2. Des sphérolites sphérique
3. Des disques en forme de gerbes
4. Des cylindrites



**Figure. I.5 :** (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]

Au cours d'un procédé de mise en forme, les conditions de refroidissement peuvent conduire à des morphologies variant dans l'épaisseur du produit. Dans les zones de refroidissement rapide, on obtient une microstructure à sphérolites de très petite taille, et un faible taux de cristallinité. En revanche pour un refroidissement lent, la microstructure comprend des sphérolites plus gros (50 µm) comportant des vides, le taux de cristallinité sera alors plus élevé.

## I.4. Propriété générales des thermoplastiques

### I.4.1. Comportement mécanique

Les propriétés mécaniques décrivent leur comportement vis à vis des sollicitations mécaniques telle que, la pression, l'allongement, la torsion, les frottements, le choc, ou bien l'effet de la pesanteur pour les plastique, on peut distinguer trois types de comportement, qui toute fois généralement connexes et peuvent se superposer ;

#### I.4.1.1. La viscoélasticité ;

La viscoélasticité est la caractéristique principale des polymères, c'est la combinaison entre un comportement élastique et un comportement visqueux [12] , cela signifie que la relation entre contrainte et déformation reste toujours la même quelle que soit l'évolution du matériau au cours de la déformation. Une manière schématique on peut résumer le comportement viscoélastique en traçant la courbe de déformation en fonction du temps du solide élastique, du liquide visqueux et du corps viscoélastique lorsqu'ils sont soumis à une charge constante. (Figure I.6). [13]

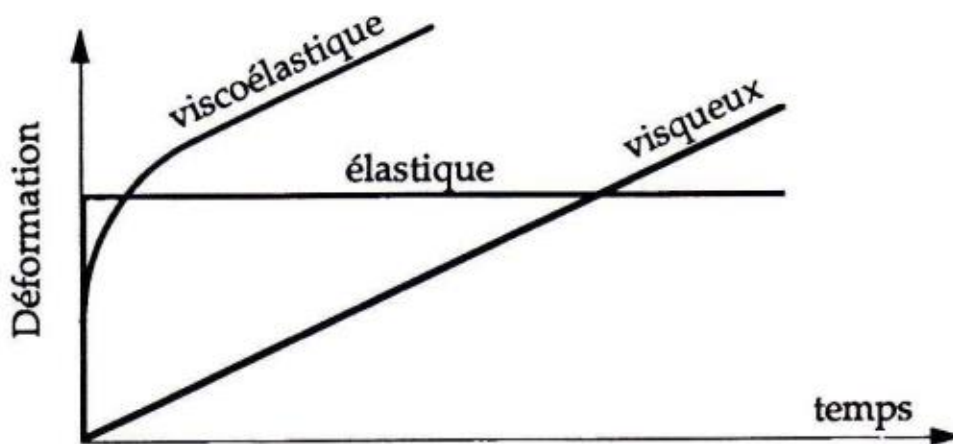


Figure I.6 comportement viscoélastique.

#### I.4.1.2. La limite élastique

La perte de linéarité se traduit par une contrainte de seuil et de déformation de type viscoélastique. Ce seuil est assez faible pour la plupart des polymères, et pour certains il ne représente pas de limite élastique, c'est le cas des polymères fragiles pour lesquels l'échantillon rompt au cours du stade viscoélastique comme les élastomères. Lorsqu'une limite élastique se produit, en général pour une déformation de l'ordre de quelques pour cent, elle se manifeste :

- Soit sous la forme d'un maximum local de la courbe représentant l'évolution

de la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie ;

- Soit sous la forme d'un brusque changement de sa pente.

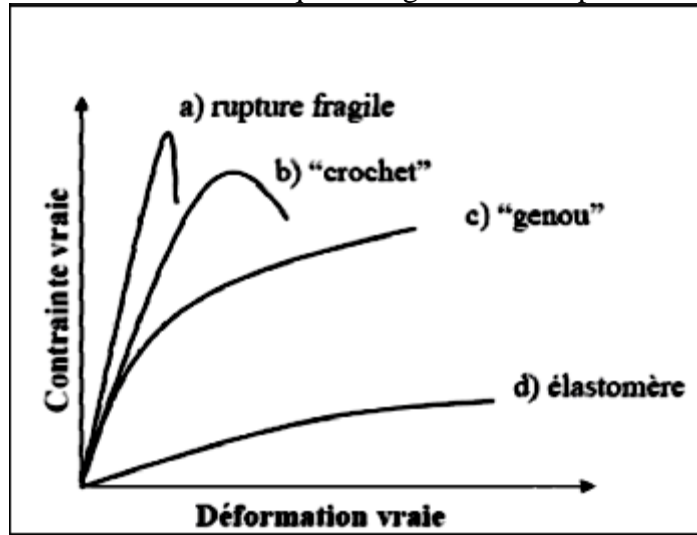


Figure I.7 Comportement typique des polymères. [14]

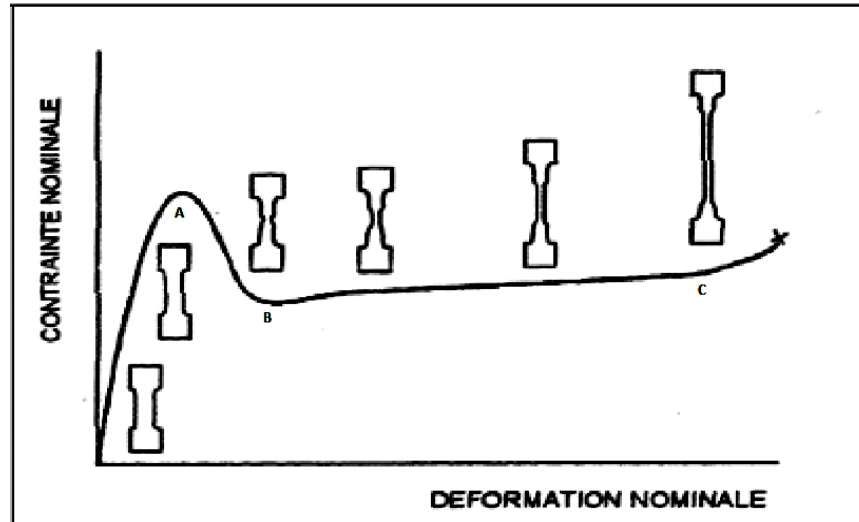
Le premier cas est appelé « crochet » (caractéristique de certains polymères amorphes), le second « genou » (polymères semi-cristallins en général ainsi que quelques polymères amorphes)

#### I.4.1.3. Déformation plastique

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. Ce phénomène provient en partie du fait que leur température de transition vitreuse ( $-100^{\circ}\text{C}$  pour le PE) est située bien au-dessous de la température ambiante. [15]

La déformation plastique des polymères semi-cristallins intervient de façon macroscopique et non homogène dans des tests de traction uniaxiale. Ce phénomène de déformation plastique appelé striction ou instabilité plastique a été largement étudié.

(La Figure .I.8) montre l'allure typique de la courbe contrainte-déformation nominale en traction uniaxiale et l'évolution du profil de l'éprouvette tandis que celle-ci est étirée à vitesse d'allongement constante. [16]



**Figure I.8** Courbe contrainte-déformation nominale d'un polymère semi-cristallin (PE) uniaxiale.

A partir de cette courbe, on peut décrire les différents types de déformations :

- De 0 à (A) il s'agit de la déformation élastique réversible du matériau due à la phase amorphe, du fait que le module de cette phase est beaucoup plus faible que celui de la phase cristalline. La courbe, initialement linéaire, fait apparaître une certaine non-linéarité juste avant le point (A), par suite des effets viscoélastiques. [17]
- Au point (A) débuté la striction qui correspond à une déformation hétérogène du matériau qui s'amorce sur un défaut au niveau de l'éprouvette (des défauts structuraux tels que des dislocations, des structures en bloc, les frontières inter-cristallines dans le cristal, des structures globulaires ou fibrillaires ou des couches amorphes dans les polymères peuvent tous conduire à une distribution non uniforme de la contrainte) . [18] ; le point (A) est appelé seuil de plasticité.
- De (A) à (B) la striction se forme jusqu'à la stabilisation.
- De (B) à (C) la striction se propage le long de l'échantillon jusqu'au taux naturel de déformation.
- Au-delà de (C), la déformation redevient homogène grâce à un durcissement structural lié à l'orientation des chaînes macromoléculaires dans le sens de l'étirage et l'augmentation de la fraction fibrillaire du matériau. [19]

Tableau I.1 propriété mécaniques et thermique du PE.

Propriété	PEBD	PEHD
Masse volumique ( $g/cm^3$ )	0.91 – 0.94	0.95 – 0.98
Module de Young (GPa)	0.15 – 0.24	0.55 – 1.00
Résistance à la traction (MPa)	7 - 17	20 – 30
Ténacité ( $MPa m^{1/2}$ )	1 - 2	2 - 5
Température de transition vitreuse $t_g$ (°K)	270	300
Température de ramollissement $t_s$ (°K)	355	390
Conductivité thermique ( $w m^{-1} k^{-1}$ )	0.35	0.55
Chaleur massique ( $Jkg^{-1}K^{-1}$ )	2250	2100
Coefficient de dilatation thermique ( $M K^{-1}$ )	160 - 190	150 - 190

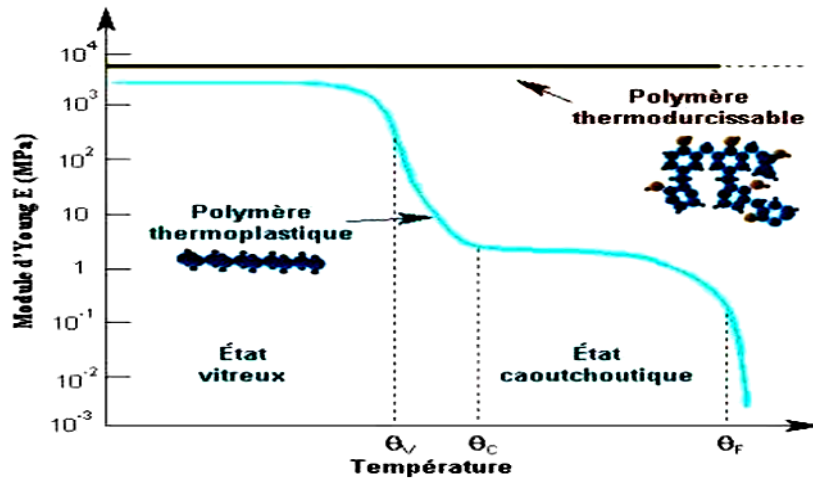
#### I.4.2. Comportement thermique

Les propriétés mécaniques des polymères dépendent fortement de la température.

À basse température, la plupart des polymères présentent un état vitreux : ils sont rigides. Lorsque la température augmente, ils passent par un état de transition : pour une plage de températures spécifiques du polymère, les chaînes macromoléculaires glissent les unes par rapport aux autres et le polymère se ramollit. Cette plage de températures est appelée température de transition vitreuse, notée  $T_g$ . À une température plus élevée, le polymère passe par un plateau caoutchoutique : son comportement est viscoélastique. À cet état, les forces de Van der Waals et la réticulation entre chaînes servent de force de rappel lorsque l'on déforme le matériau. Enfin, lorsque l'on élève la température de polymères peu réticulés, on peut assister à une phase d'écoulement visqueux, correspondant au désenchevêtrement des chaînes. Ce dernier comportement est utilisé pour mettre en forme les matières plastiques. [20]

Les polymères étant utilisés la plupart du temps à température ambiante, on dit qu'ils sont élastomères si leur température de transition vitreuse est inférieure à la température ambiante (comportement caoutchoutique). [21] ; ils sont plastomères (comportement rigide) dans l'autre cas. La nature du polymère, sa masse moléculaire moyenne, son degré de polymérisation, sa structure influent énormément sur la largeur de ces différents

domaines et sur leur seuil d'apparition en fonction du temps ou de la température.

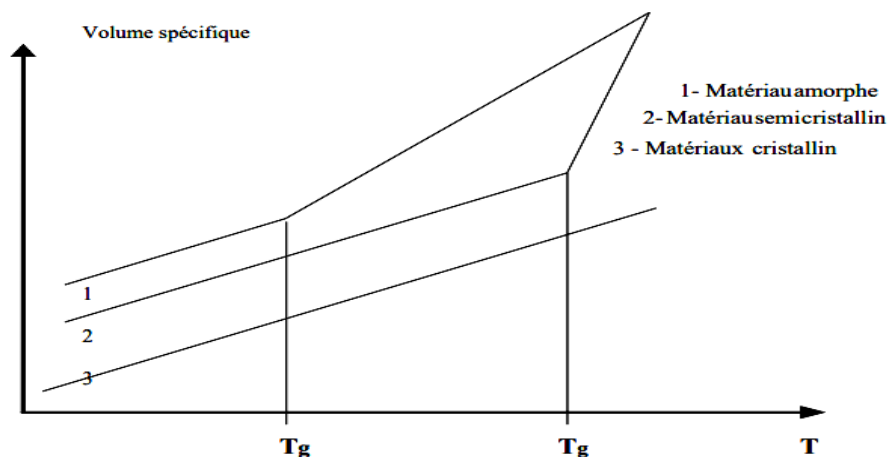


**Figure I.9** Variation du module de Young d'un polymère en fonction de la température.

#### I.4.2.1. Température de transition vitreuse. [22]

Pour la plupart des polymères il existe une température qui marque une frontière entre deux fondamentaux : état vitreux. Et caoutchoutique.

Ce phénomène de frontière a été observé pour la première fois sur des élastomères (caoutchouc naturel). Très rapidement il a été aussi constaté sur l'ensemble des polymères thermoplastiques. La transition est d'autant plus apparente que le matériau est amorphe, car dans un polymère partiellement cristallin seule la partie amorphe est concernée par le phénomène. A titre d'exemple, ceci peut être illustré par les variations du volume spécifique en fonction de la température (figure I.10).



**Figure I.10** variation du volume spécifique en fonction de la température pour des polymères amorphes, semi cristallin et cristallin.

Pour un polymère totalement amorphe on voit qu'il y a un changement de pente bien net. Par convention, la température de transition vitreuse correspond à l'intersection des deux pentes. En revanche, lorsque le polymère est totalement cristallin, on ne remarque aucune variation dans la pente de la courbe jusqu'au la fusion. Il n'y a donc pas moment de de  $T_g$  pour ce type de polymère.

**Etat vitreux :** À l'état vitreux (basse température) les mouvements moléculaires accessibles au polymère ne peuvent pas amorcer le coopératif le long du squelette de la chaîne. Les déformations accessibles sont donc faibles et le module de Young est élevé, la déformation élastique est contrôlée par le terme enthalpique de son énergie interne, comme pour les métaux. Pour vitreux qu'il soit, le polymère n'est pas figé. Il existe toujours des fluctuations temporelles et spatiales de conformation. A de fortes contraintes le processus de déformation plastique peut être activé à température dite température de transition ductile/fragile, inférieure à la température de transition vitreuse. Le comportement apparent du polymère lorsqu'il est vitreux est viscoélastique, viscoplastique, avec une ductilité macroscopique plus ou moins développée en fonction de la température et de la vitesse.

**Zone de transition :** La zone de transition, associée à la relaxation vitreuse, ou zone viscoélastique marque le moment ou des changements de confirmation globale, c'est-à-dire des mouvements coopératifs le long de squelette de la chaîne, deviennent possible. Le module de Young décroît donc rapidement et le comportement est très évolutif.

**Zone caoutchoutique :** sur la zone caoutchoutique la température est suffisante pour que la chaîne balais spontanément toutes ses conformations possibles en un temps très court devant le temps représentatif de la sollicitation. Par contre, la température est trop faible pour autoriser le désenchevêtrement des chaînes à grande échelle.

