

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université du 8 Mai 1945 -Guelma-

Faculté des sciences et de la technologie

Département de Génie mécanique



Thèse de Doctorat

Option : Construction & productique

Présentée par :

LADACI NAOURI

**Effet du Vieillissement et Analyse des Mécanismes du Comportement
Mécanique et Tribologique d'un PEHD.**

Devant le Jury :

Président	: K.CHAOUI	Professeur	Université de Annaba
Rapporteur	: A. BELBAH	M.C.A	Université de Guelma
Examineurs :	K. ZEMOUR	Professeur	Université de Annaba
	F.GHELDANE	Professeur	Université de Annaba
	M.A. YALLESSE	Professeur	Université de Guelma
	B. BENDJEMIL	Professeur	Université de Guelma

Remerciements

Je remercie vivement mon encadreur Monsieur **Ahmed Belbah** pour l'aide précieuse et la grande disponibilité lors de l'élaboration de ce mémoire.

Je tiens à remercier Professeur **Kamel Chaoui** de l'Université de Annaba, qui m'a fait l'honneur d'être le président du jury de cette thèse.

Un grand merci également à Monsieur **M^{ed} Athmane Yallessse** d'accepter de juger ce travail et d'avoir participé à ce jury.

Mes remerciements vont également à Monsieur **Badis bendjemil** professeur de l'université de Guelma d'accepter de juger cette thèse et de participer à ce jury.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur **Farid Ghaldane** professeur de l'université de Annaba d'avoir accepté de participer à ce jury.

Mes remerciements vont également à Monsieur **Kamel Zemour** professeur de l'université de Annaba pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de juger ce travail en tant qu'examineur et d'avoir participé à ce jury.

J'exprime mes remerciements à Monsieur **Kheirddinne Kraim**, docteur à l'Ecole Nationale Supérieure de l'Enseignement Technologique "ENSET" d'Azzaba, à son aide qu'il m'a accordée.

Je remercie Mr **A.R Nemamcha** responsable du laboratoire des matériaux de département de génie des procédés pour la réalisation des essais de DSC.

Mes remerciements aussi à tous les enseignants et au personnel technique et administratif du département de mécanique de l'université de Guelma.

Je tiens à remercier les membres du laboratoire du Centre de Développement des Technologies Avancées (CDTA) de réaliser des essais de DRX et de MEB.

Je ne peux pas oublier ma famille pour m'avoir encouragée et soutenue dans les moments difficiles, en particulier mes parents, ma femme et mes enfants Yahia et Anes.

MERCI A TOUS

Résumé :

Les matériaux polymères vieillissent sous l'impact de diverses agressions qui peuvent subir dans leur environnement d'usage telles que l'exposition aux rayonnements UV et la variation de température, ces deux facteurs peuvent entraîner une dégradation. Cette dégradation progressive de leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques est un problème crucial pour de nombreuses applications, dont les canalisations.

Dans le présent travail, nous avons étudié l'effet de deux types de vieillissement sur le comportement mécanique et tribologique du PEHD80 utilisé pour le transport de l'eau. Le premier est le vieillissement par irradiation ultraviolette, tandis que le deuxième par température.

L'analyse thermique par DSC (Calorimétrie Différentielle à Balayage) a montré qu'en fonction du mode de vieillissement, la structure du PEHD80 évolue plus ou moins rapidement ce qui révèle une augmentation du taux de cristallinité du PEHD80 vieilli. Cette évolution est confirmée par des essais de traction et de résilience réalisés dans différentes conditions.

Dans une première partie, nous avons réalisé des essais de traction sur des éprouvettes vieilles à différentes durées d'irradiation (200 h, 400 h, et 800 heures) et d'autres vieilles à différentes températures (-10 °C, 0 °C et 23 °C). Les résultats de l'étude montrent également que le module d'élasticité et la résistance à la rupture sont augmentés tandis que l'allongement à la rupture a diminué.

Les essais de résilience sur éprouvettes avec ou sans entaille ont montré les effets possibles du vieillissement (soit par radiation UV ou par température) sur la résistance aux chocs du PEHD80. Nous avons constaté une nette diminution de cette résilience dans les deux cas.

La seconde partie a été consacrée à une étude tribologique du PEHD80, où on a mis en évidence l'influence des paramètres tribologiques telles que la charge et la vitesse sur le comportement en frottement et à l'usure du PEHD80, et l'effet du vieillissement sur le comportement du matériau. Les résultats ont montré qu'une augmentation de la charge et de la vitesse accroît l'usure, l'influence du vieillissement par irradiation UV sur la perte en masse est plus significative que celle du vieillissement par température.

Mots-clés : polyéthylène haute densité, vieillissement accéléré, transition vitreuse, rayonnement ultraviolet ...

ملخص :

تحت تأثير العوامل المختلفة التي يمكن أن تخضع لها في بيئة استخدامها تصيب اللدائن الشبخوخة مثل تعرضها للأشعة فوق البنفسجية و التغيير في درجة الحرارة، ويمكن لهذان العاملان ان يؤديا إلى تدهمها. هذا التحطم التدريجي لخصائصها الفيزيائية وكيميائية والميكانيكية هي مسألة حاسمة بالنسبة للعديد من التطبيقات، بما في ذلك القنوتات. في هذا العمل ، درسنا تأثير نوعين من الشبخوخة على السلوك الميكانيكي والاحتكاكي ل PEHD80 المستخدم لنقل الماء . الأول هو الشبخوخة عن طريق الأشعة فوق البنفسجية، في حين أن الثانية هي تأثير درجة الحرارة. أظهر التحليل الحراري (الفرق الضوئي التفاضلي) التي وفقا لنوع الشبخوخة، تتطور بنية PEHD80 بسرعة أكثر أو أقل، ويشير إلى زيادة في نسبة تبلور PEHD80 المصاب بالشبخوخة. هذا ما تؤكد اختبارات الشد ومقاومة الصدمات التي أجريت في ظل ظروف مختلفة .

في الجزء الأول ، أجرينا اختبارات الشد على عينات مصابة بالشبخوخة في أوقات مختلفة الاشعاع (200 ، 400 و 800 ساعة) واخرى تعرضت للشبخوخة عند درجات حرارة مختلفة (-10 ° م ، 0 ° م و 23 ° م) . تظهر نتائج الدراسة أيضا أن معامل المرونة والقوة عند الكسر قد ارتفعت اما نسبة الاستطالة فقد انخفضت.

اختبارات مقاومة الصدمات على عينات ذوات أو بدون الشق بينت الآثار المحتملة للشبخوخة (إما عن طريق الأشعة فوق البنفسجية أو الحرارة)على PEHD80 . لقد لاحظنا انخفاض هذه المقاومة في كلتا الحالتين.

خصص الجزء الثاني لدراسة تآكل PEHD80 ، حيث بيننا بوضوح تأثير عوامل الاحتكاك مثل الحمولة والسرعة على سلوك الاحتكاك و التآكل ل PEHD80 ، وتأثير الشبخوخة على سلوك المعدن. أظهرت النتائج أن الزيادة في الحمولة و السرعة يؤدي الى زيادة التآكل ، وتأثير الشبخوخة عن طريق الأشعة فوق البنفسجية على فقدان الكتلة هو أكثر أهمية الشبخوخة بالحرارة .

كلمات مفتاح: البولي ايثيلين العالي الكثافة، الشبخوخة المسرعة، التحول الحرجي ، الأشعة فوق البنفسجية ...

Abstract:

Polymeric materials get aged under the impact of diverse aggressions' which they can undergo in their use environment such as the exposure to UV radiation and temperature variation, but factors can lead to their degradation. This gradual degradation of their physicochemical and mechanical properties is a critical problem for various applications, of which pipes.

In the present work, we have studied the effect of two types of aging on their mechanical and tribological behavior of HDPE80 used water transportation. The first is the aging by UV radiations, and the second by temperature.

Thermic analysis by DSC (Differential Scanning Calorimetry) has shown that in function of the aging mode, the HDPE80 structure evolves more or less rapidly which reveals a rise in the amounts of crystallinity of the aged HDPE80. This evolution is confirmed by tensile and impact tests carried in different conditions.

In a first part , we achieved an tensile tests on aging samples at different radiation durations (200 h , 400 h and 800 hours) and other aged at different temperatures (-10°C , 0°C and 23°C) . The results of the study show that the modulus of elasticity and failure stress augment while elongation at break value diminishes.

Samples resilience experiment with and without notches showed the possible effects of aging (either by UV radiation or by temperature) on the resistance to the shocks of HDPE80. We noticed a diminution of this resilience in both cases.

The second part, was devoted to a tribological study of HDPE80, where we put in evidence the influence of tribological parameters such as load and speed on the friction behavior of HDPE80, and the effect of aging on the behavior of the material. The results have shown that an increase of the load and speed augment the wear, the aging influence by UV radiation on the loss on mass is more significant that of the aging by temperature.

Key words: high density polyethylene, accelerated aging , glass transition , ultraviolet radiations ...

Table des matières

Remerciements

Résumé

Table des matières

Abréviations

Introduction générale..... 1

Chapitre I : Généralités sur les polymères et Vieillessement des polymères

Partie I : Généralités sur les polymères

I.1 Définitions	3
I.2 Types des polymères	4
I.2.1 Les homopolymères	4
I.2.2 Les copolymères	5
I.3 Structure des polymères.....	6
I.3.1 Polymères linéaires	6
I.3.2 Polymères ramifiés	7
I.3.3 Polymères réticulés.....	7
I.4 Classification des polymères	8
I.4.1 Point de vue structure physique	8
I.4.2 Point de vue thermomécanique.....	9
I.5 Propriétés des polymères.....	11
I.5.1 Propriétés Thermiques	11
I.5.2 Propriétés mécaniques :.....	12
I.6 Autres propriétés	16
I.7 Processus d'élaboration des polymères :.....	16
I.8 Les adjuvants	18
I.9 Le matériau polyéthylène (PE)	19
I.10 Quelques caractéristiques générales du polyéthylène	30
I.11 Application des polymères en tuyauterie	32
I.12 Frottement et usure des polymères	35

Partie II. Vieillissement des polymères

II.1 introduction	39
II.2 Définition	39
II.3 Types de vieillissement	39
II.3.1 Vieillissement physique	39
II.3.2 Vieillissement chimique	42
II.4 Mécanisme de coupures des chaînes	43
II.5 Mécanisme de la photo-oxydation du polyéthylène	45
II.6 Paramètres déterminants pour le vieillissement	45
II.7 Tests de vieillissement	46
II.7.1 Vieillissement naturel	46
II.7.2 Vieillissement artificiel	47

Chapitre II : Travaux antérieurs

Travaux antérieurs.....	49
-------------------------	----

Chapitre III : Partie Expérimentale : Caractérisation physique et Mécanique.

III.1 Introduction....	66
III.2 Présentation des matériaux étudiés.....	66
III.3 Essais de vieillissement.....	66
III.3.1 Vieillissement accéléré par UV.....	67
III.3.2 Vieillissement accéléré par température.....	68
III.4 Caractérisation physique.....	68
III.4. 1 Analyse Enthalpique Différentielle DSC.....	68
III.4.1.1 Principe de l'analyse.....	69
III.4.1.2 Appareillage de mesure.....	70
III.4.1.3 Procédure expérimentale.....	71
III. 4.1.4 Résultats et discussions.....	73
III.4.2 Microscope électronique à balayage MEB	77

III.5 Caractérisation mécanique	79
III.5 Essais de traction.....	79
III.5.1 Techniques expérimentales.....	81
III.5.2 Résultats et discussions.....	82
1. Vieillissement par irradiation UV	86
2. Vieillissement par température	93
III.5.3 Conclusion	96
III.6 Essai de résilience.....	98
III.6.1 Matériels et méthodes	99
1. Eprouvettes sans entaille.....	99
2. Eprouvettes avec entaille.....	100
III.6.2 Résultats et discussions.....	102
1. Effet d' irradiation UV	102
2. Effet de la température	103
III.6.3 Conclusion.....	107
III.7 Caractérisation tribologique	109
III.7.1 Introduction.....	109
III.7.2 Conditions tribologiques.....	109
III.7.3 Dispositif expérimentale.....	110
III.7.4 Résultats et discussions.....	111
1. Vieillissement par irradiation UV	114
2. Vieillissement par température	118
III.7.5 Conclusion	120
Conclusion générale	122
Référence bibliographique	124

Introduction générale :

L'utilisation de canalisations en polyéthylène haute densité (PEHD) est assez répandue dans le domaine de transport et de distribution d'eau potable. Pour ce type d'application, la connaissance précise du comportement mécanique du matériau utilisé et de sa tenue à long terme est de première importance.

En effet, sa facilité de mise en œuvre, son faible coût de production et ses caractéristiques mécaniques variées, sont autant d'atouts qui ont conduit les opérationnels à privilégier ce type de matériau.

Cependant, en environnement extérieur, plusieurs facteurs tels que le lessivage par l'eau de pluie, les rayonnements ultra-violet (UV) et les variations saisonnières de température peuvent entraîner une dégradation chimique du polymère et, à terme, sa fragilisation. Ces dégradations accélèrent le processus de vieillissement et réduisent la performance du réseau. Ce qui se traduit par des pertes d'eau croissantes. Les pertes enregistrées traduisent que les conduites sont arrivées au stade de vieillissement et donc une limitation sévère à leur utilisation.

L'objectif de cette thèse est d'étudier l'effet du vieillissement sur le comportement mécanique et tribologique du PEHD80. Compte tenu de la sensibilité des matériaux polymères aux agents environnementaux (température, humidité, rayonnements solaires et oxygéné de l'air), ces canalisations risquent de se dégrader plus ou moins rapidement. Il est donc primordial de prédire la durée de vie de ces tubes en conditions d'utilisation.

Pour pouvoir atteindre un tel objectif, il faut comprendre les mécanismes responsables de la dégradation et l'effet de cette dégradation sur les différentes propriétés. En effet, le vieillissement des polymères thermoplastiques entraîne une évolution irréversible de leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques, qui résulte de la modification de la structure chimique des macromolécules induites par la chaleur, l'absorption de l'énergie lumineuse et l'humidité.

Pour mener à bien ce travail, Cette étude s'articule en trois chapitres. Le premier chapitre est une revue bibliographique sur les polymères où on a décrit : la définition des polymères, leurs types, leur architecture, leurs propriétés, leur classification et leurs processus de

fabrication. Cette partie présente aussi une description générale de notre matériau d'étude, le polyéthylène à haute densité, ainsi qu'une revue sur l'application des polymères en tuyauterie et leur comportement en frottement et à l'usure. Il présente aussi dans une deuxième partie quelques notions sur le vieillissement des polymères.

Le deuxième chapitre introduit également des travaux de nombreux auteurs dans le domaine de vieillissement des polymères.

Le troisième chapitre appelle à la partie expérimentale, est consacré à la caractérisation du comportement physique et mécanique de notre matériau d'étude (PEHD80).

En effet, il nous a été indispensable avant de commencer toute sorte de dégradation, de connaître au mieux les propriétés de nos échantillons, une technique de la calorimétrie différentielle à balayage a été utilisée afin de déterminer les variations induites par le vieillissement accéléré sur le PEHD80.

Les résultats obtenus dans ce chapitre constituent donc le point de départ de tous les autres essais.

La caractérisation mécanique du PEHD80 est basée sur deux types d'essais mécaniques ; la traction et la résilience, ce chapitre présente dans un premier temps, les résultats de l'effet du vieillissement par irradiations ultraviolettes à différentes durées d'irradiation (200 h ,400 h et 800 heures), et à différentes températures (0°C, 10°C et 23 °C) dans un second temps, sur le comportement mécanique du PEHD80.

Ce chapitre est réservé aussi à la caractérisation tribologique du PEHD80, puisque ce matériau peut être intégré dans les systèmes mécaniques pour être le siège des phénomènes de frottement et d'usure mettant en jeu ses propriétés tribologiques. L'influence des paramètres tribologiques telles que la vitesse et la charge appliquée sont aussi étudiées.

Pour conclure, un bilan du travail réalisé dans cette étude va dresser à la lumière des objectifs initialement énoncés, à savoir, la prédiction de la durée de vie des canalisations en PEHD vieillis par irradiation UV ou par température.

Cette thèse se termine par une conclusion générale de cette étude.

Partie I : Généralités sur les polymères :

I.1 Définitions :

Les polymères sont constitués d'un grand nombre d'unités fondamentales, appelées monomères.

Un monomère est un composé constitué de molécules simples pouvant réagir avec d'autres monomères pour donner un polymère. Il est composé principalement de carbone et d'hydrogène (figure I.1).

Exemple : $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ Monomère de l'éthylène.

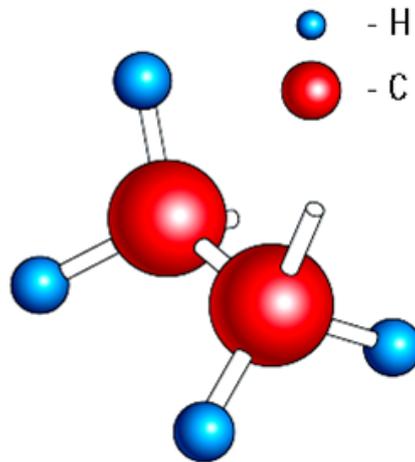


Figure I.1 : Structure chimique du Polyéthylène (PE).

On distingue les polymères issus d'éléments naturels tels que le latex, le bois, ou le coton et les polymères obtenus par synthèse organique à partir d'éléments tels que le charbon, ou les hydrocarbures gazeux. Les polymères, substances organiques macromoléculaires, sont obtenus par l'assemblage des monomères de base. Cette opération s'appelle la réaction de polymérisation [1].

La polymérisation est la réaction qui, à partir des monomères, forme en les liant des composés de masse moléculaire plus élevée, les polymères ou macromolécules. Les noyaux des monomères sont le plus souvent constitués d'un atome de carbone (molécules organiques) ou d'un atome de silicium (polymères siliconés).

Les polymères sont parfois appelés macromolécules; cela est dû au fait que ces polymères peuvent atteindre une taille importante (jusqu'à $180\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

On peut établir une analogie entre un polymère et un collier de perles (figure I.2). La perle symbolisant le monomère et le collier fini symbolisant le polymère.

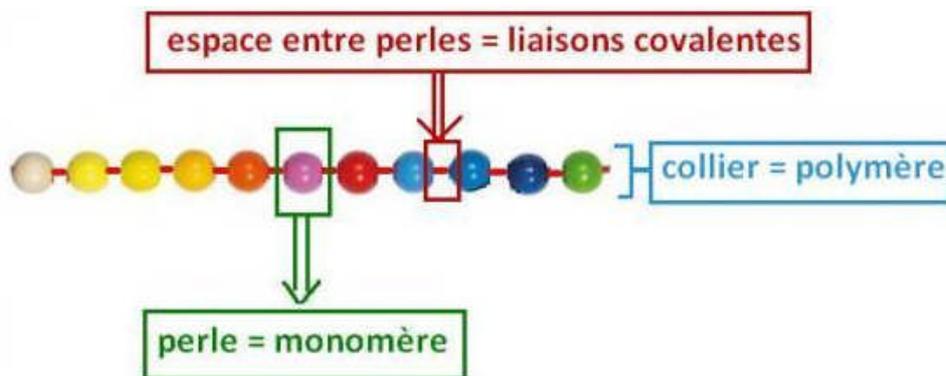
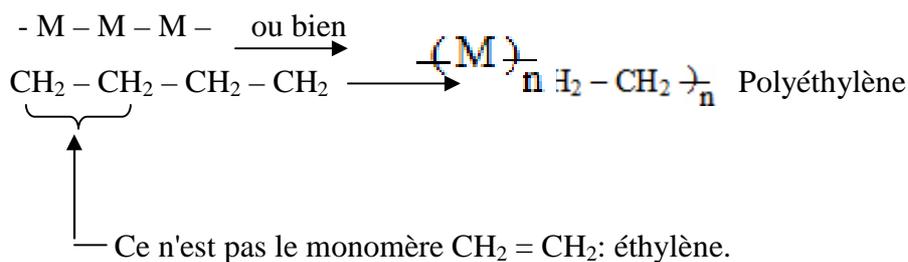


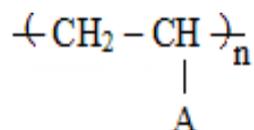
Figure I.2 : Analogie entre un collier de perles et un polymère [2].

I.2 Types des polymères :

I.2.1 Les homopolymères: sont composés d'une seule unité structurale récurrente et identique à elle-même.



Les homopolymères résultent de la polymérisation d'un seul type de monomère. Pour décrire les différents types d'enchaînements des unités récurrentes, on considère l'exemple des polymères vinyliques de formule générale:



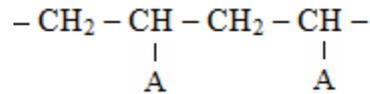
Où :

A : est un groupement variant d'un polymère vinylique à l'autre.

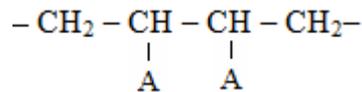
Les réactions de polymérisation qui conduisent à de telles structures procèdent par addition, sur une molécule monomère, d'un centre actif porté par la chaîne polymère en cours

de croissance. Il en résulte deux structures possibles pour le nouveau centre actif formé, ce qui correspond à quatre isomères différents pour la séquence formée de deux motifs successifs.

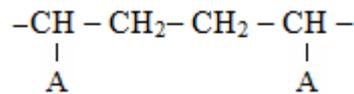
- enchaînement tête à queue:



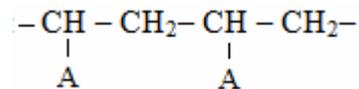
- enchaînement queue à queue:



- enchaînement tête à tête:



- enchaînement queue à tête:



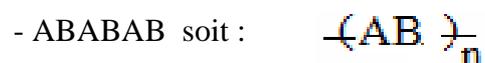
L'enchaînement de type tête à queue est le plus souvent énergétiquement favorisé au cours de la réaction de polymérisation. Il correspond à la formation d'un polymère dit régulier. Néanmoins, et tout particulièrement pour les polymères autre que vinylique; l'importance des irrégularités d'enchaînements ne doit pas être négligée [3].

I.2.2 Les copolymères : On appelle copolymère un composé macromoléculaire résultant de la polymérisation de deux monomères A et B appelés comonomères selon la disposition relative des motifs A et B.

- Les copolymères statistiques : AABABBAAABA-

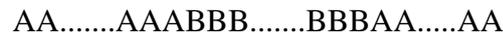
Pour lesquels, on obtient une répartition aléatoire des motifs A et B le long de la chaîne. La structure de ces copolymères est déterminée par la composition initiale du mélange de monomères et par les valeurs de réactivité du couple de monomères considéré (partie polymérisation).

- Les copolymères alternés :



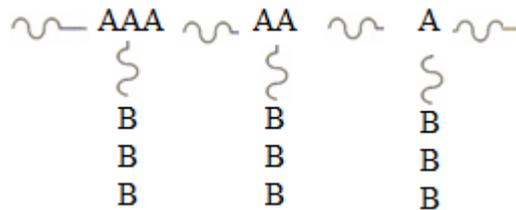
Qui présentent une alternance régulière des motifs A et B.

- Les copolymères à bloc ou séquencés :



Correspondant à l'alternance de blocs de polymère (ou séquences) à motif A et de polymère à motif B.

- Les polymères greffés (PS choc) :



Correspondant à la fixation de greffons de polymère à motif B sur un tronc de polymère à un motif A.

Les propriétés caractéristiques des copolymères sont déterminées par la nature des co-monomères et leurs proportions relatives, mais aussi par la fréquence des alternances – AB – le long de la chaîne. Pour une même composition moléculaire, la structure d'un copolymère peut se varier, de manière constante, de copolymère alterné au copolymère à blocs [3].

I.3 Structure des polymères (macromolécules) :

La soudure des groupes moléculaires du monomère peut donner naissance à trois types principaux de macromolécules :

- Polymères linéaires.
- Polymères ramifiés.
- Polymères réticulés.

I.3.1 Polymères linéaires :

Les polymères les plus simples sont formés d'un alignement de monomères. Les liaisons entre ces monomères se réalisent dans une seule direction. Il s'agit donc de macromolécules filiformes, que l'on qualifie de linéaires figure I.3.

Exemple : le Teflon.

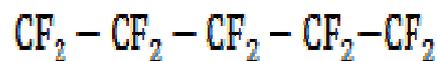


Figure I.3 : Schématisation d'une chaîne linéaire.

I.3.2 Polymères ramifiés :

Un polymère linéaire qui, dans certains cas, présente des « accidents » de polymérisation conduisant à des branchements, est qualifié de ramifié figure I.4.

Exemple : le polyéthylène (PE).

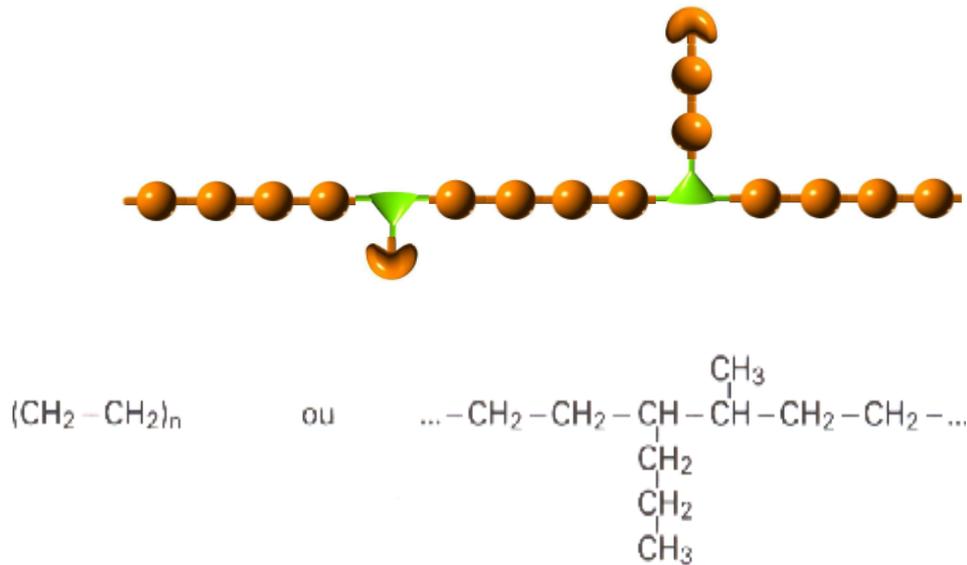


Figure I.4 : Schématisation d'un polymère ramifié.

I.3.3 Polymères réticulés (tridimensionnels) :

Certaines molécules peuvent se lier entre elles, elles se nomment alors réticulées. Il s'agit d'un pontage entre les chaînes.

Le plus souvent, ces liaisons sont tridimensionnelles figure I.5, c'est-à-dire qu'elles se développent dans les trois directions de l'espace, donnant une structure en volume (parfois bidimensionnelles, ne se développant que dans un plan).

Exemple : le caoutchouc.

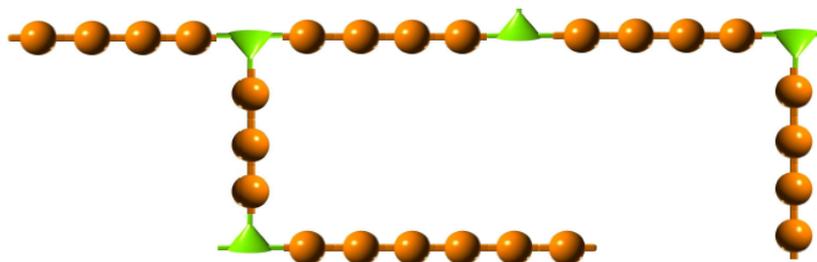


Figure I.5 : Schématisation d'un polymère réticulé.

Ces molécules sont dites à masse moléculaire élevée puisque, advenant le retrait ou l'ajout d'unités au sein de la composition, l'effet est négligeable sur ses propriétés moléculaires.

Ils peuvent se présenter sous forme liquide (avec une viscosité plus ou moins notable) ou solide à température ambiante. Les polymères ont un comportement viscoélastique puisqu'ils démontrent des caractéristiques à la fois élastiques et visqueuses, ce qui explique leur modelage plus aisé et une meilleure résistance aux changements permanents [03].

I.4 Classification des polymères :

I.4.1 Point de vue de la structure physique :

On distingue deux types de polymères : **les semi-cristallins et les amorphes.**

La structure des polymères amorphes est comparable à celle des liquides ou de verre, caractérisée par l'absence d'ordre moléculaire à grande distance. Les chaînes macromoléculaires ont une conformation de pelotes statistiques (désordonnées et enchevêtrées) (figure I.6). A l'état solide, elles ont la même conformation qu'à l'état liquide ou caoutchoutique. Les polymères amorphes se distinguent des polymères semi-cristallins par une bonne transparence, une forte rigidité, un faible retrait. En revanche, ils sont perméables pour la vapeur d'eau et certains gaz, et montrent un vieillissement physique plus marqué [4,5].

Lorsqu'un certain nombre de conditions favorables sont réunies, régularité structurale, présence de germes, refroidissement lent après la fusion, l'orientation des chaînes, les polymères peuvent donner lieu à une cristallisation partielle caractérisée par une organisation locale de chaînes parallèlement les unes aux autres et liées par les forces intermoléculaires de Van-Der-Waals. Ils se présentent alors sous la forme d'une suspension de particules cristallines appelées lamelles cristallines dans une matrice amorphe. Les deux phases sont liées entre elles car certaines macromolécules ont des segments dans différentes lamelles cristallines et d'autres segments dans la phase amorphe [6,7,8,9].

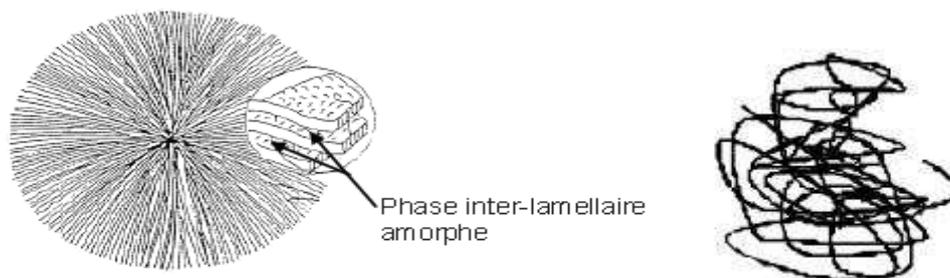


Figure I.6 : Schéma des chaînes macromoléculaires dans un polymère amorphe [7].

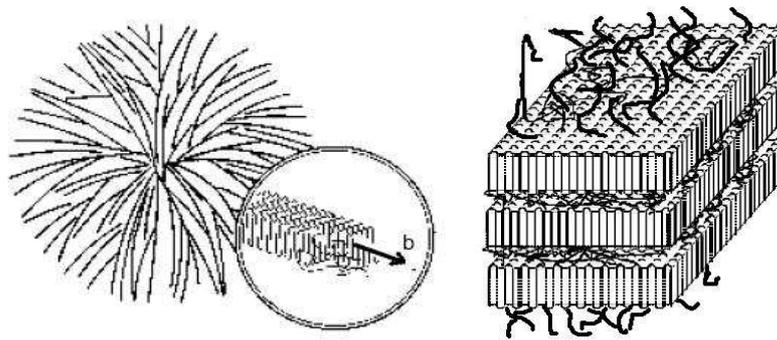


Figure I.7: Structure sphérolitique d'un polymère semi-cristallin [7].

Dans certains cas, refroidissement lent, les lamelles cristallines peuvent s'organiser en "Superstructures" à symétrie radiale, les sphérolites, (figure I.7) dont le diamètre peut atteindre quelques dizaines de millimètre [4].

La vitesse de refroidissement du polymère fondu a une influence aussi sur la taille des lamelles cristallines qui à son tour a une grande influence sur le comportement mécanique des polymères semi-cristallins. Dans des pièces massives (épaisseur > 1 mm) on peut s'attendre à une hétérogénéité plus ou moins marquée de la distribution spatiale des tailles des cristallites et taux de cristallinité. Un refroidissement plus rapide en surface qu'au cœur, en raison de la conductivité thermique des polymères, conduit à la formation de peaux très différentes des zones internes sur le plan morphologique [4,9].

I.4.2 Point de vue thermomécanique :

Du point de vue de leur mise en œuvre et de leur comportement mécanique, les polymères peuvent être classés en trois catégories principales : les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères.

I.4.2.1 Les thermoplastiques :

Sous l'effet de la chaleur, il se ramollit et devient malléable, en se refroidissant, il se durcit en conservant la forme donnée à chaud. Ex : (comme le polyéthylène par exemple) a une architecture linéaire ou ramifiée dont la cohésion est assurée grâce à des liaisons secondaires d'origine électrostatiques de Van der Waals ou par des liaisons dipolaires comme les liaisons hydrogènes, entre autres. Cependant toutes ces liaisons secondaires sont facilement rompues lorsque l'agitation thermique augmente. Ainsi, leur module d'élasticité et leur viscosité en écoulement diminuent sous l'effet de la température.

Le caractère particulier des thermoplastiques est d'avoir la possibilité de subir une histoire thermomécanique et d'être ramené par des moyens physiques à leur état initial par traitement thermique (en les chauffant jusqu'à leur point de fusion puis en les refroidissant lentement). Il est alors possible de changer leur forme plusieurs fois et donc de les recycler (mais pas indéfiniment). Les thermoplastiques peuvent être totalement amorphes ou bien semi-cristallins. En effet, les macromolécules linéaires ou ramifiées du polymère peuvent s'organiser de façon plus ou moins ordonnée et constituer des phases cristallines dispersées dans une matrice amorphe [10].

Dans cette catégorie se trouvent les polymères suivants :

- Le polycarbonate : PC (verre organique).
- Les polyamides : PA (Nylon).
- Les styréniques : PS, PSE.
- Les polyoléfinés : PE, PP.
- Les vinyliques : PVC.

I.4.2.2 Les thermodurcissables :

Sous l'effet de la chaleur, ils deviennent durs et ne peuvent plus fondre. Une nouvelle hausse de température mènerait à une destruction du polymère.

Ils sont amorphes et composés d'un réseau tridimensionnel de macromolécules solidaires non seulement par des liaisons secondaires, mais également par des liaisons covalentes induites entre autres par des pontages de brins de chaînes.

Ces polymères ne peuvent pas être recyclés, car ils ne peuvent revenir à leur état initial même par traitement thermique : leur transformation est irréversible. A chaud, ils se dégradent par rupture des chaînes moléculaires puisqu'ils ne sont pas susceptibles de fondre.

Dans cette catégorie se trouvent les polymères suivants :

- Les phénoplastes (Bakélite®).
- Les polyépoxydes (Araldite®).
- Les polyuréthanes : PU.
- Les silicones.

I.4.2.3 Les élastomères :

Ils s'étirent sous l'effet d'une action mécanique et reviennent à leur forme initiale lorsque l'action mécanique cesse. Ex : (comme par exemple, les caoutchoucs des pneumatiques ou les

jointes d'appareils sous pression) sont également amorphes, présentent une architecture tridimensionnelle faiblement réticulée et se caractérisent principalement par leur grande déformabilité, avec des allongements réversibles qui peuvent aller jusqu'à plusieurs centaines de pourcent de leur longueur initiale (comportement caoutchoutique). Cette grande capacité de déformation réversible est due à la souplesse des chaînes et à la grande longueur des segments moléculaires entre deux nœuds de réticulation [10].

Dans cette catégorie se trouvent les polymères suivants :

- Le polyisoprène : NR (caoutchouc naturel).
- Le polyisoprène de synthèse : IR.
- Le polychloroprène (Néoprène).
- Les polysiloxanes (silicones).

I.5 Propriétés des polymères :

I.5.1 Propriétés thermiques :

I.5.1.1 Effet de la température sur l'état structural : Tg, Tf.

Lorsque la température augmente, l'énergie thermique fournie aux molécules augmente leur mobilité : les rotations autour des liaisons C-C du squelette des chaînes sont plus aisées (changements de conformations). Le nombre de liaisons de faible intensité, Van der Waals, diminue quand la température augmente ce qui libère les mouvements moléculaires.

Nous considérerons que la température de transition vitreuse d'un matériau Tg, est la température en-dessous de laquelle les molécules ont une faible mobilité relative ou autrement dit, à la plus grande modification de la capacité de déformation (figure I.8 b). La température Tg est habituellement utilisée pour les phases totalement ou partiellement amorphes telles que les verres et les plastiques. Les polymères thermoplastiques (non-réticulés) sont complexes car, en plus de posséder une température de fusion, Tf, au-dessus de laquelle leur structure cristalline disparaît, de tels plastiques ont une seconde température, plus basse, Tg en-dessous de laquelle ils deviennent rigides et cassants, et peuvent fissurer ou se briser en éclats.

Au dessus de Tg, les liaisons secondaires (Van der Waals) non-covalentes entre les chaînes des polymères deviennent faibles en comparaison de l'agitation thermique, et le polymère devient souple et capable de se déformer élastiquement ou plastiquement sans

rupture. Ce comportement est l'une des propriétés qui rendent la plupart des plastiques si utiles. Un tel comportement n'existe pas pour les plastiques thermodurcissables réticulés qui, une fois fabriqués, le sont de manière irréversible et se briseront en éclats plutôt que se déformer, sans jamais redevenir plastiques ni fondre en étant chauffés.

a) État vitreux : $T < T_g$

Dans une phase cristalline, les molécules sont rangées et alignées. Elles n'ont en revanche aucun ordre dans une phase vitreuse : elles forment des pelotes enchevêtrées. La mobilité des molécules de la phase vitreuse est d'autant plus faible que la température est basse. Ce qui confère à tous les polymères en général une bonne rigidité, une bonne résistance mécanique, et une faible capacité de déformation (figure I.8 a).