Macroscopiquement, les chaînes apparaissent donc souples mais l'écoulement est interdit. Le matériau devient progressivement hyper-élastique, en fait, visco hyper élastique, s'il n'est pas réticulé. Les processus plastiques cèdent le pas à l'élasticité entropique aux grandes déformations. Le plateau caoutchoutique d'un semi cristallin est plus haut et plus long que celui d'un amorphe. Ces deux points expliquent qu'un semi cristallin, tel le PP ou le PE, peut être utilisé au-dessous de sa transition vitreuse, tandis qu'un amorphe, tel le PS, sera limité à son plateau vitreux. Pour utiliser un amorphe au-delà de sa transition vitreuse il

faut le réticuler. Un polymère semi cristallin reste donc Viscoplastique, avec un durcissement structurel et/ou endommagement, sur son plateau caoutchoutique

**Zone fluide :** la zone fluide apparaît quand le désenchevêtrement devient probable. Les chaînes apparaissent statistiquement indépendantes les unes des autres.

La sollicitation pourra donc très facilement les déplacer les unes par rapport aux autres. Le comportement devient majoritairement visqueux, mais reste viscoplastique.

#### I.4.2.2. Température de fusion et cristallisation.

Tout comme dans d'autres solides cristallins, la **fusion** est une transition de premier ordre qui a lieu à une température relativement bien définie. Par contre, la **cristallisation** dépend de la cinétique d'arrangement des chaînes moléculaires. [23]

Pendant la phase de mise en forme, lors du refroidissement à partir de l'état liquide, les polymères semi-cristallins ont tendance à cristalliser. Dès que la température est inférieure à la température de fusion ( $T_f$ ), les molécules adoptent une structure ordonnée de façon à optimiser la stabilité thermodynamique. Les chaînes se replient sur elles-mêmes pour former des segments réguliers qui s'empilent selon un réseau cristallin de plus forte densité que le polymère amorphe donnant les premiers germes cristallins.

Le taux de cristallinité dans les polymères semi- cristallins dépend de nombreux paramètres tels que la masse molaire, la mise en forme du matériau ou le traitement thermique. [24]

Les températures caractéristiques d'un seul et même matériau peuvent alors être classées de la façon suivante :

Température de transition vitreuse  $T_g \leq$  température de cristallisation  $\leq$  température de fusion  $T_f$ .

#### I.4.2.3. Phénomène de relaxation

Les polymères semi-cristallins, dans le cadre du régime linéaire des petites déformations, se comportent comme des corps viscoélastiques, autrement dit, leur déformation combine des processus élastiques et visqueux. Leur comportement mécanique se traduit donc par une réponse dépendant du temps suivant la sollicitation. Ces propriétés viscoélastiques sont la traduction des mouvements moléculaires des chaînes au sein du matériau qui se caractérisent par le phénomène de relaxation. En effet, la phase cristalline, rigide au-dessus de la température de transition vitreuse évolue progressivement vers un

comportement viscoélastique qui fait chuter rapidement son module élastique bien en dessous de la température de fusion cristalline, par suite de la libération de la mobilité moléculaire au sein du cristal

Dans le cas du polyéthylène, la littérature fournit trois relaxations notées ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) par ordre décroissant de température. [25]

La relaxation  $\gamma$  est généralement liée à la phase amorphe dans le domaine de température (-150°C, -120°C), transition vitreuse

La relaxation  $\beta$  a lieu entre la phase amorphe et la phase cristalline dans le domaine de température (-30°C, 10°C). [26]

Quant à la relaxation  $\alpha$  elle se produit dans le domaine de température (30°C, 120°C) elle est associée à la phase cristalline du polyéthylène. [27]

### **I.4.3. Comportement chimique**

#### **I.4.3.1. Résistance au produit 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. Perméabilités**

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. Mécanisme 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. A température ambiante, la phase amorphe des polymères semi-cristallins peut être à l'état vitreux, ou à l'état caoutchoutique, comme pour le PEHD et le polypropylène. [28] Lors d'une déformation mécanique ces deux phases sont affectées, la phase amorphe est dispersée et allongée entre les phases cristallines, Elle permettait un glissement actif à longue distance dans le cristal, la phase cristalline se déformant par glissement cristallographique.

#### I.5.1 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 micro fibrillaires.

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

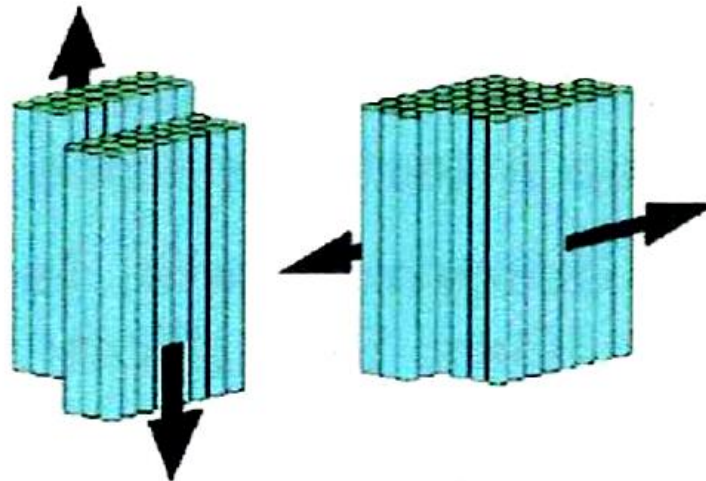
- Les liaisons covalentes le long des chaînes.
- Les liaisons de Van Der Waal entre les chaînes voisines.

La transformation martensitique du polyéthylène, correspond à la transformation de la structure orthorhombique à la structure monoclinique, se produisant à la limite d'élasticité, et coïncidant avec la formation de micro vides.[29] Le glissement, qui est le mécanisme microscopique de la déformation plastique le plus fréquent pour le PEHD se produit naturellement lorsque la cession dans le plan de glissement atteint une valeur critique régie par les liaisons de Van der Waal entre les chaînes moléculaires.

Dans les cristaux polymères, les études précédentes ont montré que deux types de glissement peuvent se produire ;

- Un glissement dans la direction des chaînes des lamelles cristallines (chain slip).
- Un glissement perpendiculaire aux chaînes des lamelles cristallines (transvers slip).

[30]



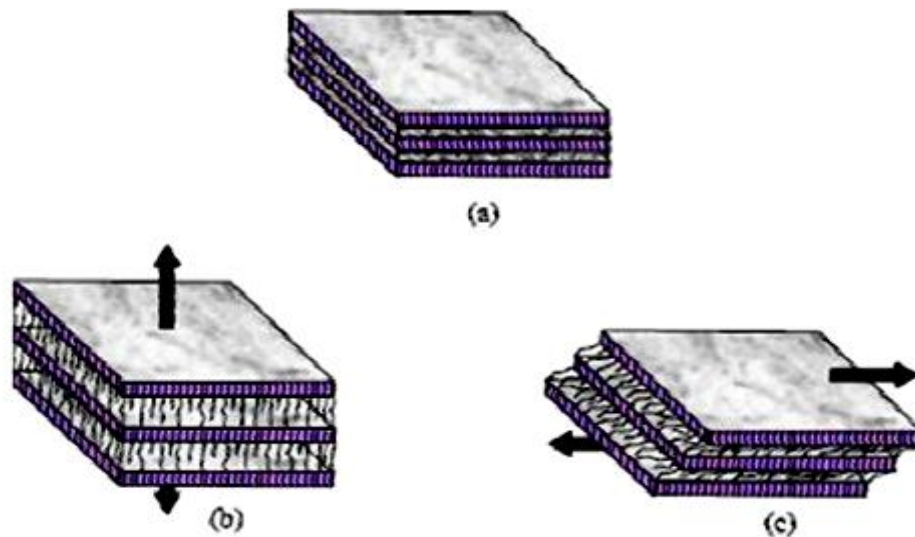
**Figure I.11** Glissement parallèles et perpendiculaire aux chaînes macromoléculaires des lamelles cristallines.

### I.5.2. Déformation de la phase amorphe ;

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

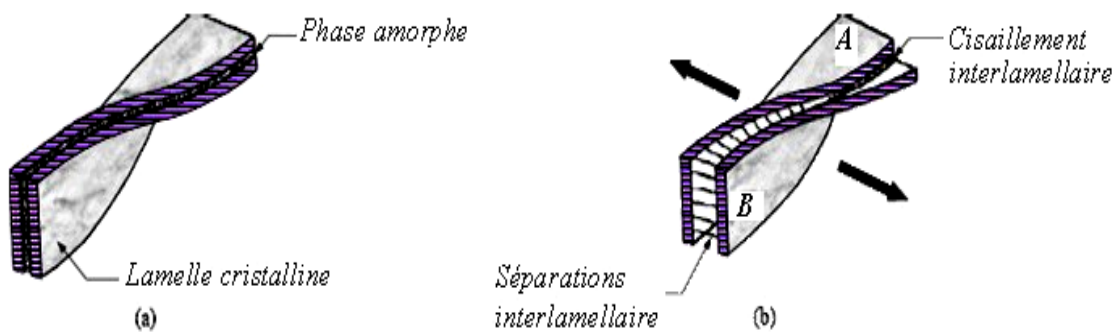
Deux mécanismes de déformation de la phase amorphe impliquant les molécules de lien et les empilements de lamelles peuvent être rencontrés : le cisaillement interlamellaire, est la séparation interlamellaire. [31] (Figure I.12).

- a. **Cisaillement interlamellaire** : ce mécanisme implique une déformation par cisaillement simple de la phase amorphe entre les lamelles cristallines, parallèlement à ces lamelles.
- b. **Séparation interlamellaire** : ce mode correspond à l'augmentation de la distance entre les lamelles due à une contrainte de traction normale à la surface de ces dernières. Cette déformation a pour conséquence une diminution de la densité de la phase amorphe et une création de microcavités. [32]



**Figure I.12** : Mécanismes de déformation interlamellaire, a) état non déformé, b) séparation interlamellaire et c) glissement interlamellaire

Dans le cas des lamelles cristallines torsadées, les deux mécanismes peuvent coexister au sein d'une même phase interlamellaire.



**Figure I.13** lamelle cristallines torsadé a) état non déformé. b) glissement interlamellaire en A et cisaillement interlamellaire en B.

Pour le PEHD sollicité en petites déformations, le glissement interlamellaire est le mécanisme prédominant. La contrainte nécessaire à l'activation de ce mécanisme de séparation est assez élevée, à cause de la faible épaisseur de la couche amorphe. En traction, ce phénomène peut être l'origine de la création de cavités interlamellaires. [33]

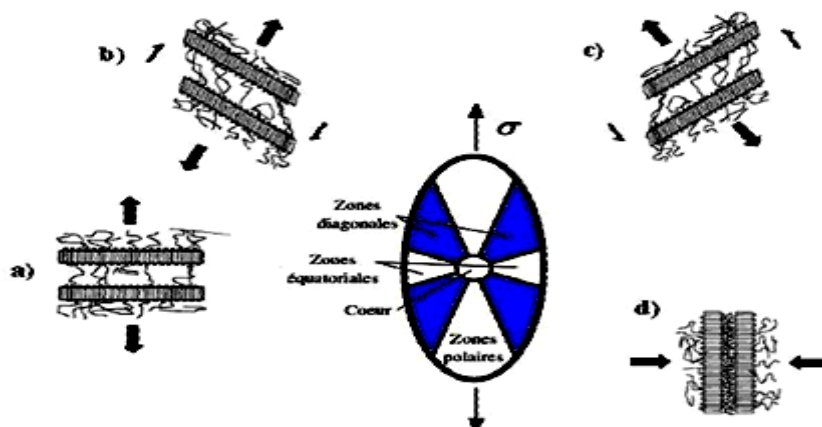
### I.5.3. Déformation des sphérolites.

L'organisation spatiale des lamelles cristallines dans un sphérolite implique des mécanismes de déformation complexes lorsque ce dernier est soumis à une sollicitation donnée. La figure (I.14) illustre le cas d'une traction sur un sphérolite, où on distingue trois zones réparties suivant l'orientation des lamelles cristallines par rapport à l'axe de sollicitation. [34]

La zone équatoriale c'est là que les déformations commencent dans le sphérolite, les lamelles étant perpendiculaires à la direction de traction le mécanisme le plus actif est la séparation interlamellaire qui en grandes déformations, peut provoquer une extension importante des molécules de liaisons dans la phase amorphe conduisant à la formation de cavités et à la fragmentation des lamelles en petits blocs. [35]

Dans les zones diagonales, les lamelles sont soumises à la fois à un glissement interlamellaire résultant de la composante tangentielle de la contrainte sur les lamelles et à une séparation interlamellaire due à une composante normale de la contrainte. Les cristallites tournent vers l'axe de traction entraînant la fragmentation des cristaux. Le sphérolite prend progressivement sa forme sphérique initiale pour prendre une forme ellipsoïdale.

Pour la zone polaire, et du simple fait que l'orientation des lamelles est parallèle à l'axe de sollicitation lui confère une plus grande résistance, introduisant à la fois la séparation et le cisaillement interlamellaires. Les lamelles cristallines sont sollicitées en compression latérale qui est due à la déformation des zones diagonales provoquant une fragmentation.



**Figure I.14** : Déformation des régions a) équatoriales, b) et c) diagonales et d) polaires des sphérolites

## **I.6. Elaboration et application du PEHD**

### **I.6.1. Définition du PEHD.**

Le polyéthylène haute densité est un polymère thermoplastique de grande diffusion. Il fait partie de la famille des polyoléfinés, obtenu par polymérisation de l'éthylène (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>).

Les principales qualités du PEHD : résilience même à basse température jusqu'à (-100C°), résistance aux produits chimiques, imperméabilité à la vapeur d'eau, excellente propriété d'isolation électrique en font un matériau de choix dans les diverses applications comme l'extrusion-soufflage des corps creux injection d'article très complexe, extrusion de films tube et câble....

### **I.6.2. Mise en forme et procédé de fabrication ;**

La mise en œuvre des polymères thermoplastiques s'effectue selon la destination de produit final.

Le polymère est mélangé à différents produits (stabilisant, lubrifiants, plastifiants,) pour élaborer une formulation qui se présente le plus souvent sous forme de poudre ou de granulés. Une méthode est régulièrement utilisée pour la fabrication de pièces et objets en polymère. Les principaux procédés de fabrication industrielle se résument à l'injection par moulage, injection soufflage, l'extrusion, thermoformage, le roto moulage.

#### **I.6.2.1. Procédé d'injection par moulage**

Le procédé d'injection permet de fabriquer des pièces de géométrie complexe en une seule opération. On trouve des pièces de quelques milligrammes à d'autres de plusieurs centaines de kilogrammes (bouclier d'automobile). La matière plastique sous forme de granulés, est versée dans une trémie pour alimenter une vis sans fin logée dans un tube chauffé, la matière fondue s'accumule en tête de vis. La buse à l'extrémité du fourreau s'ouvre la matière et éjecte à grande vitesse dans un moule fermé et généralement froid.

[36]

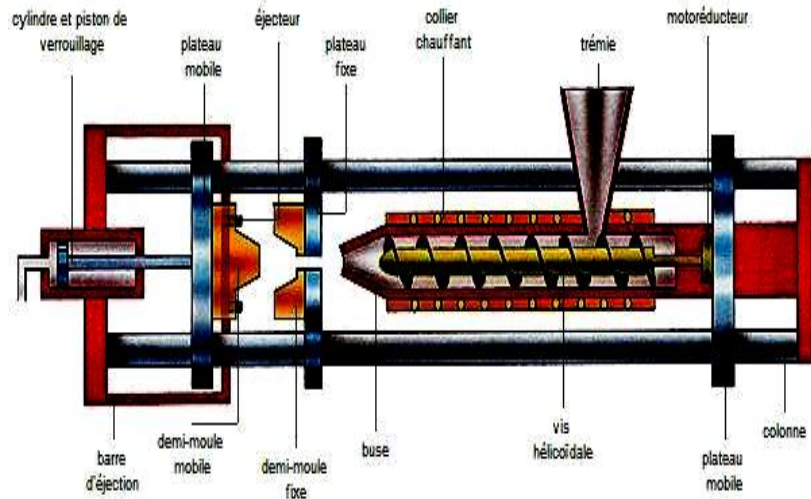


Figure I.15 Schéma d'une presse à injection par moulage.