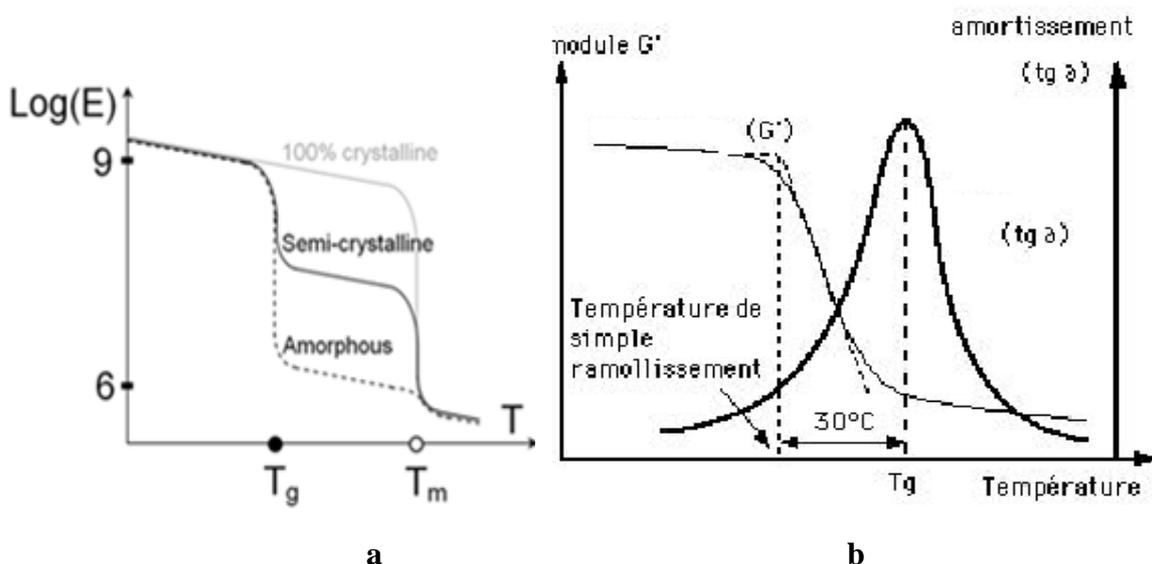


Figure I.8 : Influence de la température sur la rigidité d'un Polymère amorphe et celui semi-cristallin .

b) État caoutchoutique : $T_g < T < T_f$.

Il est dû à la phase amorphe et existe dans la quasi totalité des polymères. Il démarre généralement aux alentours de la température de transition vitreuse T_g et il est limité.

I.5.2 Propriétés mécaniques :

Les matériaux polymères sont utiles principalement en raison de leurs propriétés mécaniques. Par rapport aux métaux, les polymères et les plastiques ont un faible module d'élasticité et leur rapport résistance/poids est plus élevé. Les objets et structures en plastique ont des degrés de résistance au choc très variables, allant de très fragile à très tenace [11].

I.5.2.1 Comportement mécanique :

Les performances mécaniques des polymères restent encore leur atout majeur dans les principaux domaines industriels. Dans la pratique courante, le comportement en service des polymères est essentiellement limité à des déformations viscoélastiques faibles, l'objectif étant de ne pas dépasser le seuil de plasticité et d'éviter la rupture brutale ou différée. Il est donc important d'analyser avec soin l'influence des paramètres microstructuraux des polymères sur leur comportement pré plastique [12].

Le comportement des polymères à la déformation diffère de celui des métaux de construction en ce qu'il n'est pas seulement fonction de l'ordre de grandeur de la contrainte, mais également de la durée d'application.

De plus, la température et le mode d'application de la contrainte affectent beaucoup plus les propriétés mécaniques des polymères et des plastiques que celles des métaux. Ces propriétés peuvent aussi être influencées par le procédé de fabrication, un traitement ultérieur et l'âge du produit fini.

Le comportement des polymères cristallins à la déformation est beaucoup plus complexe que celui des polymères amorphes. La plupart des polymères cristallins renferment des parties amorphes qui ont un comportement visco-élastique. La mobilité moléculaire du polymère cristallin disparaît bien au-dessous de T_g . Le matériau adoptera alors le comportement d'un solide élastique dur. Au-dessus du point de fusion (T_f), le polymère n'est plus cristallin et se comporte comme un liquide visco-élastique amorphe. Entre T_g et T_f et un peu au-dessous de T_g , c'est-à-dire à la température d'utilisation des matériaux, le comportement sous l'effet d'une contrainte est complexe.

Dans des applications techniques, la déformation est un facteur bien plus important pour les plastiques que pour les autres matériaux. Le projeteur doit donc bien connaître le comportement mécanique des matériaux polymères pour ne pas dépasser les contraintes maximales permises afin d'éviter des ruptures. Comme pour la plupart des matériaux, une simple courbe traction-allongement constituera un bon élément de base pour connaître le comportement mécanique de tel plastique ou de tel polymère. Cette courbe est habituellement établie à partir des mesures successives des forces exercées sur l'éprouvette, lorsqu'on soumet celle-ci à une traction à vitesse constante d'allongement jusqu'à la rupture. Les différents domaines de la courbe (figure.1.9) représentent la relation contrainte-déformation (en traction).

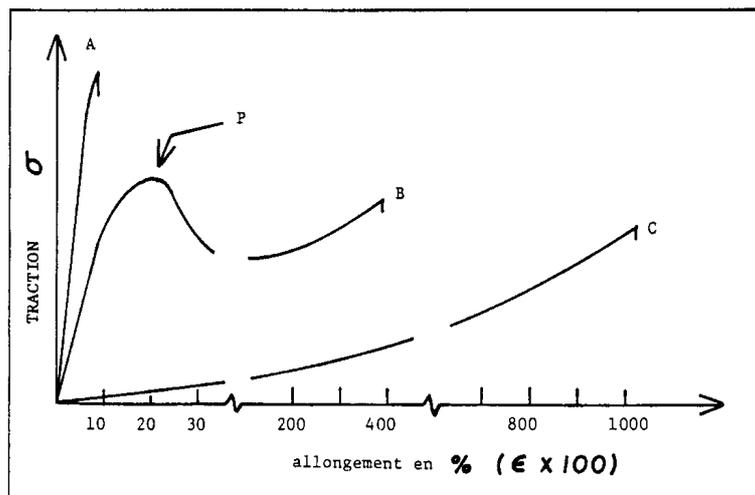


Figure I.9 : Courbe générale traction-allongement des matériaux polymères:

A : Polymère thermodurcissable; B : Polymère thermoplastique; C : Elastomère.

Le tableau I.1 résume le comportement (contrainte - déformation) de différents groupes de polymère.

	Type de matériaux polymères			
Caractéristiques des matériaux polymères	Dur et fragile	Dur et résistant	Dur et tenace	Mou et tenace
	PS, PMMA, phénoliques	PVC rigide, mélange de PS	PE, PTFE	PVC plastifié, caoutchoucs
Module d'élasticité	élevé	élevé	élevé	élevé
Contrainte à la limite élastique	nulle	élevée	élevée	faible
Résistance à la rupture	mod.	élevée	élevée	mod.
Allongement à la rupture	faible	mod.	élevé	élevé

Tableau I.1 : Caractéristiques du comportement (contrainte-déformation) des matériaux polymères.

Suivant la température (T), les propriétés mécaniques des polymères varient. De plus, comme ils sont métastables, il y a donc une évolution de leur comportement en fonction du temps (t) [13].

Les courbes de la figure I.10, obtenues en traction avec la méthode vidéométrique, montre le comportement plastique aux grandes déformations pour une sélection de polymères amorphes et semi cristallins (PEEK, PA6, PC, PVC, PP, PE, PTFE) à la température ambiante. On constate que le comportement de tous ces polymères est relativement semblable.

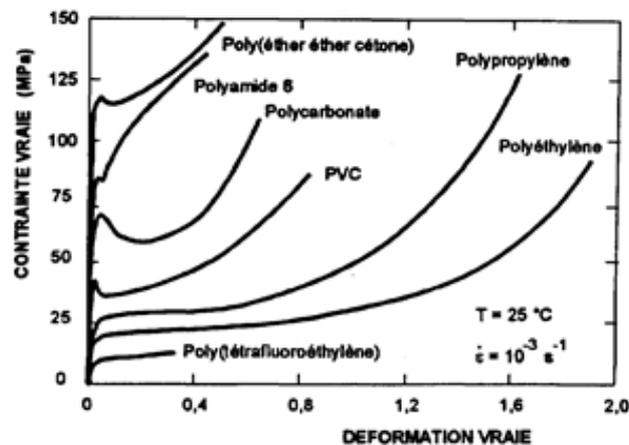


Figure I.10 : Courbes contrainte vraie – déformation vraie de divers polymères obtenues à 25° C avec la méthode vidéométrique [14].

I.5.2.2 Facteurs ayant une influence sur les propriétés mécaniques des polymères :

- La cristallinité (ou taux de cristallinité) correspond au pourcentage en poids de phase cristalline dans le matériau. Les cristaux ont une résistance chimique beaucoup plus élevée que la phase amorphe du même matériau. Les matériaux semi-cristallins sont ainsi généralement beaucoup plus résistants aux solvants organiques que les matériaux amorphes. Cela provient des interactions fortes entre les molécules dans les cristallites, que les solvants ne peuvent dissoudre.

- La température de transition vitreuse (T_g) correspond à la température à laquelle le polymère passe de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. Dans l'état vitreux (températures basses), les mouvements intermoléculaires (glissements des chaînes) sont bloqués. Lorsque les mouvements intermoléculaires sont possibles, c'est l'état caoutchoutique. La température de transition vitreuse dépend donc de la rigidité de la chaîne polymère (une chaîne rigide aura une T_g haute, une chaîne souple aura une T_g basse), de la taille des groupes latéraux (des

groupes latéraux grands vont être des obstacles au glissement des chaînes et donc donner un polymère de haute T_g) et la force des interactions intermoléculaires (des interactions fortes donnant une haute T_g).

- Le taux de réticulation correspond à la densité de liaisons pontales entre les chaînes. Il est évident que la présence des liaisons covalentes entre les chaînes (polymères thermodurcissables) donne lieu à des propriétés différentes de celles des polymères purement linéaires (matériaux thermoplastiques) dont les seules liaisons intermoléculaires sont des liaisons faibles (Van der Waals, ponts hydrogène etc.). Par exemple, les thermoplastiques peuvent être fondus puis re-solidifiés alors que les thermodurcissables se décomposent à haute température mais ne fondent pas [15].

I.6 Autres propriétés :

D'autres caractéristiques des polymères sont largement exploitées dans leurs applications.

- **Leurs propriétés optiques :** Transparence (étuis de CD, bouteilles d'eau), translucidité, opacité, coloration.

- **Leurs propriétés électriques et électro-optiques :** Les polymères sont largement utilisés comme isolants électriques, en particulier dans les circuits électroniques et les gaines de câbles électriques. Il existe aussi des polymères conducteurs, soit à l'état intrinsèque, soit parce qu'ils sont chargés de particules de carbone conductrices.

Certaines molécules de polymères, rigides et allongées, sont susceptibles de s'orienter sous l'effet d'un champ électrique. Cet effet est utilisé dans des dispositifs d'affichage comportant des polymères de structure cristal-liquide. Lorsque le champ n'est pas appliqué, les molécules sont en désordre local, le matériau est opaque et d'apparence laiteuse. Lorsque le champ est appliqué, les molécules s'orientent dans la même direction et laissent passer la lumière [16].

I.7 Processus d'élaboration des polymères :

Actuellement les matières plastiques sont essentiellement produites à partir de la pétrochimie, le cycle suivant est le plus souvent déployé figure I.11 :

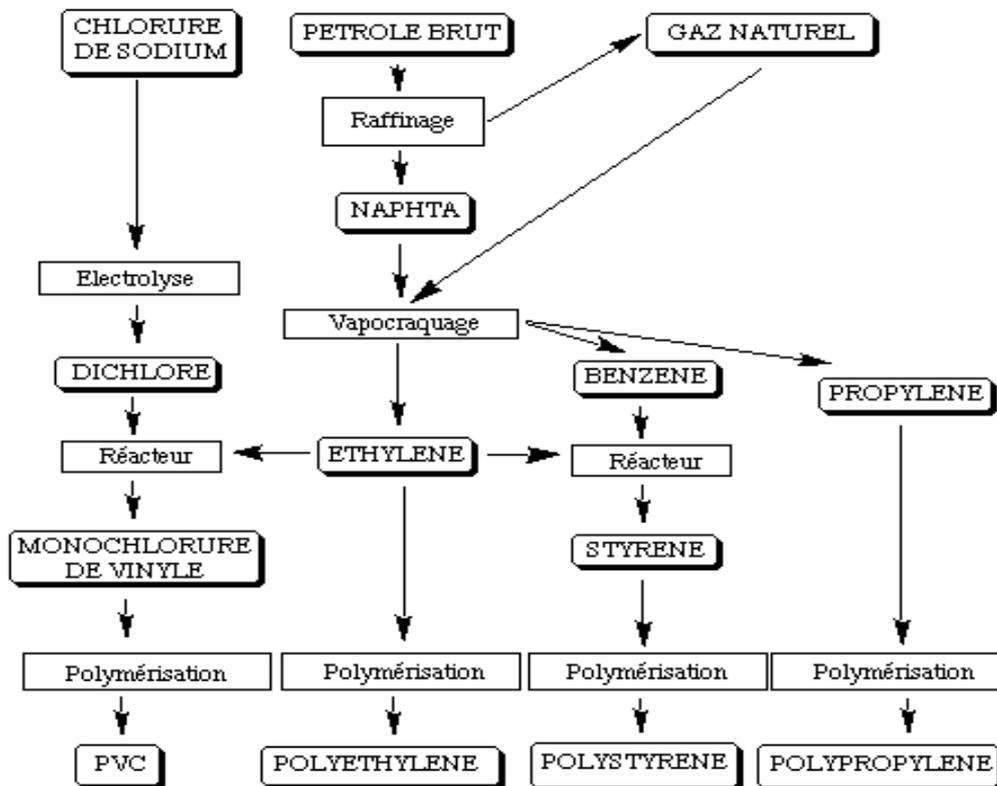


Figure I.11 : Grandes étapes de la fabrication des plastiques [17].

A partir de naphta, le producteur de plastiques prépare par vapocraquage (ou reformage) les grands intermédiaires de la pétrochimie, dont les monomères qui, sous l'effet de pression, température, catalyseurs deviendront des polymères (polycondensats), qui constituent les matières plastiques proprement dites, que l'on utilisera dans la transformation [17]. Le passage du monomère au polymère (combinaisons de monomères) se fait de trois façons :

- Polymérisation.
- Polycondensation.
- Polyaddition.

I.7.1 Les réactions de polymérisation :

Chaque monomère est isolé. Il est ensuite combiné avec d'autres monomères de même nature ou de nature différente lors d'une réaction chimique appelée réaction de polymérisation. Il existe plusieurs types de réaction de polymérisation.

I.7.2 La polyaddition (polymérisation en chaîne) : les monomères se soudent les uns aux autres de façon consécutive (un à un) sans élimination de résidus ;

I.7.3 La polycondensation : les fonctions chimiques des monomères interagissent entre elles, toutes en même temps et s'assemblent en dégageant de petites molécules. Le polymère obtenu est aussi appelé polycondensation [18].

Un polymère c'est : une matrice polymère + des adjuvants + éventuellement des Renforts.

Il est rare d'utiliser un polymère sous forme pure. Les adjuvants permettent de modifier les propriétés physiques et chimiques.

1.8 Les adjuvants :

De nombreux additifs entrent dans la composition finale des matières plastiques pour améliorer ou adapter plus finement leurs propriétés à leur utilisation. Ces adjuvants sont de plusieurs types avec des rôles spécifiques, fonctions de la quantité incorporée.

o Les charges :

Minérales (verre, carbone, talc, ...), métalliques (aluminium, ...) ou organiques (farine de bois), les charges améliorent la rigidité et l'adhésivité des matières plastiques mais agissent également sur leur résistance chimique, leur isolation électrique et thermique. Leur proportion par rapport à la résine peut aller de 1 % à 300 % selon l'effet voulu. Un avantage important d'un grand nombre de charges, surtout minérales, est d'ordre économique : elles sont moins chères que les polymères [19].

o Les plastifiants :

Contrairement aux charges, les plastifiants sont utilisés pour abaisser la rigidité des matières plastiques. Leur présence peut être permanente ou temporaire (introduits lors de la synthèse des polymères, ils en facilitent la mise en œuvre et sont ensuite éliminés).

o Les stabilisants :

Différents stabilisateurs chimiques, les antioxydants par exemple, empêchent la dégradation des polymères lors de leur transformation en les stabilisant contre les effets de la température, de l'oxygène et du rayonnement UV. Ils sont ajoutés à la résine à raison de 0,1 à 1 %.

○ **Les lubrifiants :**

Les lubrifiants tels que les cires et paraffines facilitent la mise en œuvre des polymères et réduisent leur adhérence aux parois des machines de transformation. Des lubrifiants solides peuvent également être ajoutés pour améliorer les propriétés de glissement et d'usure des matières plastiques [19].

○ **Les colorants et pigments :**

Les colorants et pigments permettent de donner une couleur particulière aux matières plastiques qui sont en général incolores à l'état pur. En plus de la coloration, les pigments peuvent également changer certaines propriétés des polymères dans lesquels ils sont introduits. Ils se comportent alors comme des charges.

○ **Les retardateurs de flamme ou ignifugeants :**

Ces additifs permettent aux matières plastiques de mieux résister au feu. Ils sont très utilisés dans la fabrication de matériaux pour la construction et l'aménagement intérieur.

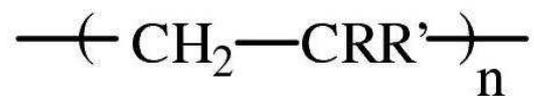
○ **Les agents antistatiques :**

Introduits dans les matières plastiques, ces additifs permettent de réduire le dépôt de poussière sur les produits finis [19].

I.9 Le matériau polyéthylène (PE) :

I.9.1 Synthèse du PE :

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



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

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



Figure I.12 : Structure chimique du Polyéthylène (PE).

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

Le procédé dit "haute pression" est historiquement le plus ancien. Il a été découvert accidentellement par Eric Fawcett et Reginald Gibson en 1933, en appliquant une pression très élevée (plusieurs centaines de bars) sur un mélange d'éthylène et de benzaldéhyde à haute température. La réaction s'était alors amorcée grâce à des traces d'oxygène présent dans le réacteur. Difficile à reproduire, ce n'est pas avant 1935 que Michel Perrin transforma cet accident en un procédé reproductible et industrialisable. La première production industrielle a lieu en 1939.

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

Les procédés dits "basses pressions" sont apparus dans les années 50, peu de temps après des avancées majeures dans le domaine des catalyseurs. Ils permettent la polymérisation du polyéthylène à des faibles pressions (< 50 bars). On distingue en particulier :

- la catalyse Phillips : découverte en 1951 par J. Paul Hogan et Robert L. Banks de la société Phillips, elle utilise des oxydes de chrome et d'aluminium en tant que catalyseurs. Le principal inconvénient de ce procédé est de ne pas pouvoir polymériser d'autres monomères que l'éthylène,
- la catalyse Ziegler : développée en 1953 par le chimiste allemand Karl Ziegler, elle repose sur l'utilisation d'un système catalytique composé d'halogénures de titane, appartenant à la famille des catalyseurs dits Ziegler-Natta. Ce procédé permet de travailler à des pressions encore plus faibles que pour le procédé Phillips.

Ces procédés permettent d'obtenir des chaînes macromoléculaires linéaires qui pourront donc cristalliser facilement. Ce type de polyéthylène est appelé **Polyéthylène Haute Densité** (PEHD) ou High Density Polyethylene (HDPE). Il est défini par une densité supérieure à 0,941 g/cm³[20].

Par ailleurs, le taux de cristallinité du polyéthylène est intimement lié à sa densité : un PE sera d'autant plus dense qu'il est cristallin. Le taux cristallinité est de l'ordre de 60 % pour un PEHD, alors qu'il n'est que de 40 % pour un PEBD. Cette structure confère au PEHD de bonnes propriétés mécaniques élastiques dues à des modules très élevés (module d'Young E ou de cisaillement G par exemple), c'est pourquoi il est principalement utilisé pour la fabrication de produits rigides (tubes, flacons par exemple). Le PEBD quant à lui, a des applications plus restreintes, comme des produits souples (films, sachets...).

Le PE est un matériau qui possède une très grande inertie chimique, une bonne résistance au froid, il est facile à mettre en œuvre (injection, extrusion, films, etc) et il possède de très bonnes propriétés d'isolation électrique et de résistance aux chocs. Cependant, il est sensible aux ultraviolets (UV), à la fissuration sous contrainte, il a une mauvaise tenue à la chaleur et un retrait important après la mise en œuvre. Il est également difficile, voire impossible de le coller [20].

Propriété	PEBD	PEHD
Masse volumique (g / cm^3)	0.91 – 0.94	0.95 – 0.98
Module de Young (20°C 100s) (GPa)	0.15 – 0.24	0.55 – 1.00
Résistance à la traction (MPa)	7 - 17	20 - 30
Ténacité (20°C) ($\text{MPa m}^{1/2}$)	1 - 2	2 - 5
Température de transition vitreuse T_g ($^\circ\text{K}$)	270	300
Température de ramollissement T_s ($^\circ\text{K}$)	355	390
Chaleur massique ($\text{J Kg}^{-1} \text{K}^{-1}$)	2250	2100
Conductivité thermique ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)	0.35	0.52
Coefficient de dilatation thermique (K^{-1})	$(160 - 190) \cdot 10^{-6}$	150 - 300

Tableau I.2 : Propriétés mécaniques et thermiques des polyéthylènes [21]

I.9.2 Morphologie et microstructure des polymères semi-cristallins :

I.9.2.1. Description topologique :

A la température de fusion des polymères (état liquide), les macromolécules qui les composent sont dans un état désordonné isotrope qui correspond à l'état amorphe du matériau. En refroidissant ces polymères fondus, deux mécanismes sont susceptibles d'apparaître : la germination et la croissance cristalline. La phase cristalline est construite par des arrangements réguliers de chaînes macromoléculaires. À cause des extrémités de chaîne, l'ordre ne peut être total dans un polymère : il est donc dans tous les cas, au mieux, semi cristallin.

La morphologie est celle d'un assortiment bi-phasique de zones amorphes et de zones cristallines en étroite connexion. La phase cristalline s'organise sous forme de lamelles et reste entourée de phase amorphe qui se trouve dans un état confiné (figure I.15 a). Sa rigidité élevée lui confère un comportement rhéologique de type « solide ». L'absence d'ordre donne à la phase amorphe, une structure de liquide figé consistant en un réseau continu formé par de nombreuses chaînes enchevêtrées, qui peut à certains égards, être comparée à une phase caoutchoutique compte tenu de sa souplesse relative. Notons de plus, que la phase amorphe est souvent considérée comme non homogène et composée d'une phase dite « libre » et d'une phase dite « liée » (figure I.15 b). Dans la phase amorphe libre, localisée vers le centre des interstices inter-lamellaires, les chaînes bénéficient d'une mobilité semblable au cas d'un polymère totalement amorphe. Cependant, ces chaînes sont tout de même soumises à un « confinement mécanique » dans la mesure où elles sont contenues dans l'espace limité par deux lamelles cristallines voisines. Dans la phase amorphe liée constituant une sorte d'interphase entre la phase amorphe libre et les cristaux, la mobilité des chaînes est fortement amoindrie [22]. En définitive, cet assortiment bi-phasique complexe génère des comportements mécaniques très variés, notamment vis-à-vis de l'endommagement [23].

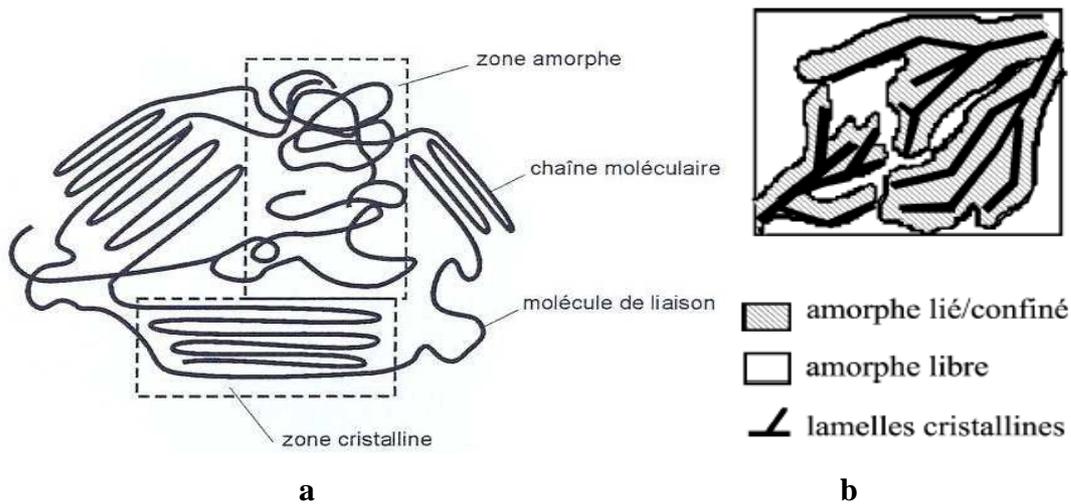


Figure I.15 : *a* : Schéma simplifié représentant des phases cristallines et amorphes d'un polymère semi-cristallin ; *b* : Visualisation schématique de la phase amorphe libre et de la phase amorphe liée [24].

Comme évoqué précédemment, la microstructure des polymères semi-cristallins est très complexe et de surcroît, s'organise sur plusieurs échelles (microscopique, mésoscopique et macroscopique). Parmi les entités de la phase cristalline jouant un rôle majeur dans le comportement du matériau aux différentes échelles, on peut classiquement répertorier :

- le réseau cristallin, avec sa maille élémentaire dont les dimensions sont de l'ordre de 10-10 m (exemple du polyéthylène en figure I.16). A l'intérieur de ce réseau, les chaînes sont alignées. Les réseaux cristallins les plus stables énergétiquement sont ceux dont la structure moléculaire est compacte. Les structures cristallines les plus courantes sont généralement de type : triclinique, monoclinique, orthorhombique, tétragonale et rhomboédrique (tableau I.3).

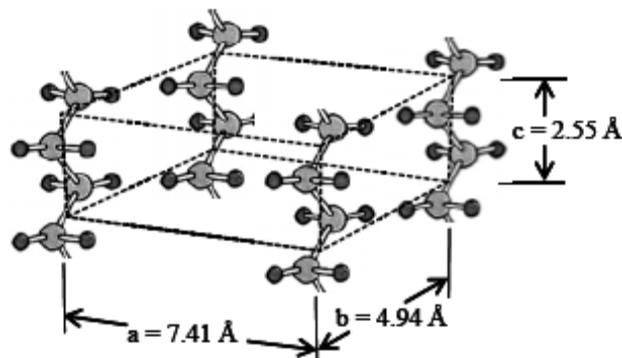


Figure I.16 : Réseau cristallin du polyéthylène (PE) [25].

Nom du polymère	Réseau cristallin	Axes de la maille conventionnelle [Å]	Angles de la maille conventionnelle (α, β, γ)	Masse volumique (g cm^{-3})
Polyéthylène (PE)	Orthorhombique	7,418 4,946 2,546	90° 90° 90°	0,9972
Polytétrafluoroéthylène (PTFE)	Trigonal	5,66 5,66 19,5	90° 90° 120°	2,302
Polypropylène (PP) (isotactique)	Monoclinique	6,66 20,78 6,495	90° 99,62° 90°	0,946
Polychlorure de vinyle (PVC) (syndiotactique)	Orthorhombique	10,4 5,3 5,1	90° 90° 90°	1,477
Polystyrène (PS) (isotactique)	Trigonal	21,9 21,9 6,65	90° 90° 120°	1,127

Tableau I.3 : Caractéristiques des réseaux cristallins de polymères usuels [26].

Les lamelles cristallines (ou cristallites), qui sont de petits cristaux formés de chaînes repliées dont l'épaisseur est de l'ordre de 10-8 m. Leur longueur et largeur sont beaucoup plus importantes et peuvent atteindre 10-6/10-5 m [25,27,28]. De nombreuses études de diffraction aux rayons X ont montré que par des mécanismes de repliement, les chaînes sont normales à la surface des lamelles (figure I.17). La présence de cristallites, dont l'indice de réfraction est plus élevé que celui de la matrice, entraîne de manière générale, une opacification du milieu.

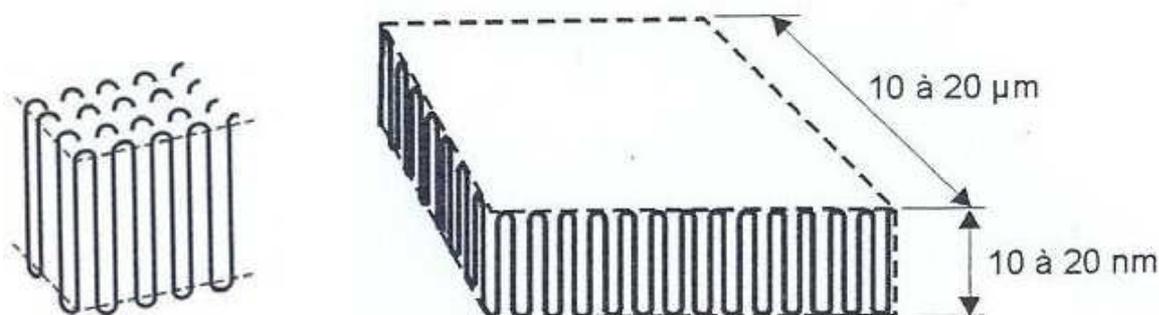


Figure I.17 : Schéma idéalisé de chaînes repliées composant une cristallite [29].

Les sphérolites, à symétrie circulaire ou sphérique, issus de l'association des lamelles précédentes qui s'agglomèrent et se vrillent selon la direction de croissance (croissance torsadée) (figure I.18 a). Lorsque l'on fait cristalliser un polymère fondu en le refroidissant, des contraintes d'origine thermique confèrent cette forme « tordue » aux lamelles. Chaque sphérolithe continue indépendamment des autres, à croître radialement au cours de l'étape de cristallisation (figure I.18 b) jusqu'à ce qu'il atteigne les frontières d'autres sphérolithes.

A l'état final, on obtient alors une « structure en grains » [28, 29] (figure I.18) c'est-à-dire un ensemble de corps biphasés semi-cristallins (sphérolites) entourés de régions amorphes. Les sphérolites (figure I.18 c) ont en fait une taille caractéristique de l'ordre du micromètre [29,30] pouvant parfois atteindre l'échelle de la centaine de micromètres [28,31] ou bien s'avérer plus petits si les temps de cristallisation sont courts.

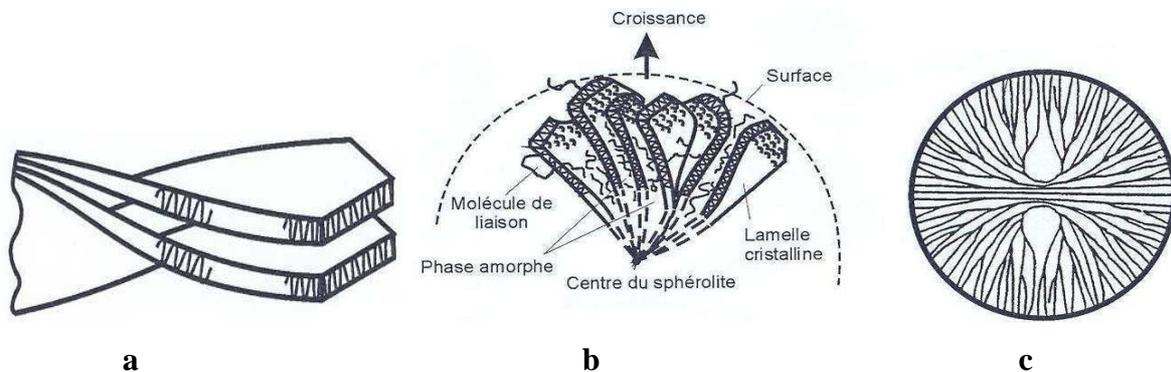


Figure I.18 : a : Aperçu de la forme torsadée des cristallites lors de leur croissance;
 b : Description de la croissance d'un sphérolite;
 c : Aspect idéalisé d'un sphérolite sphérique [26].

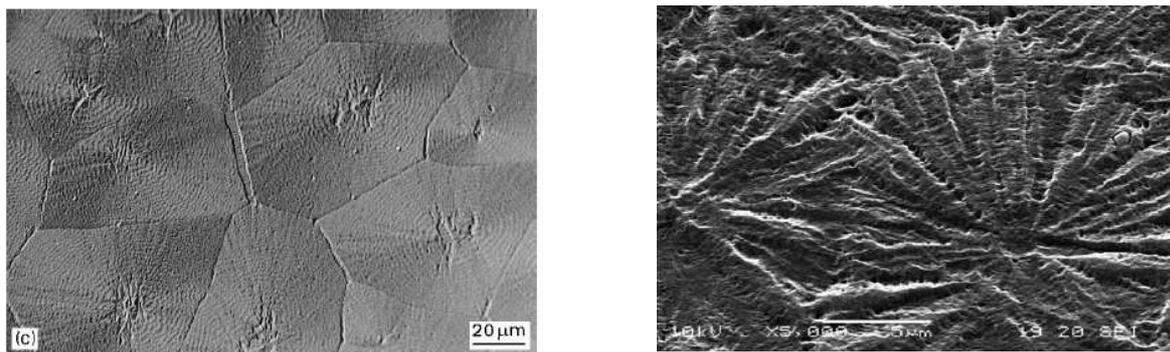


Figure I.19 : a : Sphérolites d'un film de polyéthylène linéaire à basse densité (LLDPE) étiré à 20% en déformation nominale, observés au microscope électronique en transmission (MET) [28] ; b : Sphérolites de copolymères d'éthylène observés au microscope électronique à balayage (MEB) [29].

A l'échelle mésoscopique, la croissance radiale des lamelles cristallines à partir d'un germe de nucléation est bien visible (figure I.19). Ces lamelles sont séparées par de la phase amorphe inter-lamellaire et reliées par des macromolécules liantes (ou « tie molecules »). Ces macromolécules de liaison font à la fois partie des cristallites et de la phase amorphe et sont souvent incorporées dans plusieurs lamelles (figure I.19 a) [23, 24, 28, 29,30]. Elles constituent ainsi des liaisons rendant impossible la séparation complète des zones cristallines (figures I.19 a,b) et jouent donc un rôle primordial dans la déformation et la résistance mécanique du polymère.

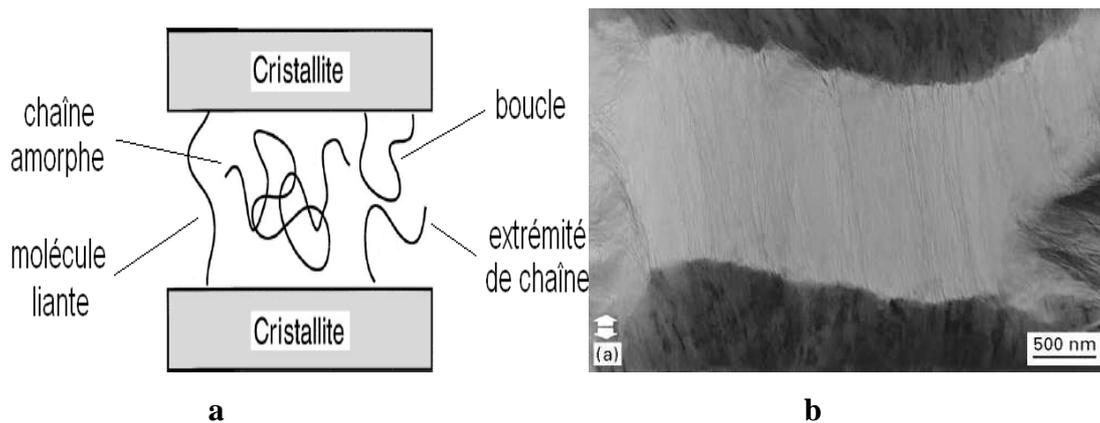


Figure I.20 : a : Schéma simplifié représentant les divers constituants de la phase amorphe [30] ; b : Molécules liantes inter-sphérolitiques d'un échantillon de PEHD (étiré à 20% en déformation nominale) observé au microscope électronique en transmission (MET) [28].

Le taux de cristallinité en masse (resp. en volume) est la fraction en masse (resp. en volume) des cristallites. Il dépend principalement de la structure moléculaire (notamment de la présence et de l'état de ramifications), de la masse moléculaire et en particulier, du mode de mise en forme du matériau qui aboutit à l'élaboration de structures sphérolitiques de formes bien différentes (sphérolites sphériques, ellipsoïdaux, cylindriques ou en forme de gerbes) [24]. Un refroidissement rapide (par exemple, dans l'eau glacée) ne permet pas un taux de cristallinité important et augmente la ductilité du matériau en produisant de petits sphérolites. Au contraire, un refroidissement lent favorise le développement de la phase cristalline et produit de gros sphérolites [24]. La figure I.21 explicite des étapes de cristallisation dans le polybutène observé au microscope optique avec polarisation.