**I.6.2.2. Procédé d'injection par soufflage**

L'injection soufflage est un procédé de transformation des thermoplastiques, qui consiste à combiner la technique d'injection avec celle de soufflage pour obtenir des cols ou bagues parfaitement avec des pas de vis précis. Elle est généralement utilisée jusqu'à des contenances de 30L, et aussi à la fabrication de corps creux en deux étapes sans l'utilisation de noyau.[37]

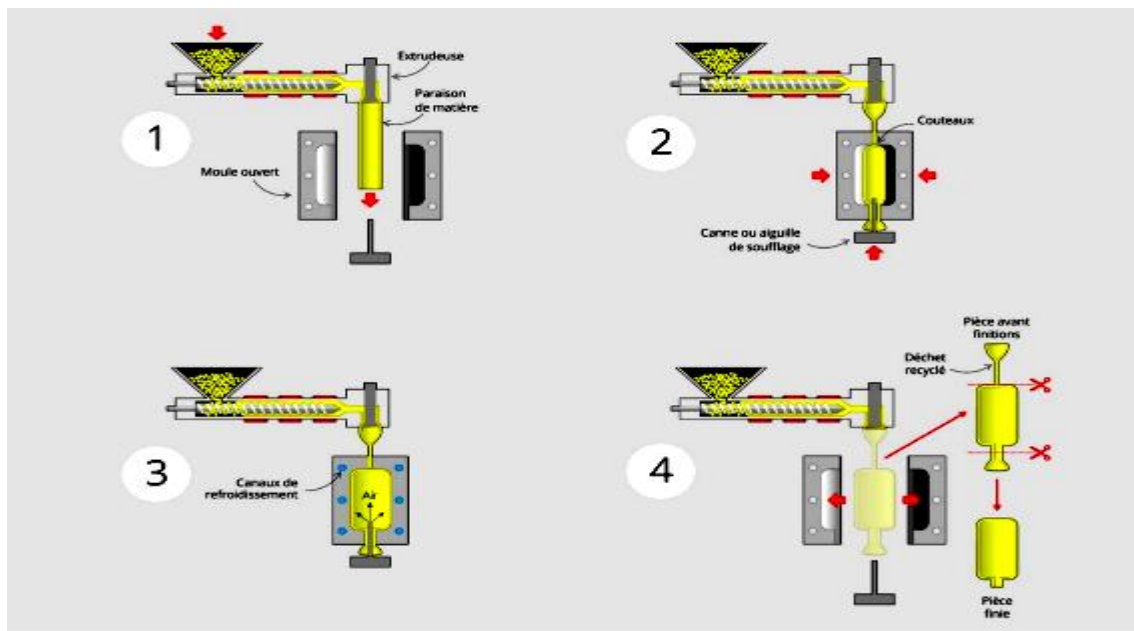


Figure I. 16 Schéma d'une injection soufflage.

### I.6.2.3. Procédé d'extrusion ;

C'est le loin le procédé le plus important, la plupart des polymères passant au moins une fois dans une extrudeuse. L'extrusion est une technique de transformation de matière thermoplastique permettant d'obtenir des produits longs : profilés, films, tuyaux, joint d'étanchéité, câbles etc. elle se constitue d'une vis sans fin en rotation à l'intérieur d'un fourreau chauffé. Ce système, issu de l'industrie alimentaire et de l'industrie de caoutchouc, assure les trois types de fonction suivants ; fonction de convoyage, fonction de plastification, et de pompage.

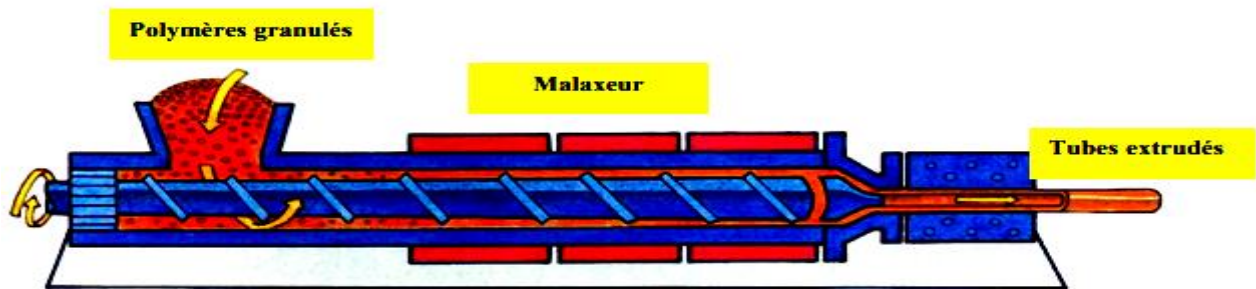


Figure I.17 représentation Schématique du procédé d'extrusion.

L'extrusion nous permet d'obtenir des formes complexes, et des profilés creux. Elles transportent le long du cylindre fourreau la matière du point d'alimentation à la filière, elles sont plastifiées grâce au malaxage et à la chaleur (la chaleur max pour l'extrusion pour les polymères de modalité est de 195°C. [38])

Tableau I.2 Différents éléments de procédé d'extrusion.

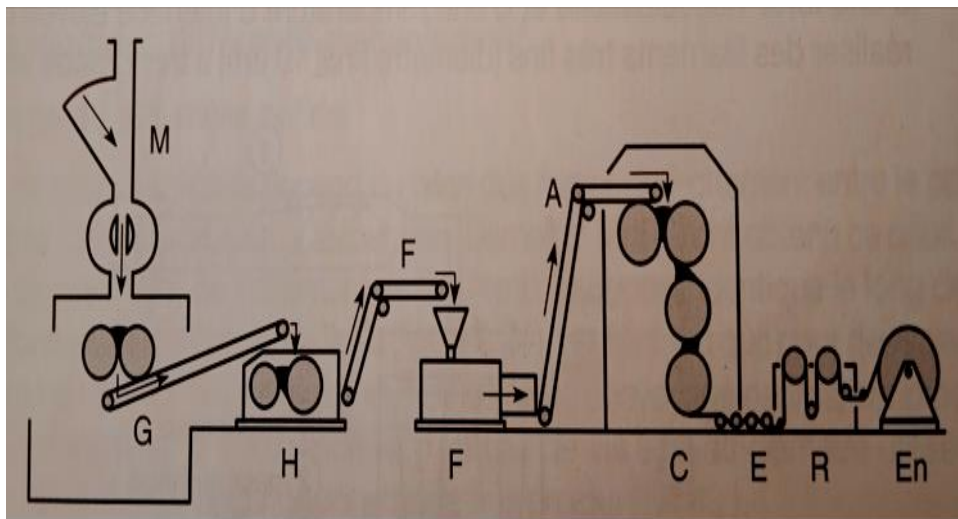
	Nom	Fonction	Composante
<b>Elément 1</b>	Extrudeuse	Fusion des granulés en PE	Trimé, vis, fourreau
<b>Elément 2</b>	Tête d'extrusion	Met la matière sous forme de tube	Filtre Filière entrefer sonde, T pression
<b>Elément 3</b>	Banc de conformation et de refroidissement	Calibration et dimensionnement	Conformateur et bacs de refroidissement
<b>Elément 4</b>	Périphérique	Tirage et découpage et conditionnement	Banc de tirage, scie et enrouleur

#### I.6.2.4. Le calandrage

Le calandrage recouvre des réalités différentes telles que la production de film plat, des feuille ou plaque avec un aspect brillant lisse au lustré.

Les lignes d'extrusion de plaque ou de feuille sont généralement suivies d'une calandre a 2 ou 3 cylindre dont l'objectif est de parfaire leur l'état de surface tout en le refroidissant.

Nous décrivons à la figure I.18 Le calandrage d'une matière plastique qui permet de fabriquer des tissus enduit (toiles cirée), des cuirs synthétiques, des revêtements de sol, mais aussi des emballages rigides.[39]



**Figure I.18** Schématisation d'une chaîne de calandrage

- ✓ Phase M : mélangeage avec des additifs (mélangeur)
- ✓ Phase G : gélification (gélifier)
- ✓ Phase H : homogénéisation (malaxeur)
- ✓ Phase F : filtration (filtreuse)
- ✓ Phase A : alimentation
- ✓ Phase C : calandrage (calandre)
- ✓ Phase E : extraction (extracteur)
- ✓ Phase R : refroidissement (refroidisseur)
- ✓ Phase En : enroulage (enrouleuse).

Les opérations successives décrites par (figure I.18) ont pour but de mélanger le polymère a un certain nombre d'additifs, de gélifier progressivement le compound obtenu en dissipant de l'énergie par cisaillement sans atteindre la température de dégradation. Puis d'entraîner le polymère entre les cylindres successifs chauffés d'une calandre (entre 3 et 5 cylindre selon le cas).

### I.6.2.5. Le thermoformage

Le thermoformage est une technique de transformation de matière thermoplastique qui permet la production industrielle d'objets les plus divers tels qu'une barquette d'emballage, un pot de yaourt, une baignoire, etc. L'objet thermoformé s'obtient en deux étapes de transformation du matériau initial. La matière plastique, produite à partir de monomères, se trouve dans la plupart des cas, sous forme de granulés. La première étape de mise en forme, consiste en la fabrication d'une feuille ou d'une plaque par la technique de l'extrusion. La deuxième étape, est le procédé du thermoformage, qui mène au produit final.

Le thermoformage permet de réaliser des pièces d'épaisseurs très variables, de quelques dizaines de micromètres à plus d'un centimètre, de travailler à très hautes cadences de production, avec des outillages bon marché, qui compensent le handicap du coût de la matière première.[40].

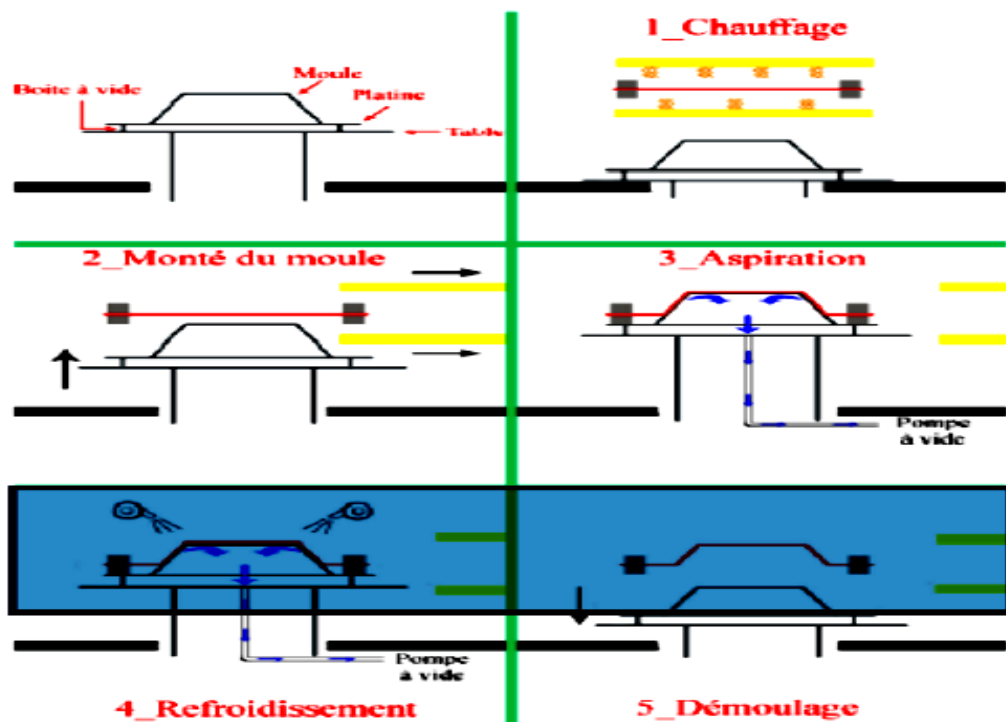


Figure I.19 Schéma de procédé par thermoformage.

### I.6.3. Domaine d'application du PEHD

Grace a ses qualités et ses avantages, le PEHD et utilisé dans de nombreux pans de l'industrie, on le retrouve partout autour de nous dans notre vie quotidienne, de la bouteille plastique, en passant par des pièces de mobilier urbain, jusqu'aux canalisations d'eux. En voici quelques exemples :

- Etanchéité de bassin pour station d'épuration des eaux usée
- Industrie agroalimentaire, Bouteilles, bouchons et emballages plastiques
- Fabrication des jouets, boites de conservation et aussi la fabrication de canoës-kayaks
- Industrie chimique et pharmaceutique elle utilise le PEHD parce qu'il dispose de propriétés chimiques résistantes. On dit qu'il est chimiquement inerte. Ainsi il sert de contenant pour devers produits telle que les champoings, les produits ménagers a utilisé avec précaution et aussi créés des flacons de médicaments.
- Cuve de stockage, réservoirs, et bêche a eau.

Enfin, l'un des autres domaines qui utilise massivement le PEHD et le domaine de la tuyauterie et le secteur du BTP bâtiment et travaux public plus généralement. Les professionnels de l'assainissement l'utilisent pour installer des tuyaux qui vont servir à la conduite des fluides (eau, gaz).

### I.7. CONCLUSION

Nous avons décrit dans ce chapitre la structure et la morphologie des polymères semi cristallins à différentes échelles. En effet, ces matériaux sont composés de deux phases essentielles cristalline et amorphe se présentant sous forme d'un agrégat sphérolitique. Les propriétés générales de ces polymères sont aussi traitées y compris leur comportent thermique et leurs propriétés mécaniques. Les mécanismes de déformation des lamelles cristallines, de la phase amorphe et des sphérolites ont été décrits. Nous avons introduit, par la suite, la déformation plastique de ces polymères y compris le polyéthylène ; la formation de la morphologie fibrillaire due à l'alignement des chaines appartenant aux petits blocs cristallins dans l'axe de sollicitation, les lamelles ont été ainsi décrites. A la fin, nous nous sommes intéressés au polyéthylène à haute densité (PEHD) dont nous avons présenté des généralités.

### III.1. Introduction

Dans ce chapitre nous décrivons, en premier lieu le mode opératoire utilisé pour la préparation des éprouvettes à partir du matériau d'étude, et la technique de vieillissement sous UV, dans une enceinte ventilée.

Nous procédons en suite à la description des dispositifs expérimentaux choisis pour caractériser les éprouvettes en PEHD après vieillissement, ainsi que le mode opératoire et les conditions d'essais.

### III.2. Matériau d'étude

Le matériau utilisé est le polyéthylène haute densité, PEHD(PE80), c'est un thermoplastique semi cristallin, caractérisé par une excellente résistance chimique, et des propriétés mécaniques très élevées, aptitude au soudage, fournis par **PIPE TECH USINE**. Zone d'activité industrielle 35000 boumerdes-algérie sous forme de granulés représentés ci-dessous (figure III.1)



**Figure III.1.** Polyéthylène à l'état granuleux

Le PE-HD possède une température maximale d'emploi de 105 °C et une température de fragilisation de -120°C. Il possède une **bonne flexibilité**. Ce plastique est **très résistant** aux acides (comme le vinaigre), aux alcools aliphatiques (comme l'éthanol), aux aldéhydes et aux hydrocarbures (graisses) mais est **peu résistant aux agents oxydants**. Le tableau ci-dessous présente les principales propriétés physiques de notre matériau.

Tableau III.1. Propriétés de PEHD

Propriétés	unités	PEHD
Masse volumique	g.cm-3	0.945 à 0.970
Cristallinité	%	60 à 80
Température de fusion	°C	118 à 146
Température de transition vitreuse	°C	-120
Contrainte à la rupture	MPa	26 à 40
Allongement a la rupture	%	20 à 1000
Limite élastique	MPa	13 à 27

### III.3. Elaboration des éprouvettes

L'injection des éprouvettes est effectué au niveau de l'entreprise **Siscoplast** (société d'injection plastique et de fabrication des articles scolaire) filiale de groupe ENPC.

Sur une machine à injection hydraulique qui est illustré sur la (figure III.2) ci-dessous. Le gradient de température et croissant de l'alimentation a la buse d'injection, et une pression adapter afin d'assurer le meilleur remplissage du moule et surtout éliminé l'éventuelle présence de boule d'air. Ce dernier permet de mouler une éprouvette de type barre de dimensions 120x12x6mm<sup>3</sup>, Une éprouvette de type haltère, et un disque d'épaisseur 3mm et de diamètre égal à 50mm (figureIII.3).