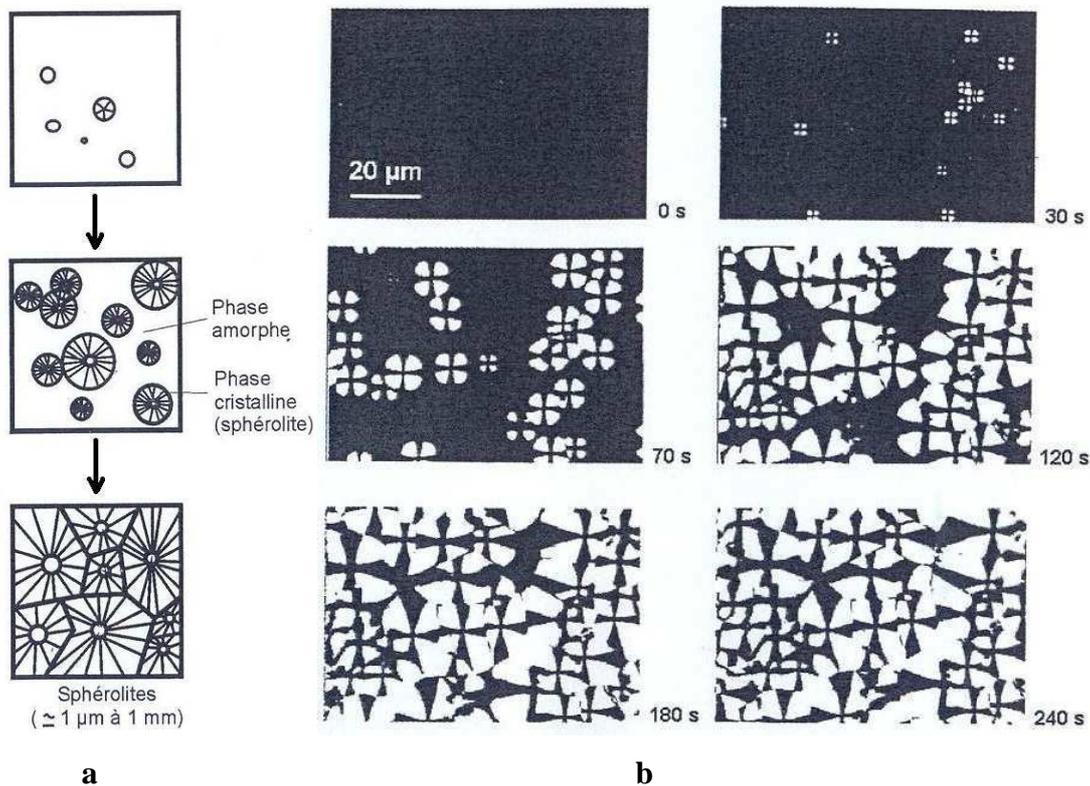


Figure I.21 : a : Schéma idéalisé de la croissance des sphérolites;

b : Croissance de sphérolites du polybutène (à 80°C), observé au microscope optique avec polarisation [26].

I.9.3 Mise en œuvre du polyéthylène (PE) :

Pendant la mise en œuvre, le polymère est mélangé à différents produits (stabilisants, lubrifiants, plastifiants, charges..) pour élaborer une formulation qui se présente le plus souvent sous forme de poudre ou de granulés. Cette formulation est ensuite fondue (cas des polymères semi-cristallins ou plastifiés (cas des polymères amorphes), à la fois par conduction thermique depuis les parois de l'outillage de mise en forme et par dissipation d'énergie mécanique. Cette matière thermoplastique très visqueuse est ensuite forcée dans un outillage qui va donner une première forme au produit (tube, film...), elle est ensuite mise en forme et alors refroidie, dans certain cas étirée ou bi-étirée, pour obtenir le produit final. De ce processus de mise en forme, des paramètres d'étirage et de refroidissement vont dépendre la structure cristalline du polymère et de l'orientation de la phase amorphe. Etant donné leur faible conductivité thermique et leur viscosité élevée, les matériaux polymères ne se laissent pas mettre en œuvre comme des matériaux traditionnels. Il faut en effet provoquer leur fusion,

puis les mettre sous une pression suffisante pour pouvoir les forcer au travers des outillages de mise en forme.

Les machines d'extrusion (figure I.22) sont des équipements de mise en œuvre les plus utilisés et au travers desquelles, la plus grande quantité de matières thermoplastiques est mise et forme. Les éléments actifs de ces machines sont une ou plusieurs vis enfermées dans un Four, dont la température peut être contrôlée par des éléments chauffants et refroidissants. Ces vis sont entraînées par un moteur électrique (parfois hydraulique) à vitesses variables au travers d'un réducteur et d'un dispositif d'accouplement [32].

L'extrusion est une technique de fabrication continue de feuilles, de plaques, de tubes et de profilés. La matière plastique est introduite, sous forme de poudre ou de granulés, dans un cylindre chauffé. A l'intérieur de celui-ci tourne une vis sans fin assurant le transport et l'homogénéisation de la masse fondue. Cette masse plastique est ensuite pressée à travers une matrice d'extrusion ou une filière, qui donne la forme finale à la section de l'extrudat. Le produit extrudé est refroidi puis coupé en longueur.

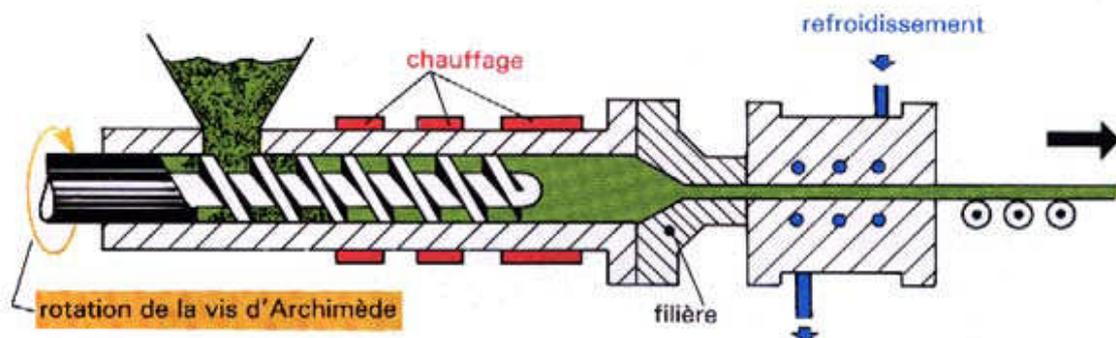


Figure I.22 : Représentation d'une machine d'extrusion des tubes [33].

Le PEHD peut être transformé par d'autres techniques :

- Extrusion de films par technique "Chill – Roll";
- Production de fils et de fibres à partir de film extrudé – soufflés (fibrillation) ;
- Production de fils par filage.

I.9.4 Les Propriétés du polyéthylène (PE) :

En fonction du type de polymérisation du PE, le taux de cristallinité est variable. Plus le PE est ramifié, moins il est facile à cristalliser car les ramifications gênent le réarrangement moléculaire. Du fait de leur cristallinité, les polyoléfines sont blancs laiteux. Ils sont opaques

en forte épaisseur et transparents sous forme de film. Ils sont très souvent utilisés comme emballage et films (réservoir d'essence, bouteilles de lait, films agricoles, sacs, etc) · Les propriétés mécaniques des polyoléfines dépendent de leur masse molaire. A température ambiante (25°C), le PE est au dessus de sa température de transition vitreuse et le PEBD étant souple à température ambiante, il peut être utilisé pour faire des gaines, des fils, des tuyaux souples, etc. Cependant il est plus sensible au fluage que le PEHD. Ce dernier a un module plus élevé que le PEBD mais un allongement à la rupture plus faible. De plus, les polyéthylènes sont également très sensibles à l'orientation, leurs propriétés mécaniques étant meilleures lorsque ces matériaux sont sollicités selon leur orientation.

Les polyéthylènes sont en général assez sensibles aux chocs. Cependant, lorsqu'ils sont trempés, ils sont moins cristallins et gagnent en résistance [34].

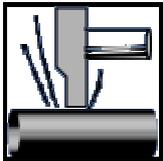
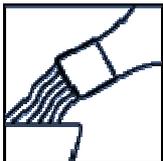
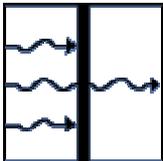
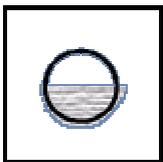
I.9.10 Modes de rupture :

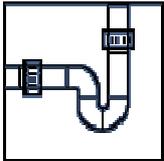
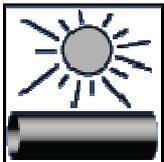
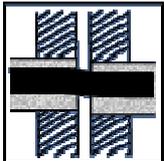
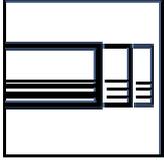
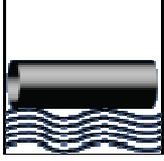
La rupture des semi-cristallins peut intervenir de façon ductile, de façon fragile, ou par une combinaison des deux. Le type de rupture dépend de la physico-chimie du matériau, de la composition, du poids de la chaîne macromoléculaire, du degré d'imperfection et de la mécanique.

A basses températures, dans le domaine vitreux, les polymères ont un comportement fragile.

En effet, les chaînes moléculaires sont figées et aucun processus de déformation ne peut accommoder les singularités de contrainte en fond de fissures. Au-delà de la température de transition vitreuse, les sollicitations permettent une déformation viscoplastique qui autorise localement la formation des craquelures. Au cours de l'augmentation de la déformation, on observe leur multiplication ainsi que leur extension. Les fibrilles s'allongent et s'affinent jusqu'au leur rupture. En général, les polymères cèdent par craquelage ou cisaillement. Ces deux mécanismes conduisent à des résultats très différents, le craquelage aboutissant généralement à une rupture fragile et le cisaillement étant associé à une rupture ductile. Selon les conditions expérimentales, un mécanisme est favorisé par rapport à l'autre [35].

I.10 : Quelques caractéristiques générales du polyéthylène [36]:

	Résistance chimique	<p>Le PEHD résiste aux eaux usées ménagères et chimiques, aux acides et aux eaux de lessive dans une large gamme de concentration et de température à des pH de 1 à 14. Insoluble dans la totalité des solvants organiques et inorganiques à 20°C, il est le mieux adapté pour la résistance au H₂S.</p>
	Solidité aux chocs	<p>Le PEHD résiste bien aux chocs, même à basse température. C'est donc un matériau qui ne craint pas l'ambiance rude des chantiers, et des différents chocs dans les locaux techniques. D'autre part, il n'est pas sensible aux chocs thermiques.</p>
	Absence de toxicité	<p>Les tuyaux en PEHD sont employés pour le transport des fluides alimentaires et des eaux potables (sources ou compagnies des eaux) les tubes utilisés sont alors dits " organoleptiques ".</p>
	Faible conductivité thermique	<p>Toutes les matières synthétiques sont mauvaises conductrices de chaleur et donc bonnes isolantes. Conductivité du PEHD : 0,37 Kcal/mh°C = 0,43W/mK.</p>
	Condensation	<p>Grâce à leur faible conductibilité thermique, les conduites en PEHD condensent moins que celles en acier ou en fonte.</p>
	Matériau recyclable	<p>Facilement recyclable, le tube et les raccords peuvent être rebroyés. Certaines industries utilisent le polyéthylène ainsi récupéré pour leurs applications. En fin de cycle d'utilisation, la matière peut être brûlée sans résidu ou émanation nocif.</p>

	Surfaces lisses	<p>Le PEHD rigide réunit les caractéristiques idéales que l'on demande à des conduites pour véhiculer des fluides :</p> <p>Absence de rugosité.</p> <p>Pas de gonflement (matériau hydrofuge).</p>
	Résistance à l'abrasion	<p>Elle est 4 fois supérieure à celle de l'acier. Les conduites en PEHD peuvent être employées pour le transport de sable et de graviers. Le PEHD résiste aussi aux débris de verre et de métal dans les applications de dragage par exemple.</p>
	Isolant électrique	<p>Le PEHD est une matière non-conductrice d'électricité. Sa valeur ohmique est de 10^{15} W/c.</p>
	Résistance aux U.V.	<p>Le PEHD que nous utilisons comporte un additif d'environ 2% de noir de carbone antioxydant opacifiant pour sa stabilisation aux rayons U.V. Ces mesures lui assurent une stabilité dimensionnelle et une résistance parfaite aux intempéries.</p>
	Bonne élasticité	<p>Elle donne au PEHD une bonne résistance mécanique, aux chocs, aux flexions et aux cisaillements, ce qui se passe lors d'affaissements d'immeubles ou de terrains, sous l'effet du trafic sur les ponts, de canalisations sous voie, de drainage et de tubes flottants.</p>
	Dilatation	<p>Les matières synthétiques réagissent aux changements de températures. Elles se dilatent pour se rétracter ensuite. Suivant les applications, on peut en tenir compte au montage et prévoir des manchons de dilatation ou des bras flexibles.</p>
	Adapte aux ambiances marines	<p>Le PEHD résiste à la corrosion, il est souple et léger. De surface lisse et arrondie, il rend l'attaque des rongeurs difficile. Incollable, l'adhérence des mollusques est impossible.</p>

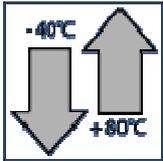
	Tenue à la température	Le PEHD peut être utilisé sans crainte pour l'écoulement d'eau jusqu'à 80 °C en continu, 100 °C en intermittence, ceci sans solution mécanique. Les brèves expositions à la vapeur sont admises.
---	-------------------------------	--

Tableau I.4 : *Quelques caractéristiques générales du polyéthylène.*

I.11 Application des polymères en tuyauterie :

I.11.1 Généralités :

Le polyéthylène de basse densité (LDPE) est souvent transformé par extrusion en profilés et en tubes. Les tuyaux en LDPE ont des diamètres rarement supérieurs à 100 mm et sont très appréciés en agriculture, car n'ayant pas la rigidité du PVC et ils peuvent être réceptionnés sur les lieux d'utilisation sous forme de rouleaux. Ils sont déroulés en tranchée sur de grandes longueurs. Le polyéthylène est en général coloré en noir de carbone fortement dispersé, ceci afin d'éviter un vieillissement prématuré. Il est extrudé sur monovis 15 ou 20 D, avec un taux de compression de 3 et une température entre 150°C (entrée) et 200°C (filière) [37].

Le HDPE donne des produits plus rigides. On peut, par mélange avec le LDPE, obtenir des tubes de rigidités intermédiaires entre les rigidités des deux qualités de PE. Le mélange des granulés se fait en toutes proportions et l'extrusion ne donne pas lieu à des difficultés particulières [38].

Les PE de moyenne densité sont aussi sollicités comme le HDPE dans des conditions similaires. Les applications sont nombreuses et intéressantes parmi lesquelles, il y a :

- Conduites de transport de pétrole, fuel, gaz, eau salée;
- Conduite de transport de pâtes cellulosiques;
- Conduites de ventilation et de dépoussiérage; Irrigation et drainage dans les cultures;
- Tubes de protection des câbles téléphonique.

Le tableau I.5 donne les propriétés des plastiques et des matériaux traditionnels employés en tuyauterie.

Matériau	Masse volumique (g/cm ³)	Coefficient de dilatation thermique, (10 ⁻⁶ /°C)	Conductivité thermique, (W·m ⁻¹ ·°C ⁻¹)	Résistance à la traction MPa (ASTM D 638)	Module d'élasticité (GPa) (ASTM D 638)
Thermoplastiques	0,09-1,80	50-180	0,14-0,5	23-50	1,0-3,1
Thermodurcissables	1,30-2,00	22-31	0,19-0,26	62	0,90-19
Aluminium	2,70	23	220	76	69
Laiton	8,50	19	120	500	100
Cuivre	8,75	17	390	220	120
Métaux ferreux (Fonte et aciers divers)	7,20-7,85	12-16	33-52	160-1400	90-270
Plomb	11,35	30	35	17	14
Béton	1,80-2,50	11	-	1,4-3,4	14-34

Tableau I.5: *Propriétés des plastiques et des matériaux traditionnels employés en tuyauterie [39].*

I.11.2 Classification des tubes en PE :

Tous les tubes plastiques ont une classification qui dicte les propriétés primaires du matériau à base de sa résine. Selon la norme ASTM D-3350, les tubes sont classés suivant leur densité, indice de fusion, module de flexion, résistance à la traction au seuil de l'écoulement plastique, résistance à la fissuration sous contrainte, résistance hydrostatique à 23°C, stabilisateurs de pigments et stabilité aux rayons ultraviolets. L'essai hydrostatique de design (HDB) est une évaluation de la plus importante propriété. Cet essai renseigne sur les propriétés à long terme du matériau. En référence aux normes ISO, le polyéthylène est défini par la MRS, (Minimum Required Strength) : qui est la résistance minimale que le polyéthylène doit garantir après 50 ans de service à une température de 20°C. Celle-ci s'appelle aussi résistance hydrostatique à long terme à 20°C. Les tubes sont caractérisés aussi par le rapport dimensionnel standardisé SDR (Standard Dimension Ratio) qui est le nombre

arrondi exprimant le rapport du diamètre extérieur minimal à l'épaisseur nominale moyenne mesurée directement sur le tube [39].

I.11.3 Classification des résines :

Les matières synthétiques sont sujettes au fluage et à la fissuration dans des conditions limites de température et de pression.

Une approche expérimentale, extrapolée à long terme, indique la tenue d'une canalisation PEHD en fonction de la durée d'application de la contrainte et de la température.

Les fabricants de tube utilisent principalement deux résines :

- PE 100 .
- PE 80 .

Classification de la résine	Contrainte minimale requise	Resistance hydrostatique à long terme a 20°c
PE 100	10 MPA	8 MPA
PE 80	8 MPA	6,3 MPA

Tableau I.6 : Types de résines utilisés pour la fabrication des tubes [40].

I.11.4 Couleurs et dimensions :

Les tubes à pression PE 80 et PE 100 destinés pour l'eau sont fabriqués selon les dimensions et les tolérances de la norme DIN 8074.

Ø Tube PE (mm)	SDR 11 (bar)		SDR 17 (bar)	
	PE 80	PE 100	PE 80	PE 100
du 20 au 630	12,5	16,0	8,0	10,0

Tableau I.7 : Pressions admissibles selon le SDR, relation entre SDR et PN à 20 °C [41].

PE eau potable  noir avec bandes bleues.

PE gaz  noir avec bandes jaunes.

Il existe deux grandes applications :

- Le transport d'eau potable (PEHD Traits Bleus)
- Le transport de gaz (PEHD Traits Jaunes) [40].

I.12 Frottement et usure des polymères :

1.12.1 Introduction :

L'utilisation des polymères comme substituant des matériaux métalliques dans différentes applications industrielles s'est très largement développée ces dernières années. Les pièces plastiques ainsi intégrées dans les systèmes mécaniques sont souvent le siège des phénomènes de frottement et d'usure.

Le frottement, qui est un problème d'interface, dépend beaucoup plus des propriétés des couches superficielles que des propriétés volumiques des solides en contact. De ce fait, plusieurs mécanismes microscopiques d'origine physicochimique (mouvement des chaînes moléculaire, modification microstructurale des couches superficielles,...) interviennent dans un contact glissant et affectent ainsi l'interaction de frottement [42].

1.12.2 Comportement tribologique des polymères:

Par définition, la tribologie est la science relative aux surfaces à action réciproque en mouvement relatif, donc aux phénomènes de frottement de glissement (résistance au déplacement) et d'usure (perte de matière à la surface d'un corps soumis à une action mécanique), qui interviennent lorsque deux surfaces solides en contact glissent l'une sur l'autre.

I.12.2.1 Frottement :

Le frottement solide est défini comme la résistance au mouvement relatif qui existe entre deux corps solides en contact [42]. L'origine de l'application du frottement remonte au temps préhistorique. Il y a plus de 400 000 ans, nos ancêtres utilisaient le frottement pour fabriquer leurs outils de pierre. Il y a 200 000 ans les hommes de Neandertal avaient une

bonne maîtrise du frottement, pour faire du feu en frottant deux pièces de bois l'une contre l'autre. Plus récemment les Egyptiens transportaient de grands blocs de pierre en les poussant sur des traîneaux qui reposaient sur des rondins de bois.

I.12.2.1.1 Paramètres modifiant le frottement des polymères :

De nombreux paramètres influencent la valeur du frottement mesuré sur les matériaux en général et plus particulièrement sur les surfaces de polymères. Ces paramètres sont essentiellement l'angle des aspérités, la vitesse de glissement ou bien la température, ils agissent en modifiant la nature de l'écoulement [43].

I.12.2.2 L'usure :

La spécificité des polymères réside, d'une part, dans l'orientation des macromolécules qui induit une anisotropie structurale et mécanique, et d'autre part, dans leur sensibilité à la température qui influence fortement la cristallinité et les propriétés mécaniques. Les mécanismes de frottement et d'usure des polymères sont souvent corrélés aux propriétés mécaniques des matériaux considérés. Ils sont très complexes. Par conséquent, les études réalisées dans ce domaine concernent principalement les polymères massifs non orientés.

I.12.2.2.1 Mécanismes d'usure :

On décrit différents types d'usure qui sont :

- L'usure adhésive correspond à un transfert par rupture de particules du matériau le plus mou sur le matériau antagoniste. Il s'agit du mécanisme d'usure principal des polymères thermoplastiques :
- L'usure abrasive (abrasion ou érosion) se manifeste par la formation de rayures, rainures ou copeaux sous l'action d'une meule, de papier émeri ou de toutes autres protubérances ou particules dures présentes sur la surface antagoniste.
- L'usure par fatigue superficielle intervient lorsque les conditions de contact (pression et/ou vitesse) génèrent un auto-échauffement suffisant pour provoquer fusion, ramollissement, déformation excessive, fragilisation ou rupture du matériau [44].

I.12.2.2.2 L'usure du polyéthylène :

C'est un phénomène complexe défini comme une perte de substance au niveau de contact entre les deux matériaux du couple de frottement, relevant de deux mécanismes :

- La dégradation du polymère provoquant une altération de ses propriétés physico-chimiques, et donc une diminution de sa résistance mécanique au frottement.
- Une perte de substance par action mécanique sans altération des propriétés physico-chimiques.

I.12.2.2.3 Le troisième corps :

Le concept de troisième corps a été défini par Godet [45]. Il désigne l'interphase entre deux corps frottants (les premiers corps) ; la composition et les propriétés de cette zone plus ou moins épaisse sont généralement différentes de celles des massifs qui la bordent. Le troisième corps naturel est formé in situ par détachement de particules des premiers corps (cas du frottement sec), par opposition au troisième corps artificiel volontairement introduit dans le contact (lubrification).

En séparant les surfaces, le troisième corps constitue un site privilégié de l'accommodation de la différence de vitesse existant entre les solides. En outre, il supporte tout ou partie de la charge (rôle de portance). La présence du troisième corps modifie la topographie du contact et donc la répartition des contraintes en surface ; à terme, le frottement et l'usure sont affectés.

La connaissance des caractéristiques du troisième corps (composition, morphologie, quantité) et de son comportement (cohésion, stabilité) est primordiale dans le cadre de la compréhension des mécanismes tribologiques qui animent un système mécanique donné. La caractérisation – notamment quantitative - du troisième corps est relativement difficile. Elle nécessite des travaux expérimentaux d'une grande finesse qui s'appuient sur des techniques de visualisation et de mesure appropriées (profilométrie, microscopie à force atomique...).

Une étude récente réalisée dans le cas d'un pion en graphite frottant sur un disque en acier a notamment montré, à l'aide d'une caractérisation systématique du troisième corps (forme, densité), le rôle prépondérant de l'environnement sur la taille des particules qui le constituent. Ce type d'approche conduit à des résultats intéressants concernant les mécanismes fondamentaux du frottement sec [46].

En ce qui concerne la quantification de l'usure, la loi d'Archard [47] constitue le modèle de base de la plupart des études ; initialement appliquée au cas de l'usure par adhésion à sec, elle s'exprime de la manière suivante :

$$\Delta V = K \frac{F_N}{H} L \quad \text{I.1}$$

ΔV : Volume usé (m³).

K : Coefficient d'usure.

F_N : Charge appliquée (N).

H : Dureté du matériau le plus tendre (N.m⁻²).

L : Distance de glissement (m).

Le taux d'usure est exprimé en perte de volume par unité de distance parcourue ; il varie de manière linéaire avec la charge appliquée et il est inversement proportionnel à la dureté du matériau. Le coefficient d'usure K, dont les valeurs sont comprises entre 10⁻⁴ et 10⁻⁹, reflète l'amplitude du phénomène (usure sévère - usure modérée) [47].

Partie II : Vieillessement des polymères:

II.1 Introduction :

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 [48].

II.2 Définition :

Le vieillissement des thermoplastiques se manifeste par une dégradation souvent irréversible de leurs propriétés physiques, chimiques ou mécaniques. Ce phénomène de dégradation entraîne la notion de « durée de vie » du matériau, c'est-à-dire le temps nécessaire pour qu'une propriété atteigne un seuil critique en dessous duquel le matériau n'a plus les propriétés attendues.

II.3 Types de vieillissement :

Les différents mécanismes responsables de la dégradation des polymères peuvent être classés dans deux grandes catégories : les vieillissements physiques et chimiques [49].

III.3.1 Vieillessement physique :

Nous conviendrons d'appeler vieillissement physique tout processus conduisant à une altération des propriétés d'utilisation du matériau sans qu'il y ait modification chimique de ce dernier. On reconnaîtra donc un vieillissement physique par l'absence de modifications de la structure chimique.

Le vieillissement physique se traduit de plusieurs manières différentes que nous allons aborder :

A- Le gonflement :

La pénétration de solvant au sein du matériau polymère peut induire un gonflement susceptible de provoquer des modifications de structure interne lorsqu'il existe des hétérogénéités qui induisent des contraintes entre zones plus ou moins gonflées. Ces zones peuvent être amorphes (relativement accessibles), ou cristallines (relativement impénétrables). Ce gonflement peut aussi intervenir lorsque la cinétique de diffusion du solvant crée des gradients de concentration.

Enfin, il existe lorsque le matériau subit des cycles successifs de vieillissement [50].

B- La plastification :

La plastification apparaît lorsque les molécules de solvant s'introduisent dans le réseau macromoléculaire.

Ceci produit des désordres qui affaiblissent, voire même détruisent, les liaisons secondaires entre chaînes, responsables de la cohésion du matériau. Ainsi, en détruisant les liaisons secondaires du polymère, l'eau diminue la cohésion mécanique et augmente la mobilité moléculaire.

Théoriquement, une plastification pure est réversible. En réalité, elle induit des réarrangements internes et peut aussi faciliter la relaxation des contraintes internes. Ces phénomènes se retrouvent souvent lorsque le matériau possède des chaînes de faible masse moléculaire ou lorsqu'il a un taux de cristallinité bas. La figure II.1 schématise la pénétration d'un solvant dans un polymère [51].

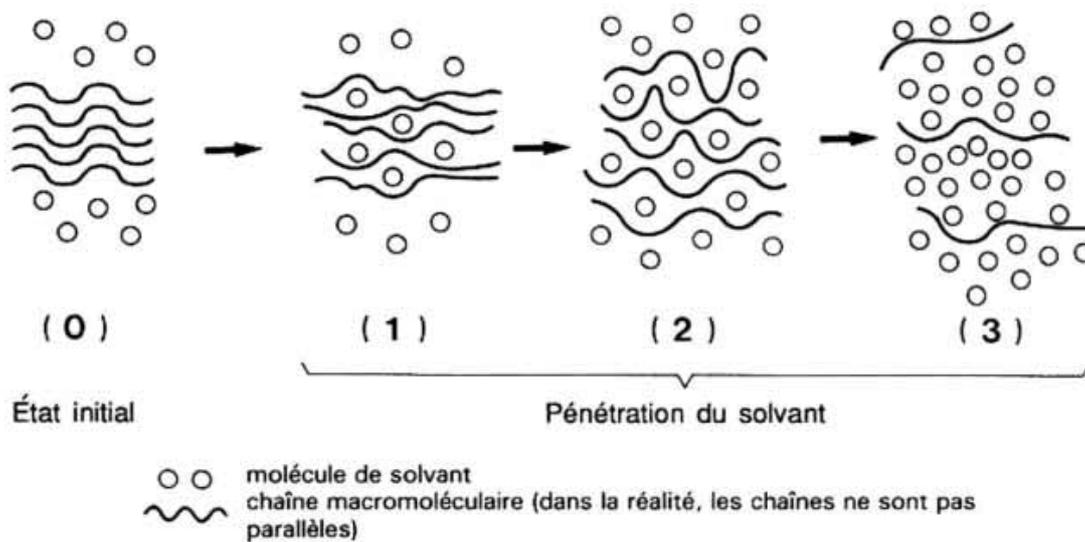


Figure II.1 : Schéma de la pénétration d'un solvant dans un polymère [51].

La plastification est caractérisée par une modification des propriétés mécaniques du matériau, qui se traduit par une baisse de la température de transition vitreuse (T_g), transition entre le domaine caoutchoutique et le domaine viscoplastique. Mc Kague et coll. puis Ellis et Karasz ont pu mettre en évidence ce phénomène sur des époxy [52,53].

C-L'endommagement sous contraintes :

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

La fissuration (cracking) est issue de la craquelure qui peut conduire à la formation d'une microfissure puis d'une fissure (figure II.2 a,b).

Le craquelage (crazing) concerne les zones constituées de vide et de fibrilles très orientées dans le polymère (figure II.2 c).

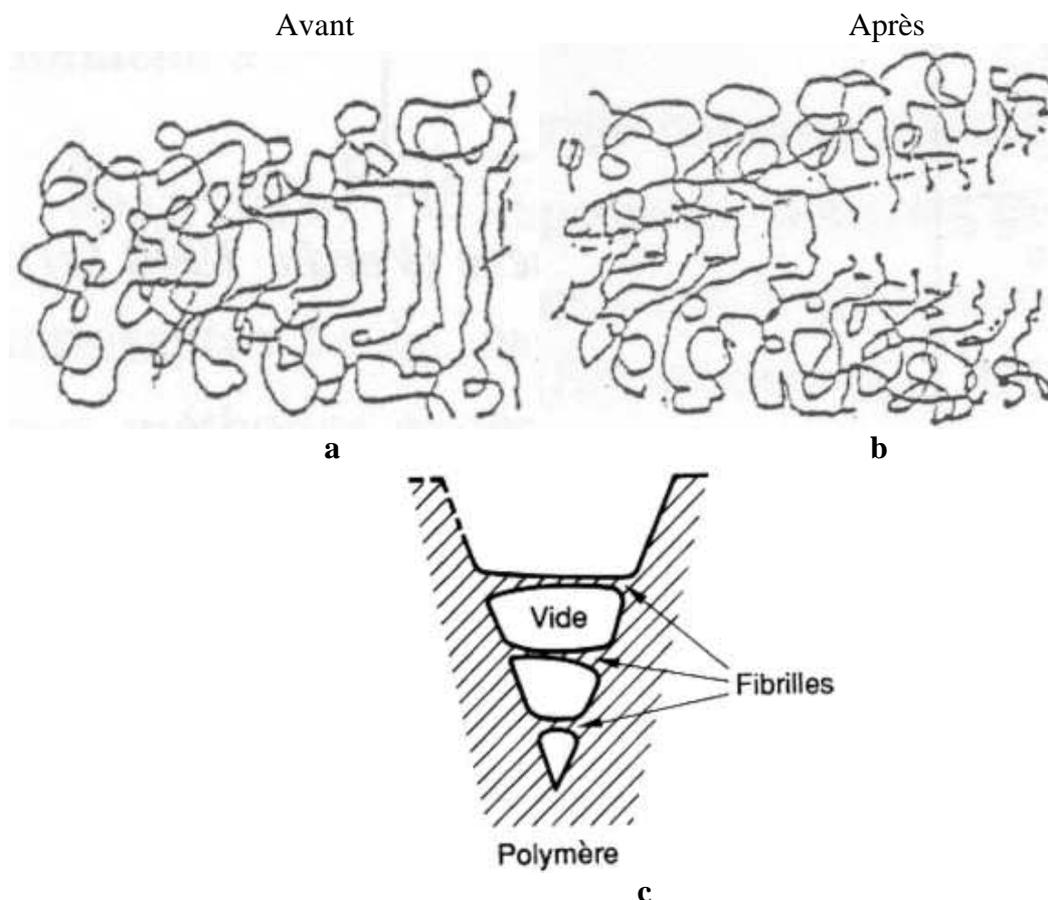


Figure II.2 : Les types d'endommagement [54,55].

D) La migration d'adjuvants :

La migration d'adjuvant se caractérise par la perte des propriétés qu'il devait fournir au polymère. La figure II.3 présente les types de migration possibles au sein des matériaux [50].

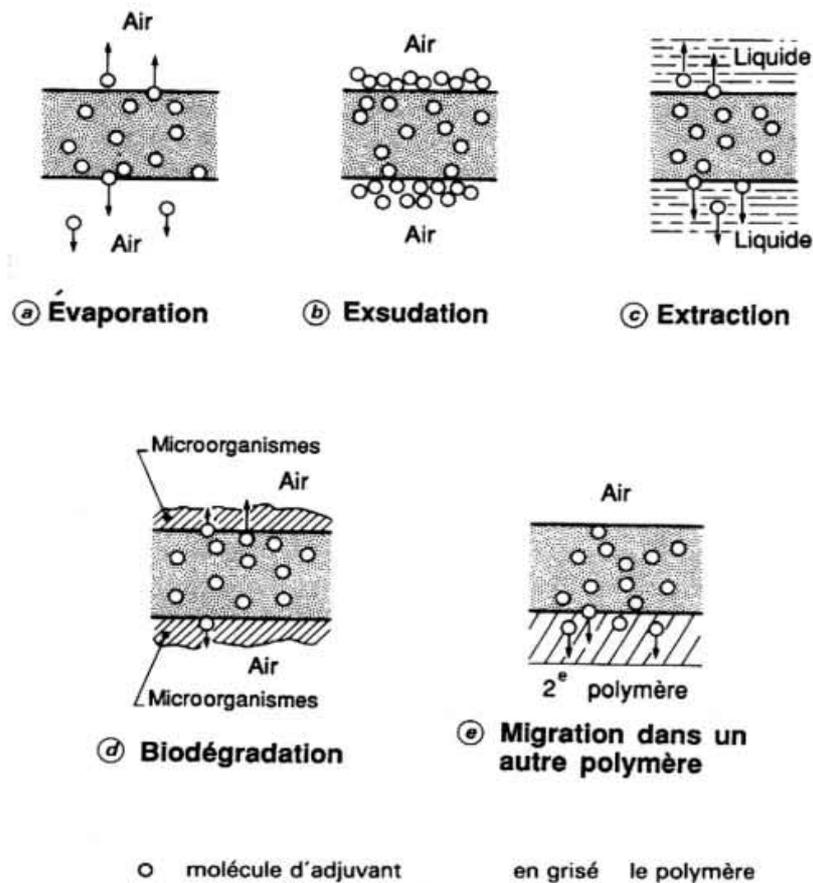


Figure II. 3: Schématisation des différents mécanismes de migration d'adjuvants [50].

II.3.2 Vieillessement chimique :

Certaines études ont montré que la masse d'un échantillon peut augmenter continuellement lorsque celui-ci est placé dans un environnement très humide. La modification de certaines bandes d'absorption en infrarouge du polymère a amené certains auteurs à supposer un mécanisme de dégradation du polymère [56].

Les propriétés physico-chimiques et mécaniques de polymère sont suivies au cours de transformations thermomécaniques pouvant entrer dans un processus de recyclage mécanique. En effet, chaque étape thermique ou mécanique est susceptible d'entraîner la dégradation des polymères [57].

Le vieillissement chimique comprend :

II.3.2.1 Le vieillissement thermochimique qui correspond à tout vieillissement chimique en atmosphère inerte (thermolyse) ou dans l'air (thermoxydation), dont la cinétique dépend essentiellement d'un paramètre externe qui est la température. Pour le cas particulier de la dégradation à des températures très élevées, on parle de pyrolyse [57,58].

II.3.2.2 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.



Avec :

$h\nu$: l'énergie du photon.

Le vieillissement photochimique est alors lié à la réactivité de défauts de structure et d'impuretés absorbantes qui induisent celle du polymère.

II.3.2.3 Le vieillissement hydrolytique, s'accompagnant d'une hydrolyse, entraîne des coupures statistiques des chaînes macromoléculaires du polymère, d'où une altération, à terme, des propriétés mécaniques. 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 [57,58].

II.2.3.4 Le vieillissement radiochimique par des radiations ionisantes de forte énergie (X, α , β , γ , neutrons).

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

II.4 Mécanisme de coupures de chaîne :

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

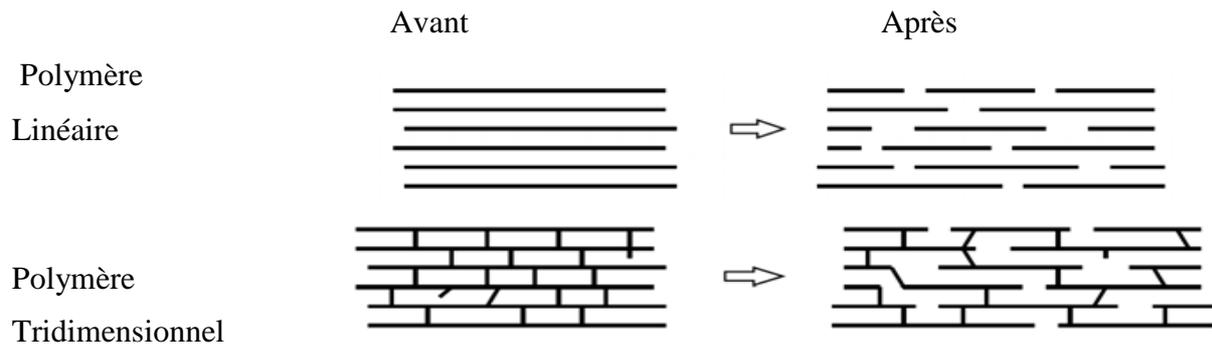


Figure II. 4: *Processus de coupures de chaînes macromoléculaires.*

Différentes techniques d'analyses permettent de caractériser le processus de rupture de chaîne suivant le type de polymère. Dans le cas d'un linéaire tel que le polyéthylène, les méthodes classiques de 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 [57,58].