Figure III.2. Machine d'injection et moule d'éprouvette é



Figure III.3. Éprouvette obtenu après injection

❖ Ci-dessous les paramètres utilisés lors de l'élaboration des éprouvettes, tableau III.2.

**Tableau III.2.** Paramètres de presse à injection.

Paramètre	Valeurs
Température des zones Z1. Z2. Z3	160°.180°.200°C
Temps d'injection	13.5 s
Temps de refroidissement	26 s
Temps de pause du moule	1.3 s
Temps d'ouverture et fermeture de moule	7 s
Pression d'injection	100 bar
Volume de dosage	62 mm
Temps de recharge	7 s
Temps de cycle de fabrication	56 s

### III.3.1. Processus de fabrication des éprouvettes

Le fonctionnement d'une presse à injection pour la production de pièce plastique est relativement simple : des granulés de 2 à 3 mm sont d'abord versés dans la trémie, en suite cette matière est ramollie en étant portée à des températures croissantes générées par trois colliers de chauffe 160°. 180°. 200°C. La matière ainsi malléable est poussée vers la buse puis injectée dans le moule grâce au vérin d'injection avec une pression de 100 bar. La matière est répartie de façon homogène dans la cavité de l'outillage pour prendre sa forme définitive.

Ci-dessous le schéma détaillé d'une presse à injection plastique, figure III.4.

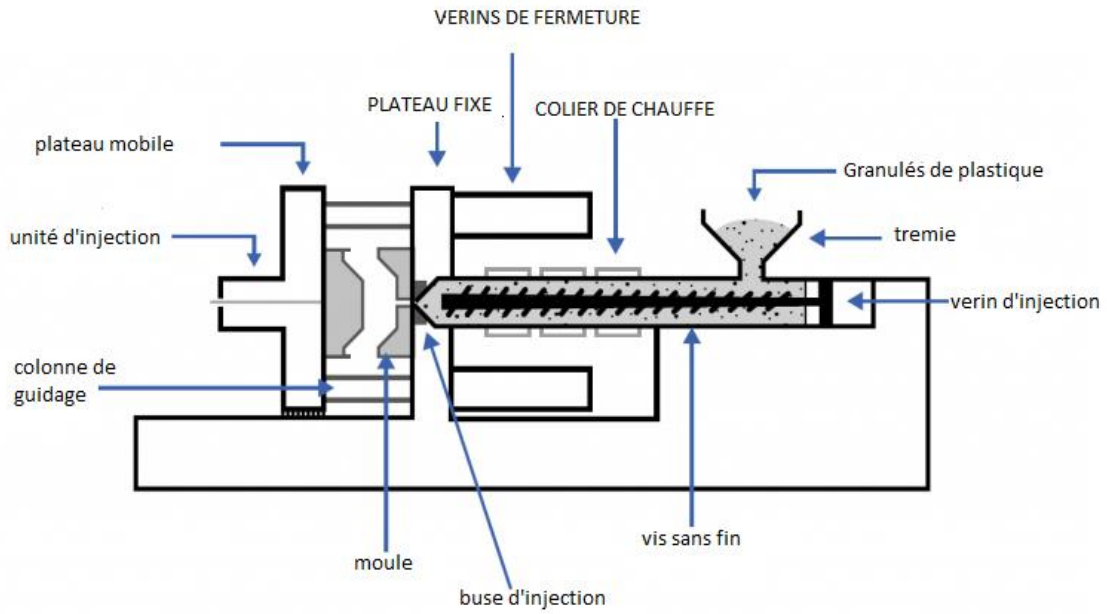


Figure III.4. Schématisation d'une presse à injection

Les différentes phases de cycle d'injection se déroulent de la manière suivante :

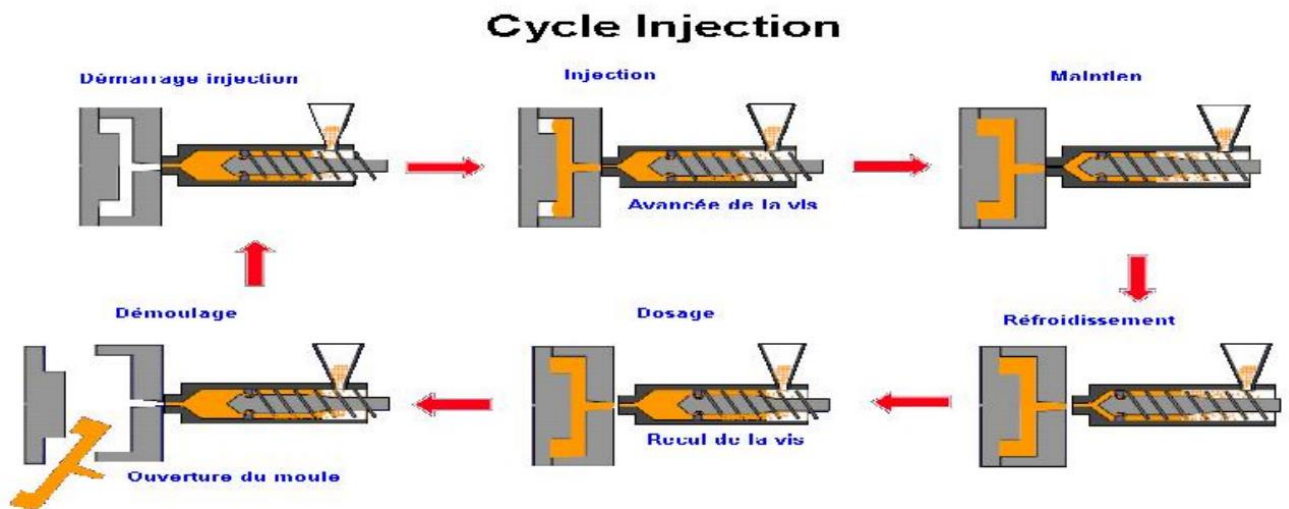


Figure III.5. Différentes phases du cycle d'injection

### III.4. Techniques expérimental

#### III.4.1. Vieillissement UV.

Afin d'effectuer le teste de vieillissement accélérer sous rayonnement ultra-violet, une enceinte et spécifiquement conçus au sien du laboratoire LEC2M, grâce à laquelle on a pu réaliser des vieillissements allons de 72h a 264h (72h. 144h. 216h. 264h.) a une température ambiante car l'enceinte est équipée de ventilation.

#### III.4.2. Enceinte ventilée

L'enceinte ventilée est confectionnée à partir de plaques de verre ordinaire de dimension 50x20x40cm. Une étagère de 50x20 cm sert à supporter les éprouvettes à faire vieillir sous rayonnement Ultra-violet (UV). Cette enceinte est équipée de deux lampes de type Philips produisant un rayonnement UV d'une longueur d'onde de 243nm et d'une énergie de 4,3 eV.

Ces dernières, montées en parallèle sous la voute de l'enceinte, sont alimentées par une tension de 220 V. L'enceinte est isolée de l'intérieur par du papier carton afin d'éviter toute infiltration de la lumière du jour. Un ventilateur assure un courant d'air en direction de l'étagère afin d'évacuer la chaleur dégagée par les lampes UV et maintenir ainsi la température des échantillons à l'ambiante. La matière à traiter est placée sur l'étagère, à une dizaine de centimètres des lampes. La face exposée directement aux rayonnements UV est désignée par FE et la face sur laquelle repose l'échantillon et appelée face non exposée directement aux UV est notée FNE. La FNE et les faces latérales reçoivent seulement les UV réfléchis par le papier aluminium collé sur les parois internes de l'enceinte.

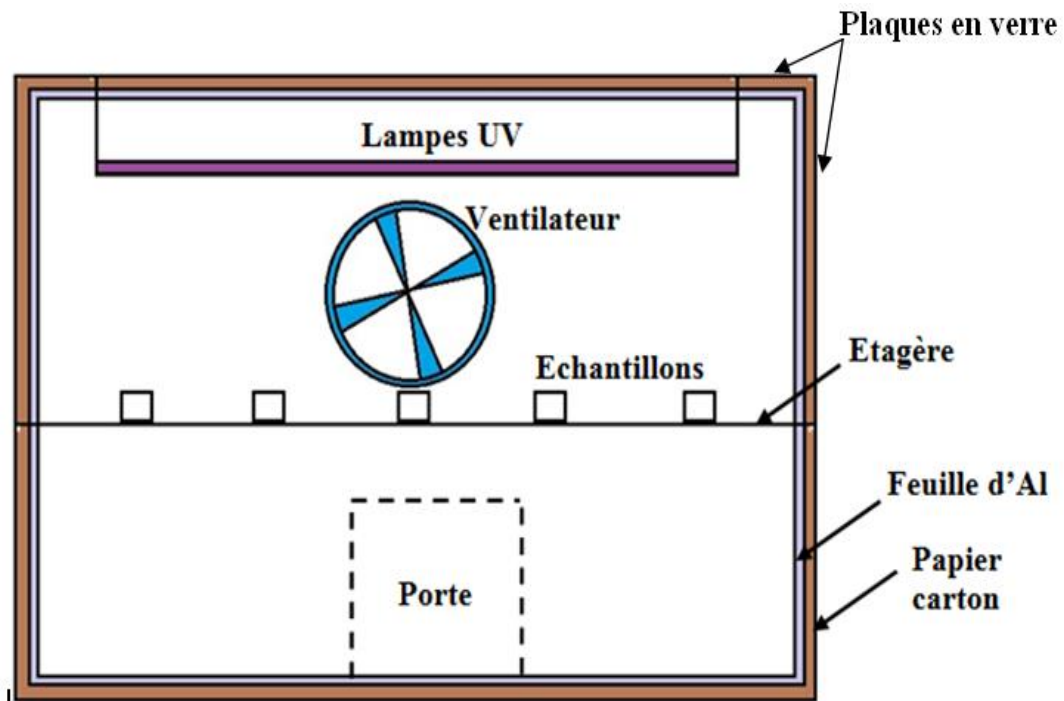


Figure III.6 schéma de l'enceinte UV ventilé

#### III.4.3. Conditions de vieillissement.

Les conditions de vieillissement sont choisies en fonction de l'application de polyéthylène. En effet la température de service du PEHD varié de  $-50^{\circ}$  à  $105^{\circ}\text{C}$ , grâce au système de ventilation de l'enceinte de vieillissement utilisé, la température été ambiante et constante durant toute la période d'essai. Par ailleurs se matériau est exposé aux UV a différents temps de maintien avec une longueur d'onde de 243 nm.

Dans notre travail La durée de vieillissement est répartie en quatre étapes ;

- Vieillissement pondant 72 h.
- Vieillissement pondant 144 h.
- Vieillissement pondant 216 h.
- Vieillissement pondant 264 h.

### III.5. Techniques de Caractérisation.

#### III.5.1. Essai de traction.

L'essai de traction uni axiale est un essai simple à mettre en œuvre. Il consiste à soumettre une éprouvette du matériau à étudier à une traction et à mesurer l'allongement correspondant à une force  $F$ . L'existence de techniques poussées autorise une instrumentation riche des essais. En raison de son dépouillement simple, il permet d'établir des lois de comportement fiables et par conséquent permet d'accéder aux caractéristiques du matériau telles que le module d'Young, la contrainte au seuil d'écoulement et la contrainte à la rupture. En outre, il présente une reproductibilité remarquable.

Les essais de traction permettent de déterminer qualitativement si un matériau est fragile ou ductile (rigide ou souple). Ils permettent aussi de quantifier des propriétés mécaniques telles que le module d'élasticité, la résistance maximale ou la contrainte et l'allongement à la rupture en traction. Les essais de traction ont été réalisés sur de éprouvettes normalisées, figure III.7.

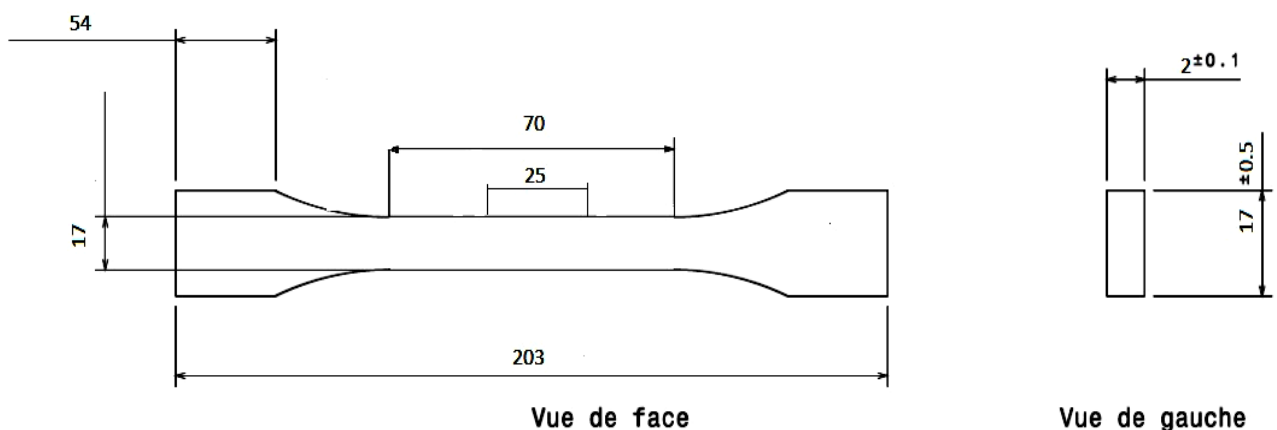


Figure III.7. Dimension des éprouvettes

### III.5.1.1. Machine de traction.

Les essais de traction ont été réalisés à l'usine **pipe Tech** zone d'activité issers, 3500 boumerdes à l'aide d'une machine de traction de capacité de 100 KN. Elle est constituée essentiellement d'une traverse inférieure fixe sur laquelle repose un dynamomètre servant à mesurer le déplacement et la force imposée à l'éprouvette, une traverse mobile est entraînée par une vis latérales. Sur chacune des traverses se trouve des mors permettant de fixer les deux extrémités de l'éprouvette. Figure III.8.



**Figure III.8.** Machine de traction

Les essais ont été réalisés à température ambiante ( $25^{\circ}\text{C}$ ), pour une vitesse de traction égale à  $10\text{mm/min}$ . Pour chaque lot, trois éprouvette sont testées afin de vérifier la répétitivité des résultats obtenus. Ainsi à partir de ces essais, le module d'Young, l'allongement à la rupture ainsi que la résistance à la traction ont été déterminés.

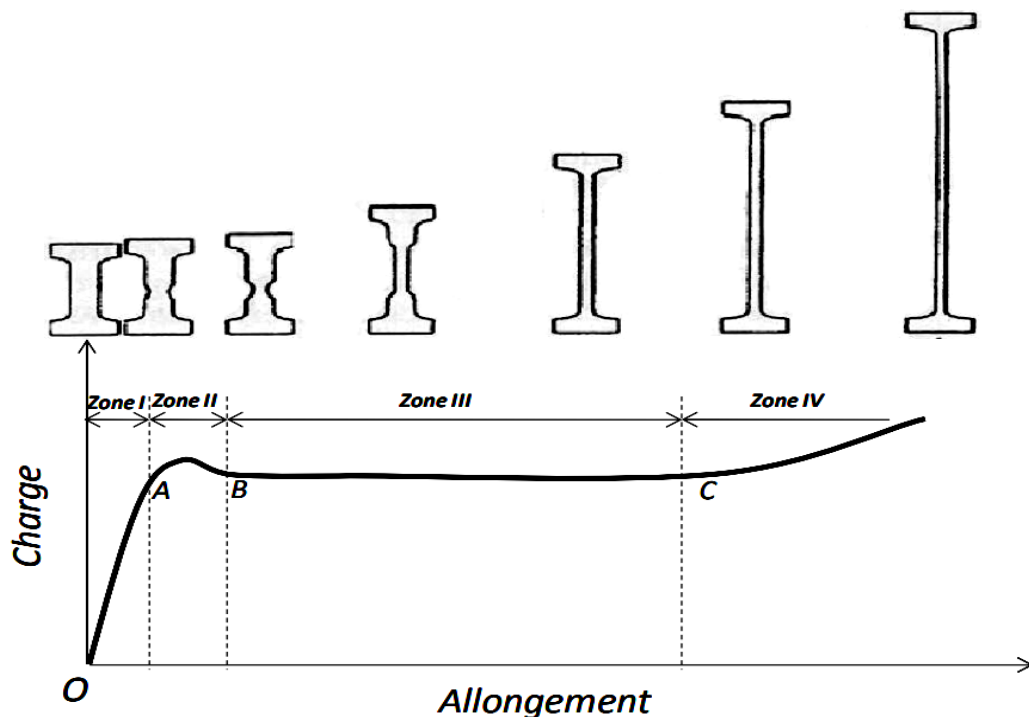
Cette machine, nous donne des résultats de la force (KN) et de la course (mm), nous allons transformer ces résultats, en divisant la force ( $F$ ) sur la surface initiale ( $S_0$ ) pour obtenir la

contrainte  $\sigma$ (MPa). Et en divisant la course ( $\Delta L$ ) par la longueur initiale ( $L_0$ ) pour avoir la déformation ( $\epsilon$ ). Toutes ces opérations effectuées à l'aide de Microsoft office Excel.

On déduit à partir de la courbe contrainte-déformation les caractéristiques mécaniques suivantes :

- Le module d'Elasticité  $E$  (MPa) : c'est-à-dire la pente de la tangente ( $\Delta E = \Delta \sigma / \Delta \epsilon$ ), déterminé, à partir de la tangente à l'origine de la courbe contrainte-déformation dans le domaine élastique de la courbe.
- La contrainte max avant rupture ( $\sigma_{max}$ ) : C'est le quotient de la force appliquée au moment de la rupture par la section initiale.
- La déformation à la rupture ( $\epsilon_r$ ) : c'est le rapport de la course finale au moment de la rupture par la longueur initiale ( $L_0$ ).

Les propriétés mécaniques d'un polymère semi-cristallin sont couramment déterminées à partir d'un essai de traction (uni axiale) dont la courbe schématique est représentée dans la figure III.9.



**Figure III.9.** Courbe de traction

Cette courbe représente quatre zones de domaine différents ;

Zone I : zone élastique, déformation viscoélastique homogène, la phase amorphe et mise sous tension ce qu'explique le caractère réversible à ce stade de déformation, jusqu'au point A appelée seuil de plasticité.

Zone II : débute de l'adoucissement qui correspond à une déformation hétérogène du Matériau qui s'amorce sur un défaut au niveau de l'éprouvette, la striction se forme jusqu'à stabilisation.

Zone III : l'adoucissement se propage le long de l'échantillon jusqu'au taux naturel de déformation.

Zone IV : la déformation redevient homogène grâce à un durcissement structural lié à l'orientation des chaînes macromoléculaires dans le sens de l'étirage et l'augmentation de la fraction fibrillaire du matériau jusqu'à la striction.

### **III.5.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)**

#### **III.5.2.1. Principe de l'IRTF**

La spectroscopie infrarouge utilise la région infrarouge du spectre électromagnétique. Le faisceau est produit à partir d'une source de lumière à large bande, contenant l'ensemble du spectre des longueurs d'ondes à mesurer. La lumière passe par un interféromètre de Michelson. Un ensemble de miroirs réfléchissants ou semi-réfléchissants dont l'un est rendu mobile par un moteur de façon à faire varier le trajet parcouru par la lumière, sont dans une certaine configuration. Au fur et à mesure que le miroir se déplace, chaque longueur d'onde se trouve périodiquement bloquée ou transmise par l'interféromètre, par interférence. Différentes longueurs d'ondes sont ainsi modulées à des vitesses différentes, de sorte qu'à chaque instant, le faisceau sortant de l'interféromètre possède un spectre différent. Cette technique est fondée sur le principe que les molécules absorbent des fréquences qui sont caractéristiques de leur structure. La fréquence de la radiation absorbée correspond à l'énergie de transition de la liaison vibrante. Cette technique est utilisée pour déterminer l'absorption, la transmission et la réflexion du rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Le spectre IR qui en résulte permet d'identifier les liaisons. (Figure III.10.11). [60].

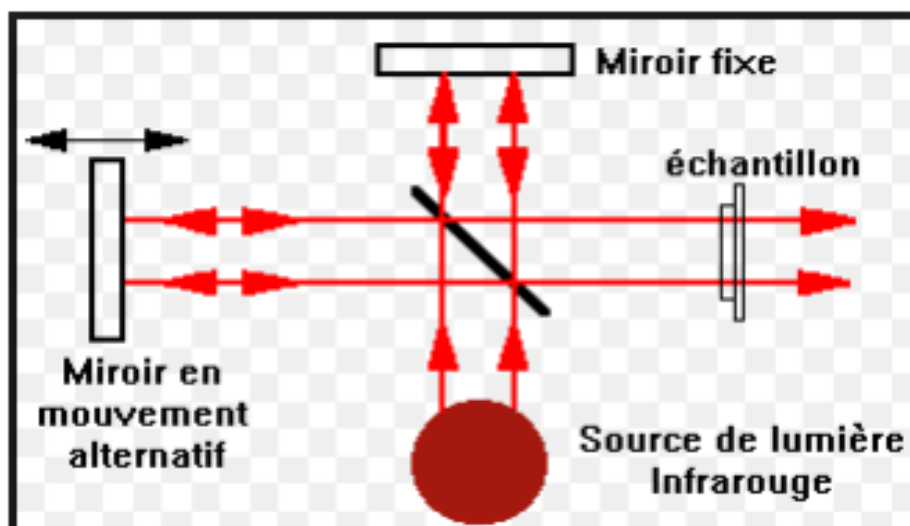


Figure II.10 : Schéma du principe de la spectroscopie infrarouge



FIGURE III.11. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier

### III.5.2.2. Conditions d'analyse

Nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier de type PERKEN ELMER. Le mode d'analyse adopté est par transmission avec une résolution de  $16\text{cm}^{-1}$ , dans un intervalle de balayage de 600 jusqu'à  $4000\text{cm}^{-1}$ , avec un nombre de scans fixé à 10. Les échantillons sont obtenus par grattage superficiel à partir de la face exposée directement aux rayonnements UV. Nous avons effectué des analyses par transmission.

La machine spectroscopique infrarouge a transformée de Fourier, que nous avons utilisée pour l'analyse par transmission, nous a donné des résultats non conformes, suite à une pénétration de CO<sub>2</sub> dans cette machine.

Par ailleurs les résultats obtenus seront mes en annexe.

#### **IV. Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons présenté le matériau d'étude à savoir le (PE 80), et ses propriétés intrinsèques, ainsi que le protocole expérimental qui nous a permet d'élaborer les éprouvettes, pour pouvoir les caractériser mécaniquement.

Nous avons aussi mentionné les processus suivit pour l'exécution des essais de traction et l'IRTF.

**II.1. 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. 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. [41]

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 ultra-violet sur les caractéristiques intrinsèques de notre matériau (PE 80).

**II.2. Définition**

Le vieillissement correspond à une évolution lente et irréversible d'une ou de plusieurs propriétés du matériau à partir d'un point de référence, généralement pris dès la fin du cycle de fabrication, Cette évolution peut résulter de modifications de la structure des macromolécules qui assurent leur cohésion mécanique, de leur composition ou de sa morphologie.

Le vieillissement se traduit par une dégradation des propriétés fonctionnelles (aspect, résistance mécanique, etc.) ou de propriétés plus spécifiques liées à une utilisation donnée (isolation électrique, perméabilité gazeuse ou liquide.). [42]

**II.3. Types de vieillissement****II.3.1 : vieillissement naturel**

Comme pour la plupart des matériaux, les propriétés des plastiques évoluent assez souvent d'une manière défavorable et irréversible en fonction du temps.

Le vieillissement naturel se manifeste parfois par un changement de couleur, une fragilisation pouvant aller jusqu'à la fissuration de différents objets, et même leur réduction en poussière, dans le cas des isolants des machines électriques.

Les essais de vieillissement en lumière naturelle sont par définition très longs et difficilement comparables car les conditions d'essais ne peuvent pas être contrôlées. Par

conséquent, des méthodes et des équipements de tests en condition d'exposition artificielle ont été développés.

De même, des tests de vieillissement naturel par le soleil, mais en condition accélérée, ont également été mis en place. Ces essais, dénommés **EMMA** et **EMMAQUA**, utilisent un ensemble de miroirs (10, 20 voire 50) pour concentrer la lumière solaire sur l'échantillon. Néanmoins, la corrélation entre le vieillissement naturel et ce test est délicate à établir. [43]

Les contraintes climatiques (radiations solaires, humidité, chaleur) vont altérer les propriétés mécaniques des matériaux polymères et leur aspect de surface :

- Diminution de la contrainte à la rupture.
- Changement de comportement mécanique.
- Evolution de la rigidité.
- Coloration, ou décoloration de la matière.

### II.3.2. Vieillissement artificiel

Les causes principales de l'apparition rapide de ce vieillissement accéléré sont les tensions internes et souvent l'oxydation pendant la mise en œuvre, l'action ultérieure éventuelle de l'eau et de l'oxygène atmosphériques, l'effet des contraintes naturelles ou de service de différentes natures: radiante, thermique, mécanique, électrique et dans beaucoup de cas, d'une synergie dans leurs associations diverses. On est arrivé à ces explications, grâce à des études effectuées dans des conditions assez bien définies sur des plastiques dont on a fait varier la composition, en ce qui concerne la résine et les autres constituants.

Ces derniers comprennent surtout le lubrifiant, généralement indispensable et éventuellement, le plastifiant, la charge, le colorant.

La présence de ces adjuvants peut avoir un effet favorable (lubrifiant vis-à-vis des moisissures, verre alcalin dans les polyesters, colorants ioniques dans la fissuration du polyéthylène ou défavorable au vieillissement plastifiants dans le PVC). [44]

Afin d'obtenir rapidement des informations sur le comportement des matériaux, il existe des appareils spécifiques permettant de réaliser des vieillissements accélérés. Les différents dispositifs pour effectuer ces tests sont :

- La lampe à arc au xénon.
- La lampe ultraviolette fluorescente.
- La lampe à arc au carbone.
- La lampe à halogénure de métal.

Les différents mécanismes responsables du vieillissement des polymères peuvent être classés en deux grandes catégories : physique, et chimique.

#### II.4. Vieillissement physique

Ce type de vieillissement correspond à tout processus conduisant à une modification des propriétés d'utilisation du matériau sans qu'il y ait modification de la structure chimique, on peut distinguer :

- Les vieillissements physiques avec transfert de masse dans lesquels la matière est absorbée ou résorbée par le matériau (pénétration des solvants, migration d'adjuvants...).
- Les vieillissements physiques sans transfert de masse se déroulent sous contraintes mécaniques avec une évolution de sa morphologie, ainsi que les phénomènes de relaxations.

##### II.4.1. Vieillissements physiques interne

Le vieillissement physique interne est un phénomène qui ne s'accompagne d'aucun changement de masse.

Ce vieillissement est généralement constaté lors de la mise en œuvre même des matériaux. Ainsi, lors d'un refroidissement brutal du polymère d'un état fluide vers un état solide, les polymères se trouvent alors figés au sein d'une microstructure thermodynamiquement instable, et qui va évoluer lentement vers un état plus stable.

Sachant qu'il est possible de remédier par l'intermédiaire d'un recuit au-dessus de la température de transition vitreuse du matériau. Ce phénomène est assez facilement identifiable par DSC, où l'on observe un pic endothermique au niveau de  $T_g$  en premier passage. Pic qui disparaît lors d'un second passage. Ce phénomène est illustré sur la (figure II.1) [45].

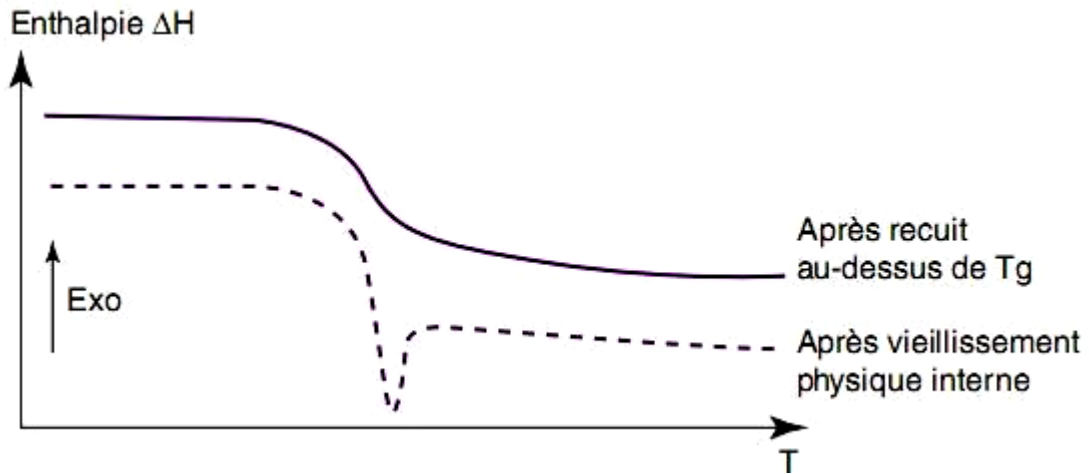


Figure II.1. Illustration par DSC du phénomène de relaxation interne. [46]

II.4.2 Vieillissement physique externe

Contrairement au vieillissement physique interne, le vieillissement physique externe s’accompagne de transferts de masse entre le matériau et le milieu extérieur, [47] Ce type de vieillissement est schématisé sur la (figure II.2)

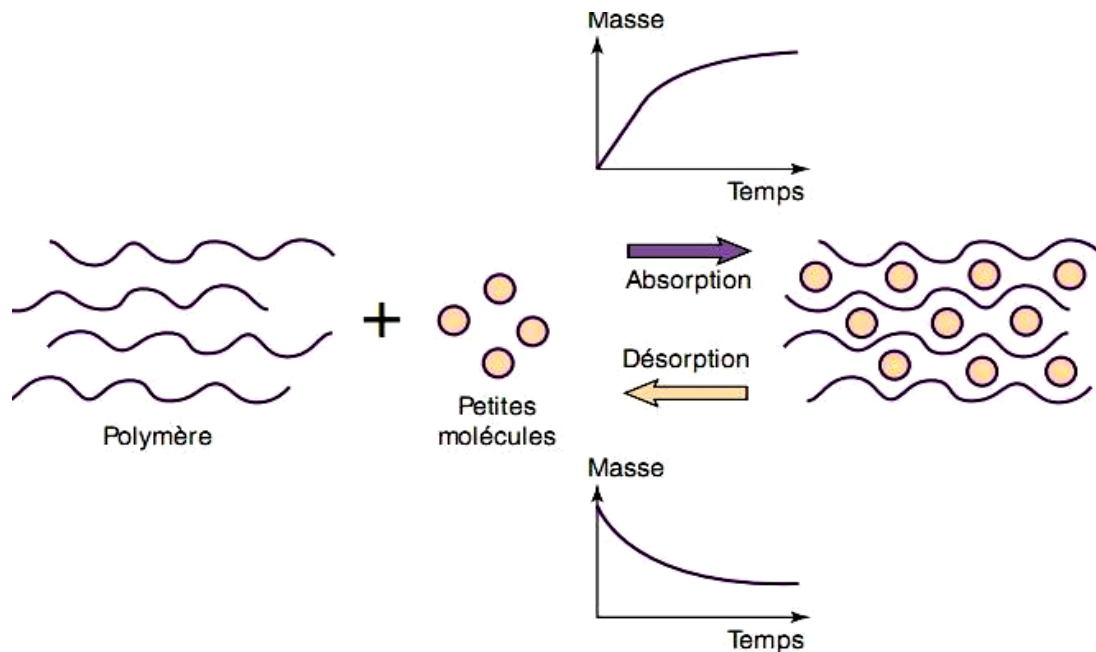


Figure. II.2. : Représentation schématique du phénomène de vieillissement physique externe

II.4.2.1. 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.