- **Réticulation :**

C'est le processus inverse de la coupure de chaîne, il se traduit par la formation de ponts entre les segments voisins de macromolécules (figure II.5).

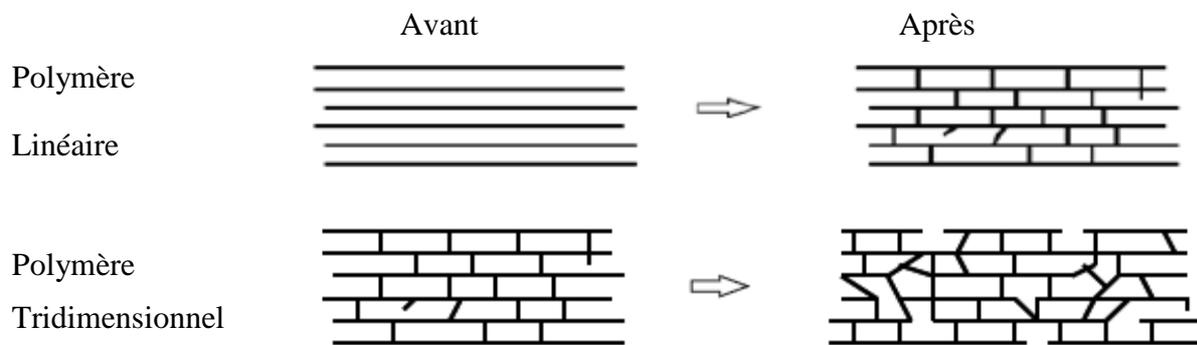


Figure II.5: *Représentation schématique des processus de réticulation dans un polymère.*

Ce mécanisme de dégradation se traduit par une augmentation de la masse moléculaire moyenne causé 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 [57,58].

- la température,
- la pureté du polymère,
- l'épaisseur ou la section du matériau,
- la présence d'agents matifiants,
- la présence d'agents anti-UV.

La progression de dégradation dépend notamment de la perméabilité du polymère à l'oxygène : elle est très faible dans les parties cristallines, faible dans les parties vitreuses et élevée dans les parties caoutchoutiques [52,64]. D'une manière générale, la dégradation se manifeste dans un premier temps sur la surface directement soumise à l'action du rayonnement et de l'oxygène.

II.7 Tests de vieillissement :

Les tests de vieillissement des matériaux peuvent être réalisés, soit à l'exposition directe au soleil, soit en conditions d'exposition artificielle ou naturelle [65].

II.7.1 Vieillessement 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 par un chargement de couleur, d'ailleurs quelquefois imputable aux colorants dont ils sont les supports par 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, on peut signaler aussi l'instabilité latente de certains PVC qui sont stockés dans l'obscurité et dégagent des odeurs désagréables. Ce phénomène, après une période d'induction lente s'accélérerait par l'apparition de peroxydes [65].

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 du comportement mécanique.
- Évolution de la rigidité.
- Coloration ou décoloration de la matière.
- Craquelures en surface, farinage [66].

II.7.2 Vieillessement artificiel :

Afin d'obtenir rapidement des informations sur le comportement des matériaux, il existe des appareils spécifiques permettant de réaliser des vieillissements accélérés. Cependant, le spectre lumineux des lampes utilisées diffère du spectre solaire. Par conséquent, la corrélation entre les essais en conditions artificielle et naturelle n'est pas toujours facile à déterminer.

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

- ISO 105 B02/B04,
- DIN 75202,
- 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 [67].

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 [68].

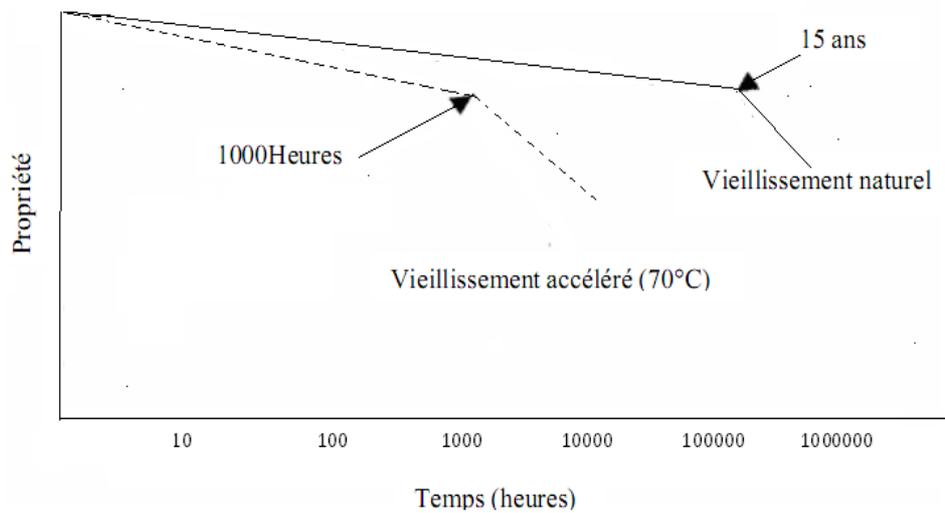


Figure II.7: Courbe de vieillissement « échelle semi-logarithmique » [68].

De même, ils ont noté que, quelque soit le type de vieillissement, on obtient toujours le même type de courbes (figure II.7).

Même si les facteurs de corrélation entre vieillissement naturel et accéléré ne sont pas toujours connus puisqu'ils diffèrent suivant la nature des matériaux, les essais de vieillissement accéléré permettent de sélectionner ou valider plus rapidement un matériau [69].

II. Travaux antérieurs :

La durabilité des polyéthylènes a retenu l'attention de nombreuses équipes de recherche et donner lieu à la publication de dizaines d'ouvrages et de milliers d'articles. Malgré l'abondance de travaux relatifs à ce sujet, des zones d'ombre persistent sur les différents mécanismes de vieillissement et il n'existe pas encore de méthodologie générale de prédiction de la durée de vie dans ce domaine.

Selon Huy et Evrard [70], la durée de vie serait définie de façon conventionnelle comme étant le temps t_f au bout duquel une propriété d'usage P atteint une valeur critique P_f , appelée critère de fin de vie ou critère de déchéance (figure II.8). Dans le cas des polyéthylènes, Koerner et *al.* [71] font la liste des propriétés chimiques, physiques et mécaniques pouvant servir à déterminer un critère de fin de vie. Ces auteurs énoncent notamment l'utilisation de l'allongement à la rupture, de la complaisance, de la densité, du taux de cristallinité, de la masse molaire, du temps d'induction à l'oxydation (TIO), de la quantité d'oxygène absorbée et de l'indice des carbonyles sans toutefois indiquer de valeurs critiques. Une fois le critère choisi et les essais accélérés effectués, la relation entre durée de vie et la température absolue d'exposition est portée sur un diagramme d'Arrhénius communément appelé profil d'endurance thermique.

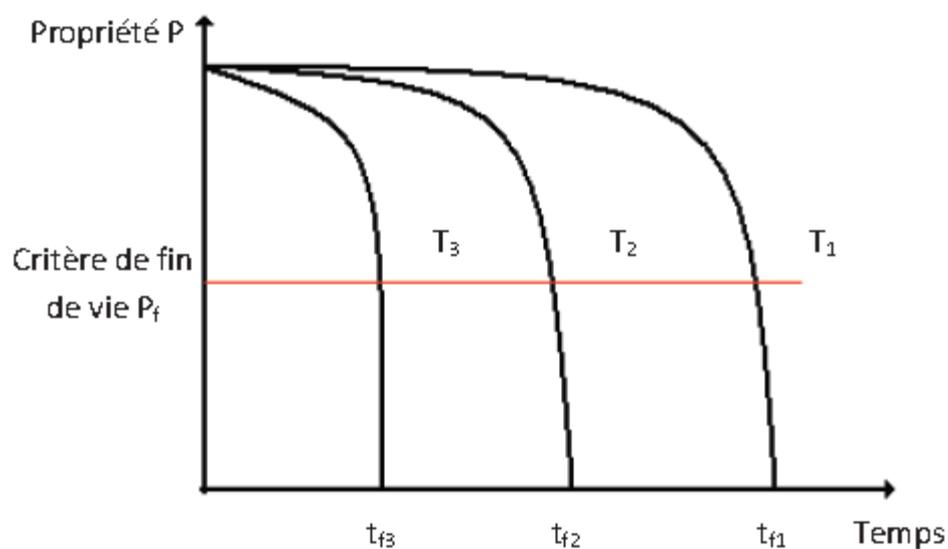


Figure II.8: Evolution d'une propriété P en fonction du temps à trois températures $T_1 > T_2 > T_3$ [71].

D'après Hamid et Hussain [72], la détérioration d'un matériau polymère dépendrait de son environnement et de son comportement face à ce dernier. Parmi les polymères produits

annuellement, plus de la moitié seraient utilisés en environnement extérieur. Pour de telles utilisations, les principaux facteurs de dégradation recensés, par ces auteurs [72], sont : les radiations UV, la pluie, l'humidité, les contaminants atmosphériques, les variations saisonnières de température et le taux d'oxygène dans l'air. De plus, ils précisent que tous ces facteurs contribueraient à limiter la performance des polymères.

Concernant plus spécifiquement les PE, d'après Hsuan et Koerner [73], la dégradation se résumerait en trois étapes successives (figure II.9):

- une période d'incubation, pendant laquelle les antioxydants disparaîtraient par perte physique ou consommation chimique (étape A),
- la dégradation chimique du polymère par oxydation (étape B),
- et enfin, une brutale auto-accélération de la dégradation conduisant à la fragilisation du polymère (étape C).

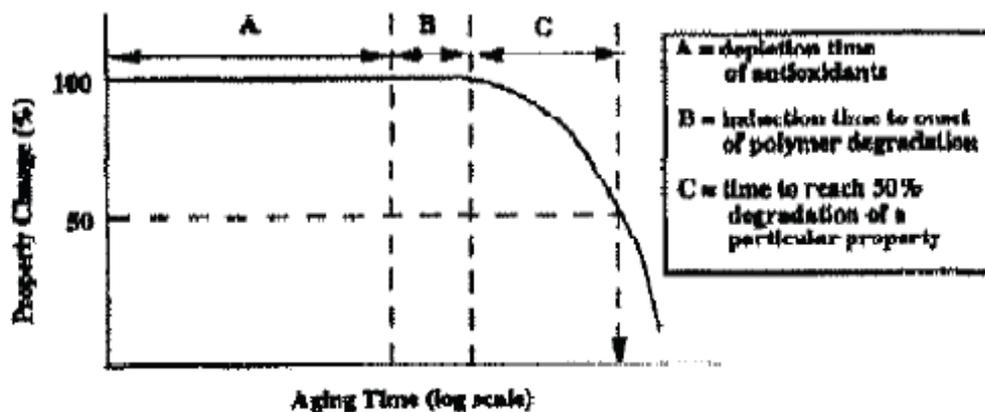


Figure II.9 : Etape de dégradation des PEHD en environnement extérieur [74].

La perte des antioxydants protégeant le polyéthylène a intéressé de nombreux auteurs Han et al. [75] et Möller et Gevert [76], la migration des antioxydants du PE vers l'environnement extérieur (perte physique) et la consommation par réaction avec les produits issus de l'oxydation du PE (perte chimique) seraient les deux phénomènes prépondérants régissant la stabilité des polyéthylènes.

Smith et al. [77] ont étudié, par des mesures de temps d'induction à l'oxydation (TIO), les pertes en antioxydant de tuyaux en PEMD (polyéthylène moyenne densité) exposés sous air et immergés dans l'eau. Afin de modéliser ces pertes, ces auteurs ont développé un modèle tenant compte des pertes par diffusion, évaporation, extraction et consommation chimique.

Concernant cette dernière, Smith et al prédisent une perte n'excédant pas 0,005 mol/l à 95°C après 3660 h d'exposition sous air et dans l'eau. En précisant que cette valeur est du même ordre de grandeur que la dispersion des résultats expérimentaux, ces auteurs suggèrent que la consommation par la réaction chimique reste négligeable face aux pertes physiques par extraction ou évaporation.

Möller et Gevert [78] ont étudié, dans le cas de films de PEBD, la perte en antioxydant phénolique au cours d'un vieillissement thermique à 100°C. En se basant sur des analyses par spectroscopies UV et IR, ils ont observé une diminution des absorbances UV à 282 nm et IR à 1740 cm⁻¹ qu'ils ont attribué respectivement aux groupements phénolique et ester. Ces auteurs corrèlent les diminutions des absorbances aux pertes de masse liées au départ des antioxydants. Ils ont ainsi montré qu'à 100°C, les pertes observées en IR et UV sont comparables et représenteraient 90% de la quantité initiale d'antioxydants après 2500 heures d'exposition.

De plus, ces mêmes auteurs se sont intéressés à l'influence de la température sur la vitesse de perte physique des antioxydants phénolique. En utilisant la même méthode que celle décrite précédemment, ils ont mis en évidence que la vitesse d'évaporation des antioxydants était une fonction croissante de la température. A titre d'exemple, la figure II.10 présente l'évolution de la perte en antioxydant en fonction du temps de vieillissement pour des températures comprises entre 40°C et 100°C.

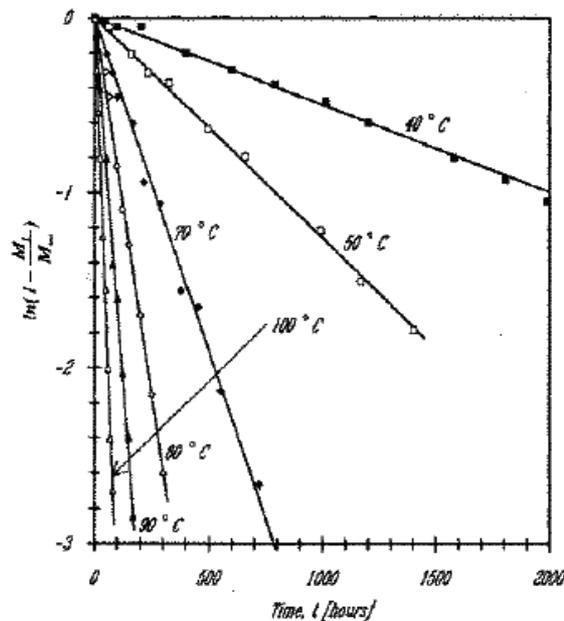


Figure II.10 : Pertes en antioxydant phénolique dans le cas de films en PEBD exposés à des températures comprises entre 40 et 100°C dans l'air [79].

Les principales études menées sur l'extraction des antioxydants visent à prédire la durabilité des conduites d'eau, des géomembranes ou des films minces d'emballage alimentaire en PE [78, 79, 80, 81, 82, 83].

Mueller et Jakob [84] ont étudié la durabilité de géomembranes en PEHD immergées dans l'eau à 80°C pendant 6 ans en se basant sur des mesures du temps d'induction à l'oxydation (TIO). Leurs observations les ont amenés à définir deux régimes cinétiques distincts de perte des antioxydants (figure II.11) :

- Une diminution rapide du TIO, au cours des 200 premiers jours d'exposition, jusqu'à ce que le TIO atteigne 20% de sa valeur initiale.
- Puis une diminution plus faible pour des expositions prolongées ($t > 200$ jours).

Smith *et al.* [77], ont également décrit, à l'aide de la même méthode, l'évolution en deux étapes dans le cas de tuyaux en PEMD immergés dans l'eau entre 80°C et 105°C.

Néanmoins, selon ces auteurs, la deuxième étape d'extraction débiterait plus tôt, dès que le TIO atteint 30 à 50% de la valeur initiale. Des tendances similaires ont aussi été décrites dans le cas de films et de plaques en polypropylène (PP), PE réticulé (PE_x) ou PEMD, stabilisés à l'aide de différents antioxydants de type phénolique, immergés dans l'eau à différentes températures [85, 86, 87].

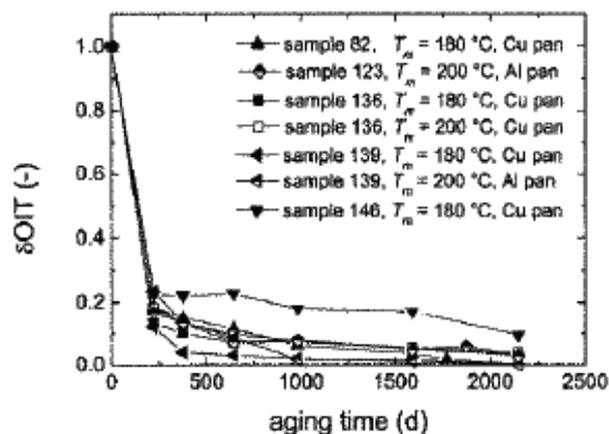


Figure II.11 : Stabilité résiduelle d'une géomembrane en PEHD en fonction de son temps d'immersion dans l'eau à 80°C [84].

Liu *et al.* [88] se sont intéressés à l'influence des longueurs d'onde du rayonnement UV sur la cinétique de photo-oxydation. Dans cette optique, ils ont suivi, par analyse IR et

traction uniaxiale, les variations de composition chimique et des caractéristiques mécaniques après exposition aux UVA (400-315 nm) et UVB (315-280 nm). Ces auteurs observent une diminution de 50% de l'allongement à la rupture après 50 h sous UVB et 240 h sous UVA. De plus, ils précisent, sans toutefois donner de valeurs, que la formation en carbonyles est plus rapide sous UVB que sous UVA. A partir de ces observations, Liu *et al.* [88] concluent, à durée d'exposition égale, que l'exposition aux UVB conduit à une dégradation plus importante que l'exposition aux UVA.

Enfin, afin de simuler et d'accélérer le vieillissement naturel, de nombreux auteurs ont eu recours à des enceintes ou chambres UV, constituées de lampes à arc xénon, carbone, mercure ou à fluorescence UVA et UVB [88,89,90,91,92]. Selon Searle [93], chaque type de lampe à une distribution spectrale unique associant une intensité à chaque longueur d'onde.

Satoto *et al.* [94] se sont intéressés aux paramètres influençant la cinétique du vieillissement naturel du polyéthylène. L'analyse IR de films de PEHD exposés, pour une part à Tsukuba (Japon) où la température oscille entre 3°C et 25°C au cours de l'année et, pour l'autre part, à Bandung (Indonésie) où la température reste constante à 23°C +/- 2°C, met en évidence une différence en terme de vitesse de formation des carbonyles (figure II.12).

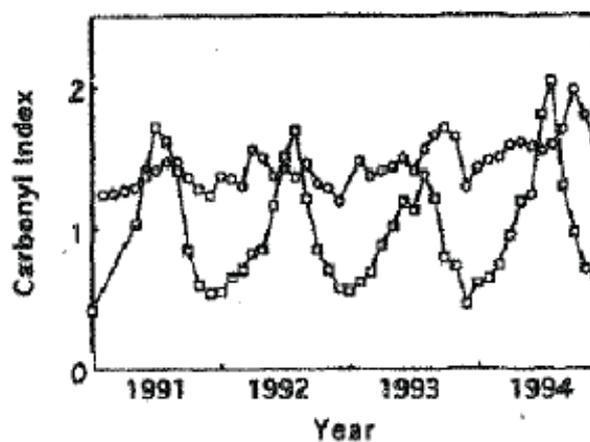


Figure II.12 : Variations de l'indice des carbonyles dans des films de PEHD (de 0,20 mm d'épaisseur) exposés pendant 4 ans à Bandung (Indonésie) et Tsukuba (Japon)[94].