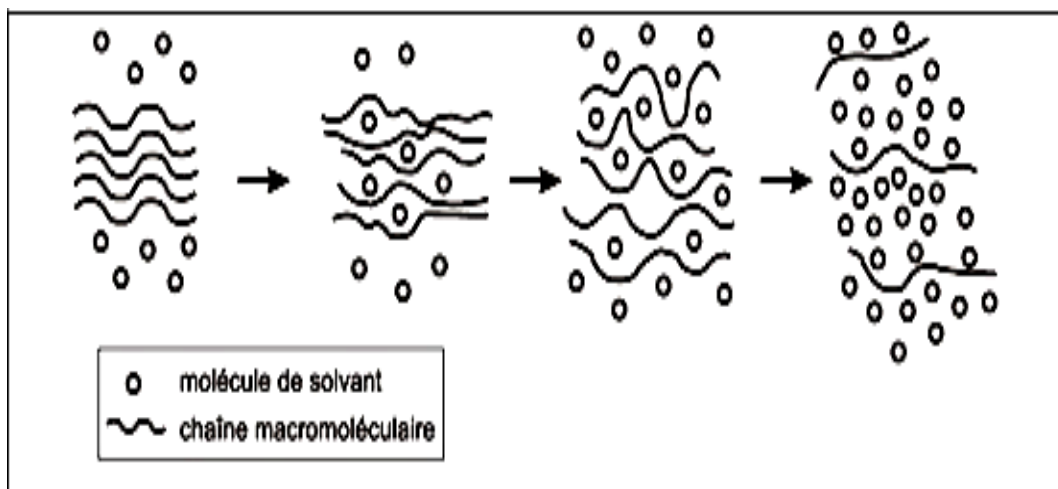
#### II.4.2.2. La plastification

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.

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. Elle est caractérisée par une modification des propriétés mécaniques du matériau, qui se traduit par une baisse de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ). [48]

#### II.4.2.3. Le gonflement

Il arrive que pendant 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, d'où le gonflement va dépendre de la solubilité du solvant dans le polymère. (Figure II.3)



**Figure. II.3** : Schématisation de la pénétration d'un solvant dans un polymère.

### II.5. Vieillissement 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 dégradation 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.

Ils sont généralement classifiés suivant la cause externe qui le provoque ; vieillissement thermochimique, photochimiques, hydrolytique. [49]

#### II.5. 1. Le vieillissement thermochimique

Qui correspond à tout vieillissement chimique en atmosphère inerte (thermolyse : décomposition chimique par la chaleur) ou dans l'air (thermo-oxydation), dont la cinétique dépend essentiellement d'un paramètre externe qui est la température. Pour le cas particulier de la dégradation à des températures très élevées, on parle de pyrolyse (décomposition chimique par l'action de la chaleur).

#### II.5. 2. Le vieillissement photochimique

C'est-à-dire le vieillissement résultant de l'exposition directe au rayonnement solaire. L'acte primaire de tout processus photochimique est l'absorption d'un photon. Cette absorption va amener l'espèce absorbante A à l'état excité [A]\*, c'est-à-dire à un niveau électronique d'énergie plus élevée, conférant à la molécule une réactivité qu'elle n'a pas à l'état fondamental.



L'énergie du photon La grande majorité des polymères n'absorbent pas dans l'UV c'est-à-dire à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm. Le vieillissement photochimique est alors lié à la réactivité de défauts de structure et d'impuretés absorbantes qui induisent celle du polymère. [50]

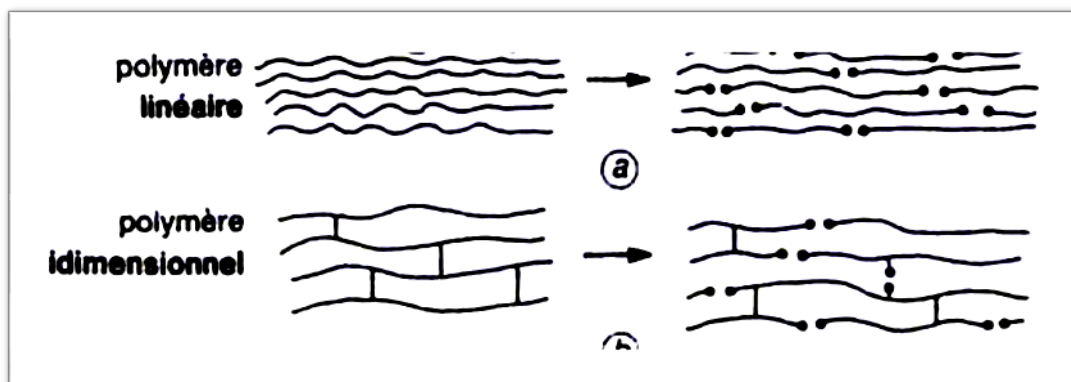
### II.5. 3. Le vieillissement hydrolytique

S'accompagnant d'une hydrolyse, entraîne des coupures statistiques des chaînes macromoléculaires du polymère, d'où une dégradation, à terme, des propriétés mécaniques. La réaction est généralement très lente à température ambiante, la vitesse de l'action chimique élémentaire étant elle-même faible et le processus étant le plus souvent contrôlée par la diffusion (également lente) de l'eau dans le matériau.

#### ❖ Coupure des 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 tel que la viscosimétrie donne 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 macromoléculaire

#### ❖ 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. 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. [51]

### ❖ La biodégradation

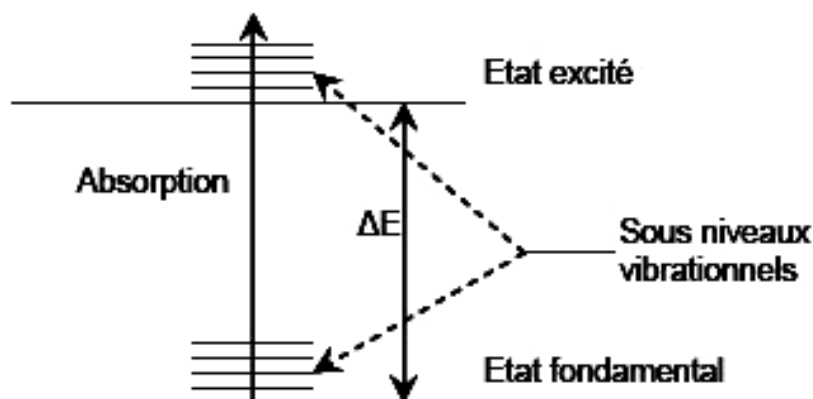
Ce type de vieillissement regroupe les effets des micro-organismes (moisissures, levures, bactéries, enzymes) par une attaque biochimique. Les organismes vivants peuvent synthétiser des biopolymères (protéines, acides nucléiques, cellulose) mais sont aussi capable de coloniser et dégrader des polymères 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.6. Processus de la photo-oxydation.

### II.6.1. 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...). 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.

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. [52]

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. [53].

### II.6.2. Mécanisme de la photo-oxydation.

Dans le cas plus précis du polyéthylène, l'action des rayons solaires sur sa stabilité, ne peut être que 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 peut être issus de fabrication ou de stockage, restes de catalyseurs ainsi que les adjuvants.

Les réactions de la photo-oxydation comprennent la scission de chaîne, la réticulation et les réactions oxydatives secondaires. Les étapes suivantes peuvent être considérées. [54]

1. Amorçage : les radicaux libres sont formés par l'absorption de photons.
2. Propagation : un radical libre réagit avec l'oxygène pour produire un radical polymère peroxyde.
3. Ramification des chaînes.
4. Terminaison : la réticulation est le résultat de la réaction de différents radicaux libres entre eux.

### II.7. Dégradation par rayon ultra-violet

Le rayonnement UV est l'un des principaux facteurs à l'origine de la dégradation des polymères. Le taux de dégradation dépend de la composition du polymère, de l'interaction entre la résine et les espèces photo actives, de l'oxygène et de l'intensité de la lumière. [55]

Les rayonnements ultraviolets peuvent être subdivisés en quatre catégories :

- UVA (315\_400) nm
- UVB (280\_315) nm
- UVC (100\_280) nm
- UV du vide (10\_100) nm

D'une façon générale, plus la longueur d'onde est courte, plus le rayonnement est énergétique.

Le principal effet des UV est l'amorçage de la dégradation qui est produite par la présence de chromophores dans le polymère susceptible d'absorber l'énergie des radiations UV tels que : les groupements carbonyles, les résidus de catalyseurs et les traces métalliques puis la formation de radicaux libres qui réagissent ensuite avec la matrice organique provoquant des réactions de dégradation en chaîne. Ces dernières incluent l'oxydation radicalaire, le dégagement de produits volatils, le jaunissement, la réticulation, etc.

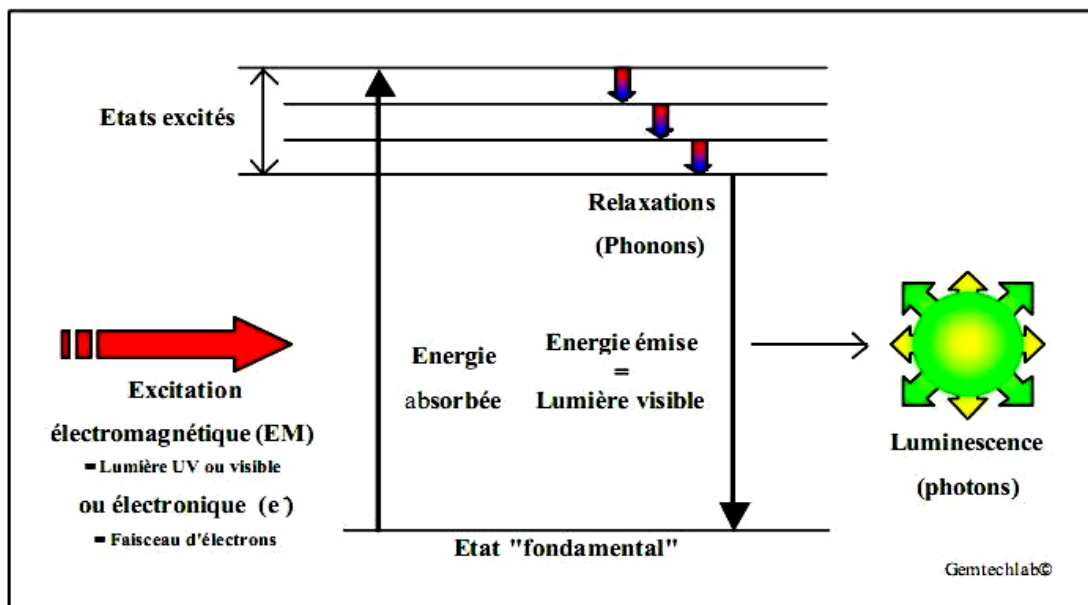
Il est bien établi que la photo-oxydation a un rôle majeur dans la dégradation des polymères exposés à la lumière et à l'air atmosphérique. La plupart des polymères n'absorbent pas directement les radiations UV et l'on doit envisager l'existence de groupements chromophores qui sont à l'origine du phénomène de photo-oxydation. Ceux-ci donnent naissance à des radicaux libres qui amorcent la photo-oxydation des matériaux polymères.

Les radicaux primaires formés dans le polymère s'additionnent rapidement à l'oxygène moléculaire en raison de sa réactivité élevée envers ces radicaux en donnant des hydro-péroxydes, produits primaires d'oxydation thermique et photochimique. [56]

### II.7.1. Lampe UV

Ce type de lampe, utilisé dans les tests de solidité des teintures à la lumière artificielle (ISO105-B02) présente une réponse spectrale proche du rayonnement solaire dans les domaines de l'ultraviolet et du visible. L'utilisation de ce type de lampe, mimant les conditions réelles d'exposition, est donc favorable à la réalisation de vieillissements artificiels accélérés. [57]

Le principe du phénomène de luminescence en général est présenté sur la (figure II.6) La fluorescence est une photoluminescence dans le visible excité par un rayonnement ultra-violet ou visible. La phosphorescence est une luminescence qui se poursuit après extinction de l'excitatrice. [58]



**Figure II.6:** Principe général du phénomène de luminescence.

L'énergie apportée par l'excitation permet à un électron d'accéder à un niveau d'énergie supérieur. En revenant à son état initial, il restitue cette énergie sous forme non radiative (vibrations = photons), ou sous forme de lumière (luminescence = photons).

Les tests de vieillissement en condition artificielle sont réalisés principalement selon trois méthodes référencées :

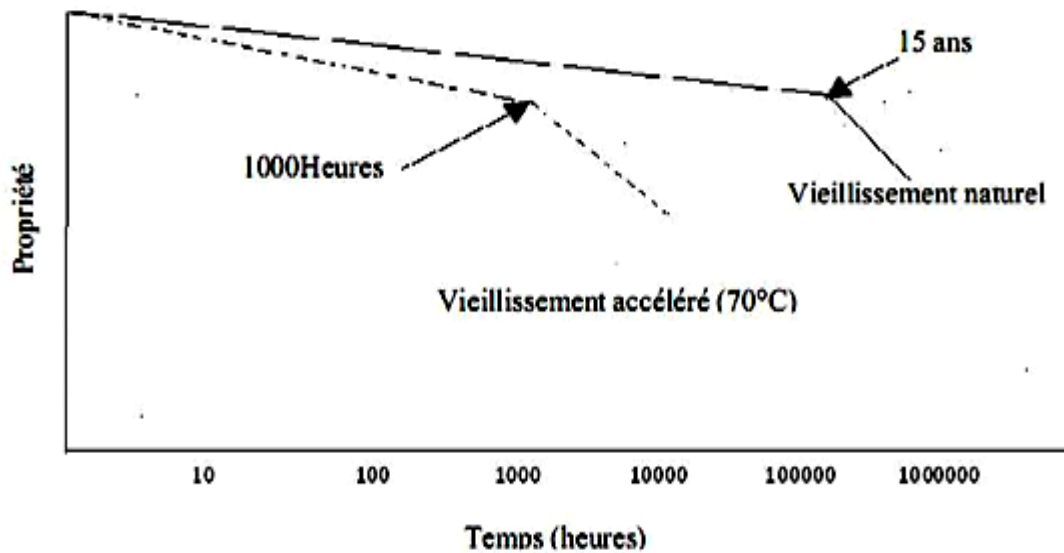
- A. ISO 105 B02/B04.
- B. DIN 75202.
- C. SAE J 1885.

Les conditions appliquées pour ces tests sont décrites dans le tableau II.1.

	ISO 105	DIN 75202 Test Fakra	SAE J 1885 Méthode US
Source de lumière	Xénon	Xénon	Xénon
Gamme UV nm	> 310 – 320	> 310	> 300
T °C corps noir	45	100 – 115	89
T °C échantillon	30	45 – 65	63
Humidité relative %	60	20	50

**Tableau II.1** : Conditions normalisées de tests de vieillissement artificiel. [59]

Pour comprendre le vieillissement des polymères, il faut étudier le polymère tout au long de sa durée de vie. Cette durée de vie pouvant atteindre plusieurs dizaines d’années, il est de ce fait indispensable d’accélérer l’évolution afin de la rendre compatible avec une échelle d’analyse au niveau du laboratoire. (Figure II.7)



**Figure II.7.** Courbe de vieillissement échelle semi-logarithmique

**II.8 Conclusion**

Les polymères sont amenés à subir les conditions climatiques extérieures qui peuvent altérer la structure chimique des macromolécules ou des adjuvants (vieillissement chimique et par rayonnement UV), 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 par rayonnement UV sur le comportement mécanique et la morphologie du PEHD.

### IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence les propriétés physico-chimiques et mécaniques du PEHD à l'état vierge et après dégradation par ultras violet. Pour cela, nous avons caractérisé le PEHD vierge par IRTD ainsi que les essais de traction.

Les caractéristiques du matériau vierge feront l'objet d'une étude comparative par rapport à celles du matériau vieilli afin de mettre en exergue les effets des différents types de dégradation.

### IV.2. Jaunissement du PEHD

La figure IV.1 indique une perte de blancheur graduelle du PEHD en fonction de la durée d'exposition. Le jaunissement du PEHD vieilli est le résultat d'une succession de réaction sous l'effet de l'énergie du rayonnement UV. L'absorption d'énergie par les macromolécules engendrent une rupture de liaisons les plus vulnérables, et une formation de radicaux qui peuvent s'oxyder en présence de l'oxygène de l'air. Ce mécanisme est à l'origine de la formation de substances chimiques qui sont responsables du jaunissement observé dans les échantillons vieillis.



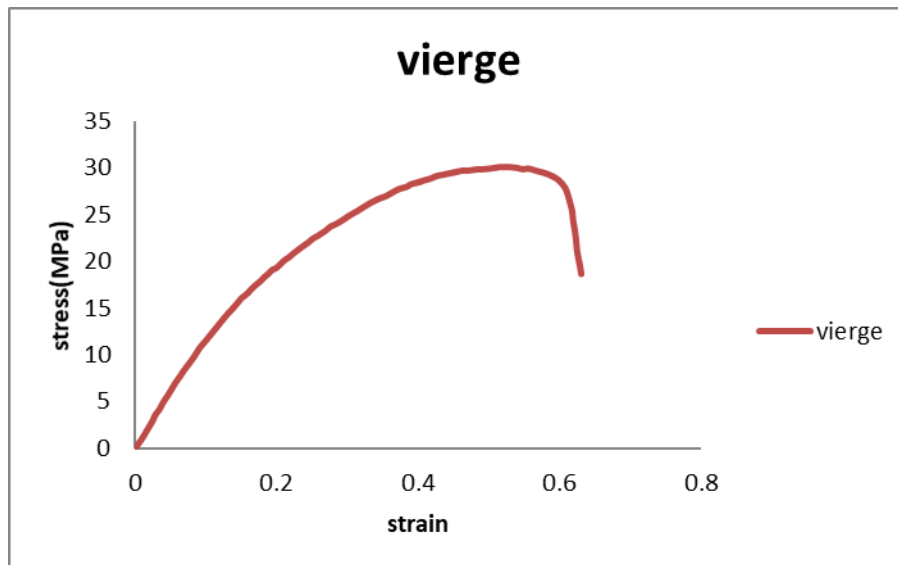
Vierge \_ 72 h \_ 144h \_ 216h \_ 264h.

**Figure. IV.1** Jaunissement du matériau en fonction du temps de vieillissement.

### IV.3 traction monotone

Dans le but d'étudier l'effet de la dégradation et le temps de traitement sur les caractéristiques mécaniques du PEHD, des essais de traction ont été réalisés à la température ambiante. Les propriétés mécaniques ont été déduites à partir des courbes de traction. Le module élastique a été déterminé comme la pente de la droite... etc.

Les figures IV.2, IV.3, IV.4, IV.5 et IV.6 présentent l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation du PEHD à l'état vierge et après dégradation UV, un comportement élasto-plastique pour toutes les éprouvettes est observé. Dans la partie élastique les liaisons atomiques des molécules se comportent d'une façon élastique et le matériau manifeste un comportement linéaire. Au-delà de la limite élastique, les pontages des chaînes moléculaires commencent à céder sous l'effet du chargement ce qui permet des déplacements importants de ces chaînes et par conséquent une déformation plastique du matériau.



**Figure IV.2.** Evolution contrainte-déformation pour éprouvette vierge

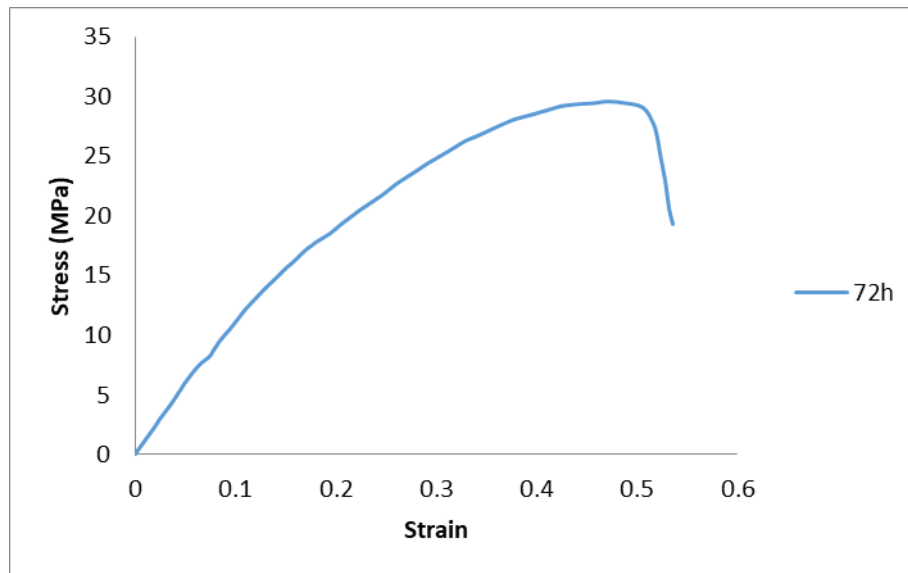


Figure IV.3. Evolution contrainte-déformation pour éprouvette vieillis 72 h.

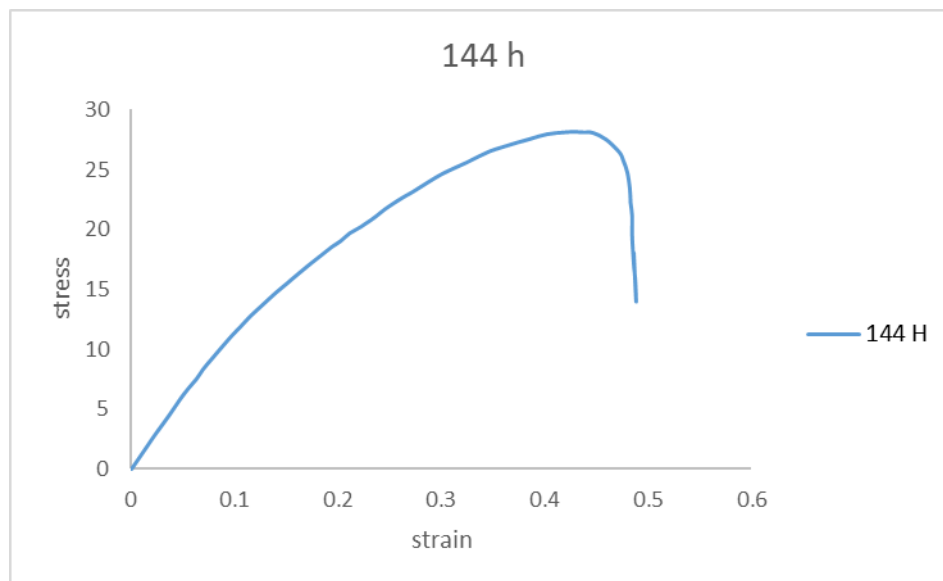
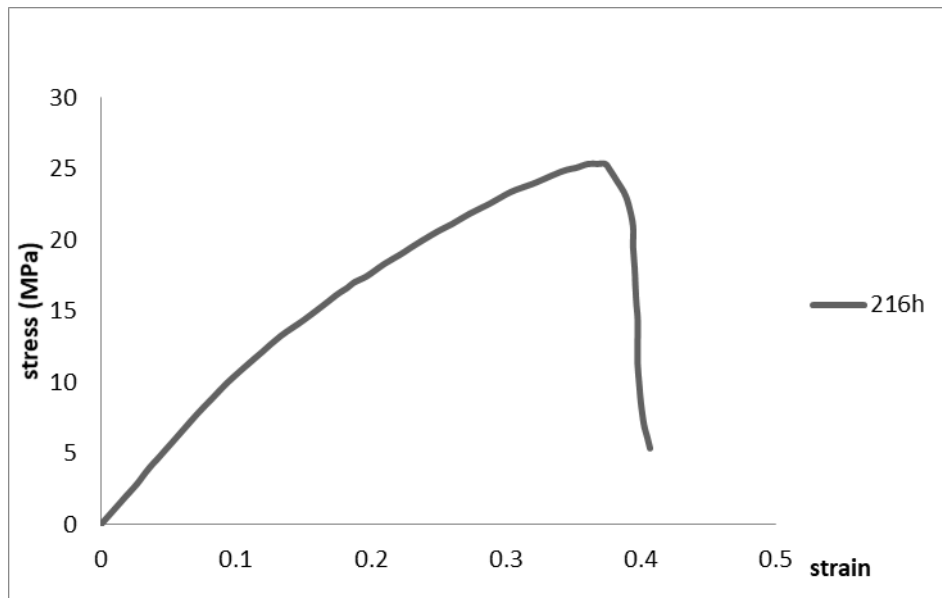
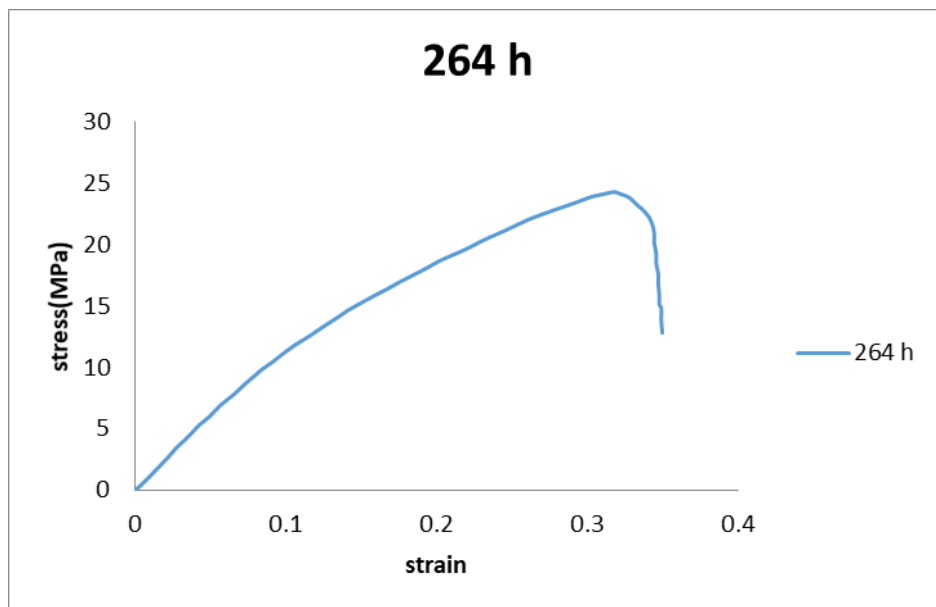


Figure IV.4. Evolution contrainte-déformation pour éprouvette vieillis 144 h.

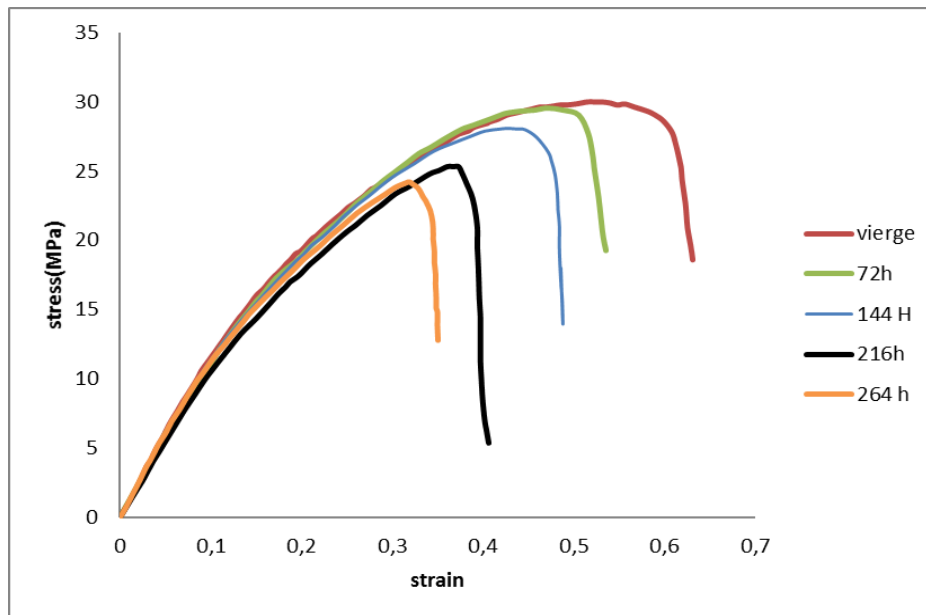


**Figure IV.5.** Evolution contrainte-déformation pour éprouvette vieillis 216 h



**Figure IV.6.** Evolution contrainte-déformation pour éprouvette vieillis 264 h

La figure IV.7 montre la superposition des courbes de variation de la contrainte en fonction de la déformation du PEHD vierge et vieilli. Il est remarquable sur cette figure que le vieillissement sous UV influe considérablement sur le comportement mécanique du PEHD. En effet, le matériau vierge présente une déformation plastique et une charge de rupture relativement plus importantes que celles du matériau vieilli. Il en ressort que plus la durée de vieillissement augmente plus les caractéristiques mécaniques diminuent hormis la limite élastique quant à elle augmente.

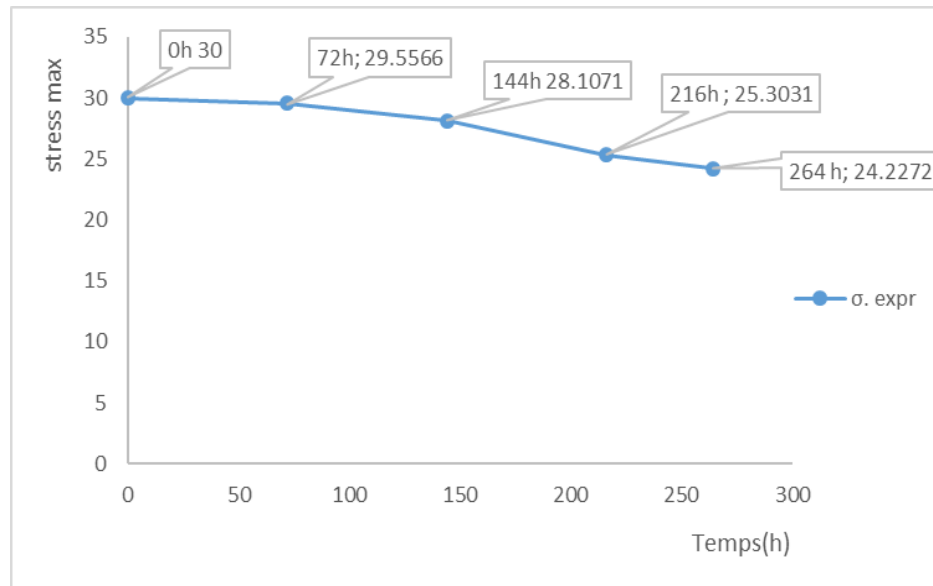


**Figure IV.7.** Superposition des courbes vierge et vieillis

#### IV.4. Etude paramétrique

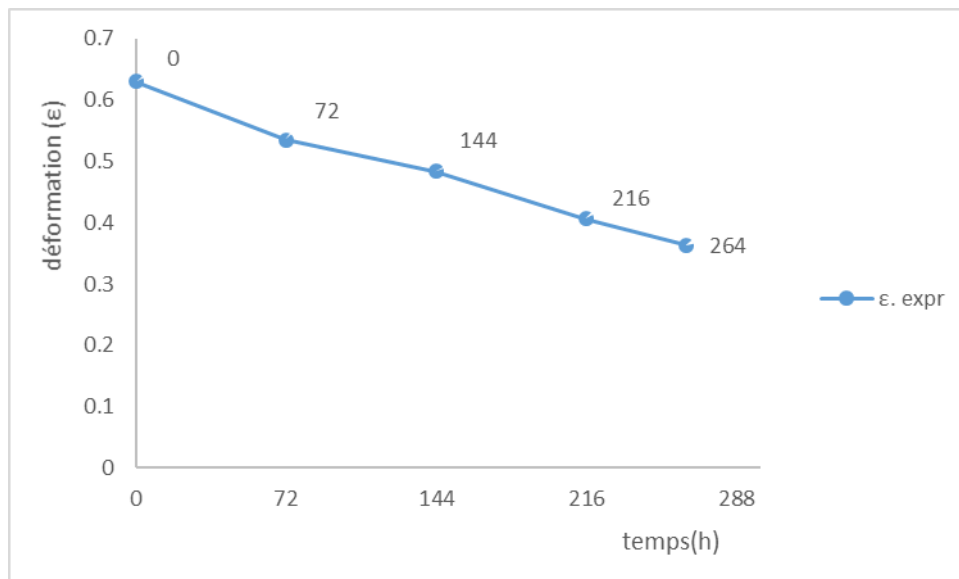
Dans cette partie, nous avons étudié quatre (04) paramètres sur lesquels nous pouvions constater leur influence sur le comportement mécanique du PEHD à l'état non vieilli comparativement à celui vieilli.

## IV.4.1. Evolutions de la contrainte maximale a différents temps de maintien



**Figure. IV.** Contrainte max en fonction du temps de vieillissement

## IV.4.2. Influence de la déformation à la rupture à différents temps de maintien



**Figure. IV.** déformation à la rupture en fonction du temps de vieillissement

IV.4.3. Évolution de module de Young à différents temps de maintien

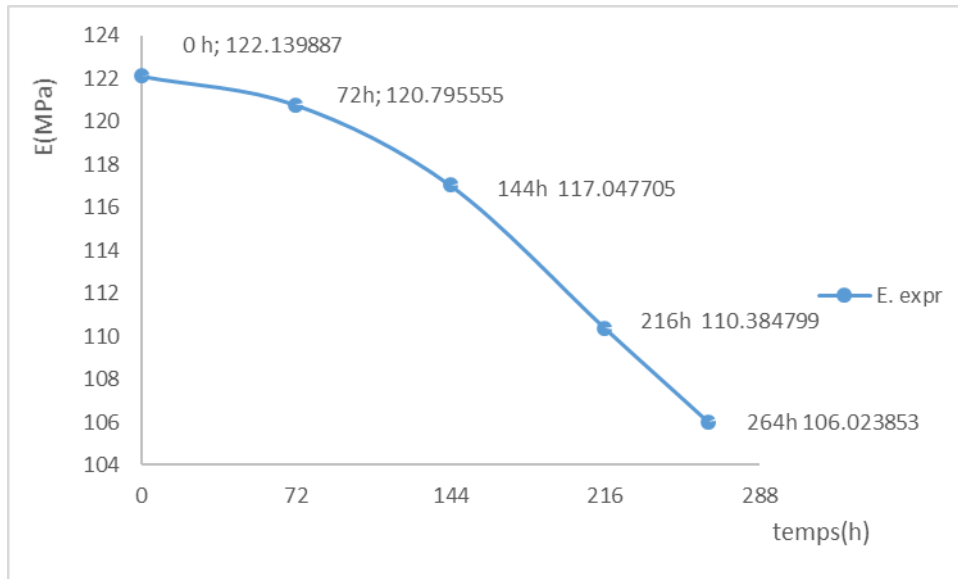


Figure. IV. Module de Young en fonction du temps de vieillissement

IV.4.4. Évolution de la limite élastique à différents temps de maintien

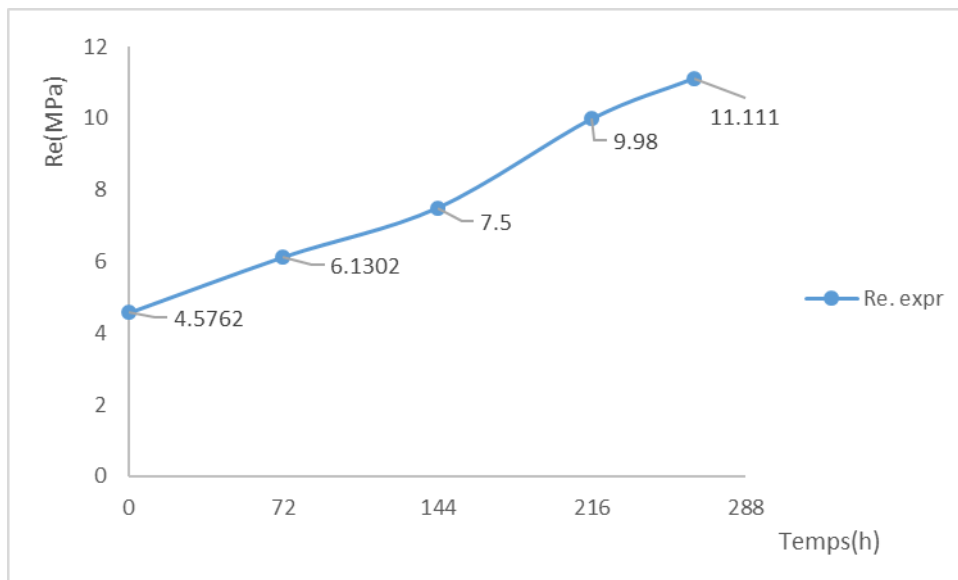


Figure. IV. Limite élastique en fonction du temps de vieillissement.

**IV.5. Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons étalé le maximum de résultats qui peuvent avoir lieu. Nous sommes également en mesure de distinguer l'évolution de notre matériau en question sous la dégradation UV.

Les résultats obtenus à travers nos essais montrent l'importance de notre démarche suivie de l'élaboration de nos éprouvettes jusqu'à l'étude du comportement mécanique.

L'étude des paramètres cités ci-dessus nous permet également de mettre en avance notre problématique.

L'objectif de ce mémoire était d'étudier l'effet du vieillissement par rayonnement ultraviolet des échantillons de PE80 élaborés par presse injection. Dans une première étape des éprouvettes ont été élaborées suivant les conditions spécifiques à la traction. Elles sont, par la suite, vieilles dans une enceinte ventilée

Dans la première étape, nous avons exposé ces éprouvettes de traction au rayonnement UV tout en les maintenant sous des temps de vieillissements tels que 72h, 144h, 216h et 264h.

Dans la deuxième étape, des analyses et spectroscopie infrarouge et UV-visible ont été réalisées afin de suivre l'effet du vieillissement sur la structure du matériau (annexe).

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

Les différentes propriétés mécaniques intrinsèques du matériau tel que le module de Young, la contrainte à la rupture, l'allongement à la rupture, diminuent par rapport au temps de vieillissement. Tandis que, la limite élastique augmente du fait de la cristallisation des chaînes moléculaires.

En perspective les tests qui ont été réalisés dans la partie expérimentale ont permis d'apporter des résultats concluants aux préoccupations des industries, à savoir la dégradation du PEHD qui définit la durée de vie de ce dernier.

- [1] J.-M. Berthelot, Matériaux composites : comportement mécanique et analyse des structures. MASSON ed. Vol. 2 2<sup>e</sup> édition. 1996. 620.
- [2] G.CHTIEN, D.HATAT, « Initiation aux plastiques et aux composites », Tec & Doc, Lavoisier, Paris pp1 -25, (1990).
- [3] M. Reyne., Technologie des plastiques, HERMES, Paris, 1998.
- [4] Ferhoum Rabah, thèse doctorat 17 Ed 1. « Études expérimentale et modélisation numérique du comportement mécanique du PEHD à l'état vierge et après vieillissement ». p 16.
- [5] Lefebvre X. "Fissuration fragile lente du polyamide, Mécanismes et durée de vie en fatigue". Thèse de doctorat de l'Ecole des Mines de Paris. (2002).
- [6] Magill J.H. "Sphérolites: A personal review". Journal of Materials Science, Vol 36. (2001). pp. 3143-3164.
- [7] **Haudin J.M. G'sell C.** "Introduction à la mécanique des polymères, chapitre Structures et morphologie des polymères semi-cristallins", Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine. pp 97-115. (1995)
- [8] **Gottfried w.ehrenstein. fabienne montagne.** Matériaux polymères. Hermès science .2000. p27
- [9] Ferhoum Rabah, thèse doctorat 17 Ed 1. « Études expérimentale et modélisation numérique du comportement mécanique du PEHD à l'état vierge et après vieillissement ».
- [10] App site p 18.
- [11] **R. Aireby.** Caractérisation mécanique et modélisation thermodynamique du comportement anisotrope du polyéthylène à haute densité. Intégration des effets d'endommagement. INPL, 2007.
- [12] **Gottfried w.ehrenstein. Fabienne montagne.** Matériaux polymères. Hermès science .2000. p35
- [13] **I. Teraoka,** Polymer Solutions, An introduction to physical properties, Ed. Polytechnic University Brooklyn, New York, (2002).
- [14] **Oudet C.** Polymère: Structure et Propriétés – Introduction. Masson, Paris, 1994.
- [15] M. Ishikawa and I. Narisawa, Crazing in semicrystalline thermoplastics, Advances in polymer science, 1990, 91/92, p. 353-391.
- [16] Ward I.M., Review: the yield behaviour of polymers. Journal of Materials Science 6.
- [17] A. Peterlin, Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene, Journal of materials science, 1971b, 6(6), p. 490-508.
- [18] S.N. Zhurkov and V.S. Kuksenkov, The micromechanics of polymer fracture, International journal of fracture, 1975, 11(4), p. 629-639

- [19] Q. Fu, Y. Men, and G. Strobl, A molar mass induced transition in the yielding properties of linear polyethylene, *Polymer*, 2003, 44(6), p. 1941-1947
- [4] **Ferhoum Rabah**, thèse doctorat 17 Ed 1. P9 « Études expérimentale et modélisation numérique du comportement mécanique du PEHD à l'état vierge et après vieillissement ».
- [21] **G'sell C., Haudin J.M.** Introduction à la mécanique des polymères, chapitre loi de comportement mécanique des polymères solides, Ed. INPL-MECAMAT-GFP-APPLOR-FIRTECH, 1995.
- [4] **Ferhoum Rabah**, thèse doctorat 17 Ed 1. P(10.11) « Études expérimentale et modélisation numérique du comportement mécanique du PEHD à l'état vierge et après vieillissement ».
- [4] **Ferhoum Rabah**, thèse doctorat 17 Ed 1. P12 « Études expérimentale et modélisation numérique du comportement mécanique du PEHD à l'état vierge et après vieillissement ».
- [24] **L. Mandelkem and A.L. Peacock**, The structure of linear polyethylene crystals formed in dilute solution, *Polymer Bulletin*, 16(6), p. 329-336, 1986.
- [25] **Rault J**, Les polymères solides, Edition CEPADUES, Toulouse, France, 2002.
- [26] **Castagnet S.**, Comportement mécanique du PVDF: compétition entre cavitation et écoulement visqueux, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, Science des Matériaux, 1995.
- [27] **Ward I.M.** Review: the yield behaviour of polymers. *Journal of Materials Science* 6.
- [28] **Lin L., Argon A. S.** *Structure and plastic deformation of polyethylene*. *J. Mater. Sci.*, 29(2), 1994, 294-323
- [29] **Dahoun A.** *Comportement plastique et textures de déformation des polymères semi cristallins en traction uniaxiale et en cisaillement simple*. Thèse, INPL, 1992
- [30] **F. Addiego.** Caractérisation de la variation volumique du polyéthylène au cours de la déformation plastique en traction et en fluage. Thèses 2006.
- [31] **L. Douminge.** Etude du comportement du PEHD sous irradiation ultraviolette ou sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence. Université La Rochelle, 2010.
- [32] **Balta-Calleja F.J., Peterlin A.**, Plastic deformation of polypropylene. VI. Mechanism and properties, *Journal of Macromolecular Science-Physics*, B4 (3), 519-540, 1970.
- [33] **Perrin G.** *Analytic stress-strain relationship for isotropic network model of rubber elasticity*. *Comptes rendus de l'académie des sciences*, tome 328, 2000, 5-10.
- [34] **Haudin J.M., G'sell C.**, Mécanismes microscopiques de déformation des polymères semicristallins, Introduction à la mécanique des polymères, Edité par G'sell C. et Haudin J.M., Institut National polytechnique de Lorraine, Nancy, France, 251-273, 1995.
- [35] **Renault N.** *Etude de couplage thermomécanique du PEHD par essai mécaniques et inversion d'image infrarouge*. Thèse de doctorat, INPL, 2007.

- [36] **M.CARREGA ET COLL.** Matériaux polymères. Ed2.P77. 42540 saint-juste-la-pendue. Avril 2007. N 4316
- [37] **Dimitris, Kottas.** Architecture et construction : Le plastique. s.l. : Link, 1996.
- [38] **J. Soucy.** “Potentiel d'utilisation des fibres de papier dans la conception des composites bois polymères par une technologie d'extrusion”, Thèse de la maîtrise en ingénierie. Janvier 2007.
- [39] **M.CARREGA ET COLL.** Matériaux polymères. Ed2.P79. 42540 saint-juste-la-pendue. Avril 2007. N 4316
- [40] **M.CARREGA ET COLL.** Matériaux polymères. Ed2. (P80, 81). 42540 saint-juste-la-pendue. Avril 2007. N 4316
- [41] : A.V.Shyichuk. Comparison of UV-degradation depth-profiles in polyethylene, polypropylene and ethylene-propylene copolymer. Polymer Degradation and stability.2005
- [42] Maréchal Ernest. Chimie des polymères. Synthèse Réactions, Dégradation. (1996).
- [43] **Clermont Ferrand.**, Méthodes d'essai de la durabilité des matériaux polymères pour la construction automobile, Journée d'étude du CNEP, 18 mars 2004.
- [44] **B. BOSSU., P. DUBOIS et ,M. LECORDIER,** CONTRIBUTION AU PROBLEME DE LACORROSION ET DU VIEILLISSEMENT DES PLASTIQUES, France.
- [45] STRLIK L.C.E., Physical ageing in amorphous polymers and other materials, Elsevier, Amsterdam, 1978.
- [46] Philippe .B, Vers une prévision de la durée de vie des polymères géosynthétiques Principes de base, 2003, 243, p. 47-69
- [47] FREURE C., CHEN G., HORTON J.H., Examination of solvent interactions at the surface of poly(ethylene) terephthalate films using atomic force microscopy and infrared spectroscopy, Surface Science, 1999, 437, p. 231-238.
- [48] **F. Coeuille.** Revêtements polymères de canalisations de fluide : caractérisation et evolution de la dhésion en mélieu agressif. Ecole des Mines de Paris. Thèse 2002.
- [49] F. Coeuille. Revêtements polymers de canalization de fluide : caractérisation et evolution de la dhésion en mélieu agressif. Ecole des Mines de Paris. Thèse 2002.
- [50] C. Jacquot, M. Jacquot, S. Desobry. Vieillissement des biopolymères. CFIA. Metz,France, octobre 2011.
- [51] **R.Tidjani, R.Arnaud.** Foramation of treeing figures during the photo-oxidation of polyolefins.1999.
- [52] **L. Douminge.** Etude du comportement du PEHD sous irradiation ultraviolette ou Sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence.Université La Rochelle, 2010

- [53] **A.V.Shyichuk.** Comparison of UV-degradation depth-profiles in polyethylene, polypropylene and ethylene-propylene copolymer. *Polymer Degradation and stability*.2005
- [54] Rabek, J.F., photostabilization of polymers : principes and application 1990, elsevier science publisher, angleterre.
- [55] **J. Richeton.** Influence of temperature and strain rate on the mechanical behavior of three amorphous polymers, (2006).
- [56] **Rachid EL AIDANI,** Effet du vieillissement sur les propriétés de la membrane humidifuge en e-ptfe/nomex® utilisée dans les vêtements de protection contre les incendies. (2012)
- [57] **Frédérique Salpin.,** Laine et Colorants : fixation, quantification et vieillissement. Etude par spectrométrie Raman, THESE DE DOCTORAT, Soutenue le 14 mars 200
- [58] **McMILLAN P.F., HOFMEISTER A.M.,** Infrared and Raman Spectroscopy. In *Spectroscopic methods in mineralogy and geology. Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America*, 1988, vol. 18, p. 99-160
- [59] **Tang, L., Sallet, D., Lemaire, J.,** *Macromolecules*, 1981, 15, p.1437
- [60] **these redjala** étude de l'influence du vieillissement thermique et l'ultraviolet sur la propriété du polycarbonate.