D'autres auteurs se sont intéressés à la validité du vieillissement accéléré en enceinte UV. Tidjani et Arnaud [95] ont, par exemple, étudié par analyse IR, la dégradation de films de PEBD exposés à un vieillissement naturel (Dakar) d'une part, et à un vieillissement accéléré en enceinte UV (SEPAP 12-24), d'autre part. Ils ont observé l'apparition des mêmes bandes d'absorption dans les deux cas. Néanmoins, quantitativement, des différences apparaissent.

Ainsi, Tidjani et Arnaud concluent que la vitesse de formation des acides, des esters et des alcools serait indépendante des conditions d'exposition, alors que la vitesse de formation des vinyliques, des cétones et des hydroperoxydes en serait dépendante.

Outre les coupures de chaînes, différentes études ont montré qu'un autre phénomène pourrait intervenir à l'échelle macromoléculaire. En effet, certains auteurs font état en photooxydation de l'apparition de branchements ou d'une réticulation [90, 96, 97, 98]. A titre d'exemple, Tidjani [99] a mené une étude visant à comparer les conséquences du vieillissement photo-oxydatif naturel et accéléré de film de PEBD. Il a observé une diminution de l'allongement à la rupture dès les premiers instants d'exposition lors du vieillissement naturel, alors que cette diminution ne se produirait que lorsque l'absorbance en carbonyles atteignait une valeur cinétique de 0,075 dans le cas du vieillissement accéléré. Afin d'expliquer ce phénomène, Tidjani suggère que dans le cas du vieillissement accéléré, la quantité de radicaux alkyl formés serait suffisamment importante pour que ces espèces puissent participer à une réticulation. Par contre dans le cas du vieillissement naturel, cet « excès » en radicaux alkyl n'existerait pas. Ces derniers se combineraient préférentiellement avec l'oxygène, formant ainsi des radicaux peroxy participant à la propagation de l'oxydation. Ces suggestions vont à l'encontre des observations d'Hussein [98].

Cet auteur a en effet observé, en rhéologie à l'état fondu, une disparition du plateau Newtonien des films de PE après 2 mois et 250 heures d'exposition aux rayonnements solaires en enceinte UV respectivement. Il attribue cette disparition du plateau Newtonien à une réticulation.

De plus, Pagès *et al.* [100] observent par analyse IR, après 60 jours d'exposition du PEHD au vieillissement naturel, une diminution de l'absorbance en groupements vinyl qu'ils attribuent à une réticulation.

Enfin, Valadez-Gonzalez et Veleva [101] observent, par des mesures viscosimétriques au Ubbelohde dans du xylène à 100°C, une légère augmentation de M_w dans les quatre premiers mois d'exposition au vieillissement naturel d'un PEHD. Ces auteurs attribuent aussi cette augmentation de viscosité à une réticulation.

Que ce soit au cours du vieillissement naturel ou bien accéléré thermiquement ou photo-chimiquement, de nombreux auteurs ont observé une augmentation du taux de cristallinité qui serait la conséquence des coupures de chaînes dans la phase amorphe

[101,102,103,104]. A titre d'exemple, Hoekstra *et al.* [90] ont mesuré par DSC une augmentation du taux de cristallinité de 63 à 74% après 30 jours d'exposition en enceinte UV.

De même, dans le cas de vieillissement naturel, Jabarin *et al.* [104] observent par DSC une augmentation du taux de cristallinité de 69 à 87% après 6 mois d'exposition en Arizona.

Enfin, Rueda *et al.* [105] ont, quant à eux, étudié l'effet du recuit sur des films de PE linéaire exposés pendant 1h à des températures comprises entre 85 et 130°C. Avec l'augmentation de la température de recuit, ils ont observé :

- A l'aide de tests de microdureté, une augmentation de la dureté du PE (de 0,055 à 80°C jusqu'à 0,088 GPa à 128°C),
- Par diffraction des rayons X à faibles angles (SAXS), une augmentation de la longue période LP (de 25 nm à 80°C jusqu'à 50 nm à 128°C) ,
- Par DSC, l'apparition d'un épaulement à 128°C.

A l'échelle macroscopique, de nombreux auteurs [88,106,105,106,107] rapportent, dans le cas du vieillissement naturel ou accéléré thermiquement et photochimiquement, une diminution de l'allongement à la rupture au cours de l'exposition.

Au cours du vieillissement naturel et accéléré photo-chimiquement, certains auteurs précisent que l'allongement à la rupture du PE pourrait augmenter dans les premiers instants du vieillissement, avant de diminuer de façon brutale pour des expositions prolongées [107,108]. A titre d'exemple, Akay *et al.* [108] ont réalisé une étude sur la variation de l'allongement à la rupture de films de PEBD, stabilisés, exposés à un vieillissement naturel pendant 17 mois. Par traction uniaxiale, ils ont observé des périodes durant laquelle l'allongement à la rupture réaugmentait (figure II.13). Ils ont associé ce phénomène à une prédominance de la réticulation sur les coupures de chaînes.

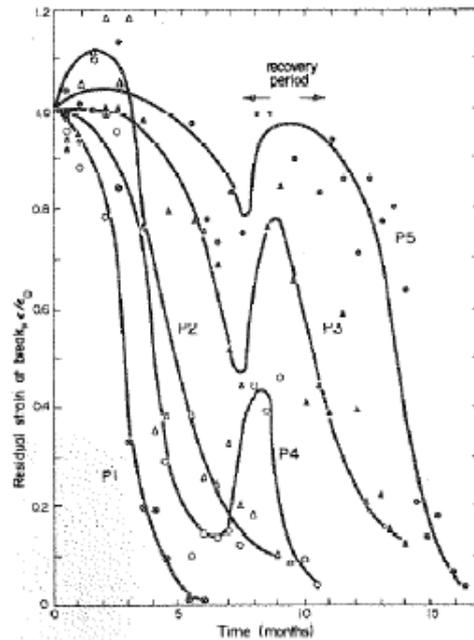


Figure II.13 : Variation de l'allongement à la rupture de différents films de PEBD stabilisés au cours du vieillissement naturel [109].

D'autres auteurs, comme Oswald et Turi [110] ont tenté d'expliquer la fragilisation des polymères semi-cristallins par une attaque préférentielle des molécules de lien (c'est-à dire des molécules reliant deux lamelles cristallines). Néanmoins, selon Fayolle [111], la densité de molécules de liens dans un polymère semi-cristallin n'étant pas très élevée, la probabilité de couper ce type de molécule serait très faible et donc, une attaque préférentielle de ces molécules serait difficile à expliquer.

Différents auteurs ont choisi d'étudier une facette plus globale de la fragilisation en se penchant sur les phénomènes de fissuration sous contraintes (stress cracking) et de propagation de fissures. A titre d'exemple, d'après Choi *et al.* [112], le stress cracking se définit comme un phénomène de défaillance prématurée des tuyaux thermoplastiques résultant de l'action combinée de la charge mécanique et de l'agression chimique liée à l'environnement. Ce mode de rupture a été observé depuis longtemps et a été largement discuté aux cours de ces dernières décennies [113,114].

D'après ces mêmes auteurs [112], la rupture d'un tuyau thermoplastique peut se résumer en 4 étapes :

- 1- La dégradation localisée du polymère menant à l'initiation de multiples microfissures,

- 2- La croissance des microfissures individuelles,
- 3- La coalescence des microfissures menant à la formation de macrofissures plus larges,
- 4- La propagation en profondeur des macrofissures et microfissures entraînant la rupture du polymère.

Après la formation de la première fissure, soit après FI, ces auteurs suggèrent l'apparition d'une compétition entre la croissance des fissures et la vitesse de dégradation. De plus, en se basant sur l'observation au microscope optique de tuyaux de PEHD soumis à des pressions internes de 0,48 et 0,34 MPa (figure II.14), Choi *et al.* [112] notent l'apparition des premières fissures plus rapidement pour les tuyaux soumis à de fortes pressions. Ils en concluent que l'augmentation de la pression interne mènerait à des temps de FI plus courts, favoriserait la propagation des fissures et, enfin, diminuerait la densité des craquelures.

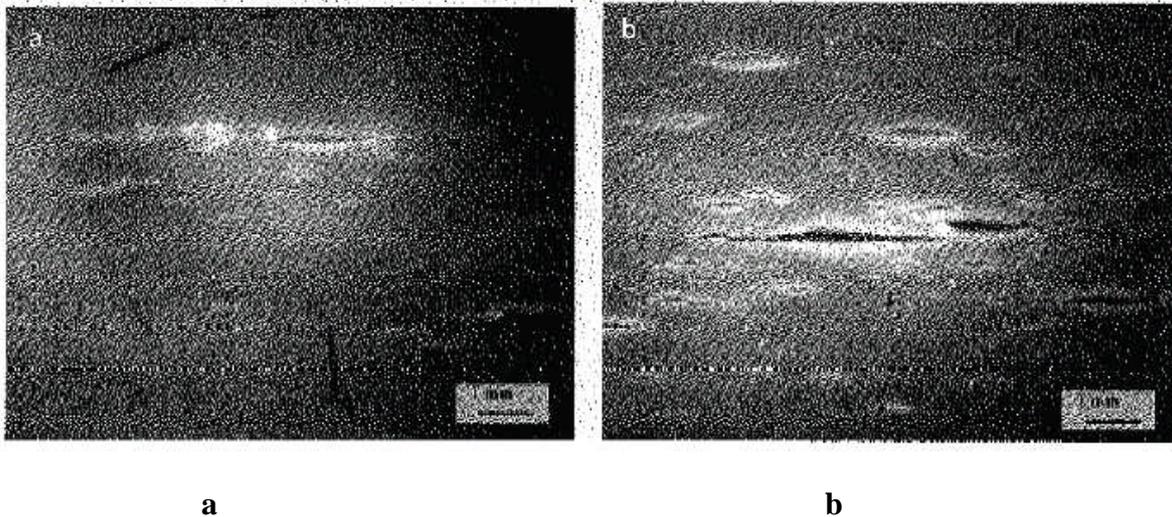


Figure II.14 : Mise en évidence du stress cracking après ; a : 1152 h sous 0,48 MPa et ; b : 1646 h sous 0,34MPa (milieu environnant non mentionné) [112].

Une compréhension qualitative des mécanismes chimiques entraînant du stress cracking a été abordée récemment par Tavares *et al.* [115]. Ces auteurs ont étudié les dégradations induites en surface et à cœur au cours d'exposition UV (WOM et QUV) à l'aide de techniques telles que la nano indentation et le MEB. Ils ont ainsi suivi, sur des films de PEBD de 1 mm d'épaisseur, la dureté et le module élastique au cours du vieillissement. Ils ont observé des variations de ces paramètres sur une profondeur de 10 μm et ils en ont déduit que cette épaisseur correspondrait à celle de la couche oxydée après 1600 h d'exposition sous UV.

Ces auteurs ont aussi mis en évidence un module élastique 4 fois plus élevé en surface qu'à cœur. A cela ils ajoutent, qu'au cours de cycles thermiques liés aux applications du

polymère, le PE subirait des variations de volume par dilation. Lorsque le module élastique diffère entre deux couches successives, un champ de contraintes résiduelles apparaîtrait entre ces dernières couches. A titre d'exemple, dans le cas étudié par Tavares *et al.* [115], une augmentation de 1% du volume totale de l'échantillon de PE suffirait, selon ces auteurs, à générer des contraintes suffisamment élevées pour produire des fissures à la surface du polymère. La figure II.15 présente les fissures observées au MEB par ces auteurs.

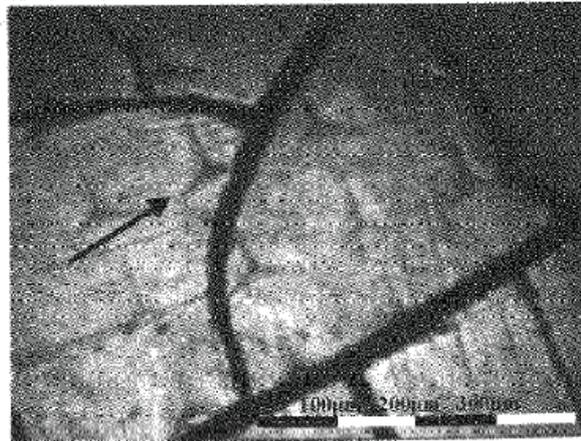


Figure II.15 : *Micrographie MEB d'un film de PEbd photo-oxydé pendant 1600 h en enceinte de type WOM à 0,35W/m² à 340nm [115].*

Selon Gedde et Ifwarson [103], les coupures de chaînes, qui se produisent essentiellement au sein de la phase amorphe, favoriseraient la libération de courts segments de chaînes. Ces segments, possédant une plus grande mobilité que les macromolécules initiales, auraient la capacité de migrer vers la surface de la phase cristalline et ainsi de participer à une cristallisation secondaire appelée également « chimicristallisation » (figure II.16).

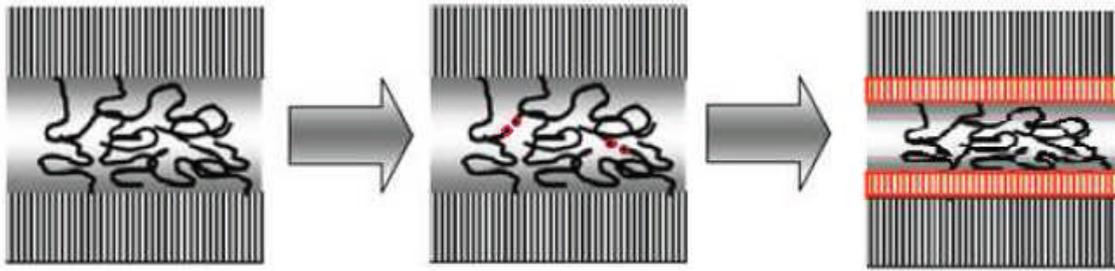


Figure II.16 : Schéma du processus de chimicristallisation : épaississement des lamelles cristallines par diminution de la phase amorphe au cours d'un processus de coupures de chaînes [108].

En effet Gedde et Ifwarson [111] ont conclu que la chimicristallisation résulterait de la migration de courts segments de chaînes libérés par des coupures dans la phase amorphe, en un temps d'induction de 75 h à 100°C avant l'apparition des premières coupures de chaînes (figure II.16). Ainsi, l'augmentation du taux de cristallinité, de 11% entre 0 et 75 h à 100°C (figure II.17), ne résulterait pas de l'effet de la chimicristallisation mais exclusivement d'un phénomène de recuit. De plus, n'observant pas de rupture de pente entre 75 h et 120 h d'exposition, nous pouvons aisément penser que la prédominance du recuit s'étend jusqu'à 120 h. Ensuite, rappelons que la deuxième phase du profil d'évolution du taux de cristallinité correspond à un palier stable entre 120 h et 300 h. Ce comportement nous amène à penser que l'effet du recuit devient limité au-delà de 120 h. Autrement dit, le réarrangement de la phase amorphe ne serait plus possible vraisemblablement à cause des enchevêtrements. Enfin, la troisième et dernière phase, au-delà de 300 h présente une nouvelle augmentation du taux de cristallinité. Les coupures de chaînes seraient alors suffisamment importantes pour détruire le réseau d'enchevêtrement de la phase amorphe et ainsi permettre l'accroissement de la phase cristalline par chimicristallisation.

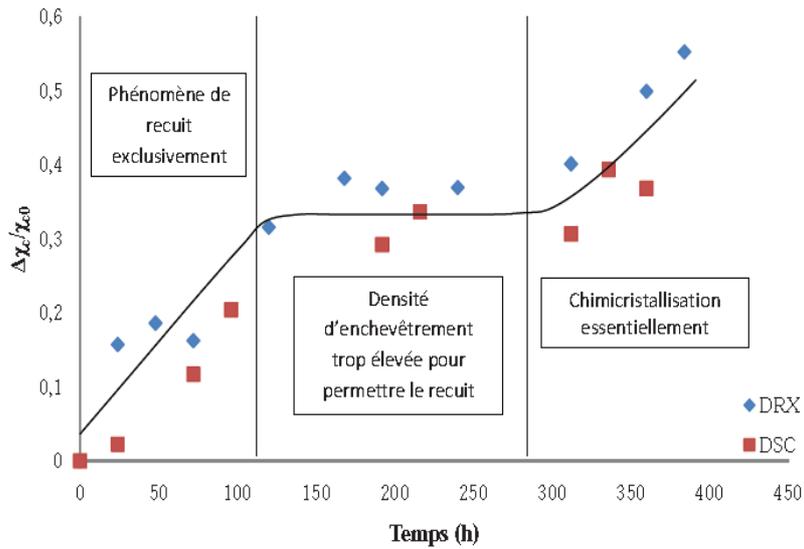


Figure II.17 : Evolution du taux de cristallinité déterminé par DSC et DRX et processus associés. Le pic 1 ($2\theta = 24,97^\circ$) correspond aux réflexions des plans (110) des mailles orthorhombiques du PE.

A. Bessi et A. Meghezzi, ont étudié le comportement des mélanges à base de polystyrène-polyéthylène (des mélanges vierges et avec adjuvants) le comportement en traction et la dureté ainsi que le comportement thermique (la perte de masse et vieillissement) ont été étudiés. L'effet influant d'adjuvants (plastifiant et stabilisant) sur toutes les propriétés a été étudié la perte de masse diminue avec l'accroissement du taux de PS [116].

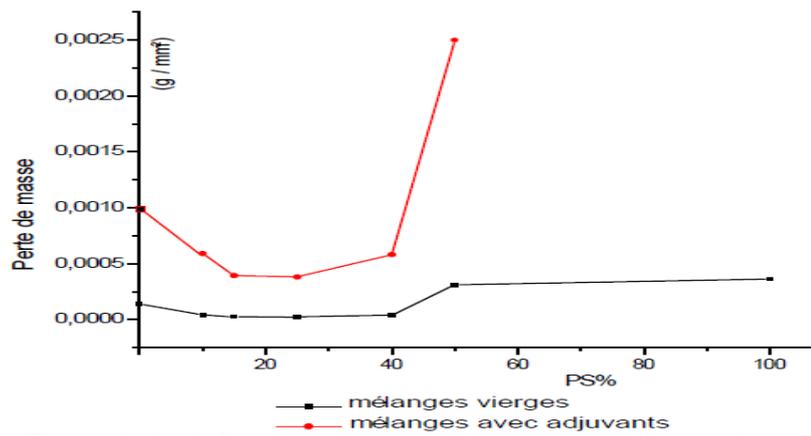


Figure II.18 : Variation de la perte de masse en fonction du taux de PS [116].

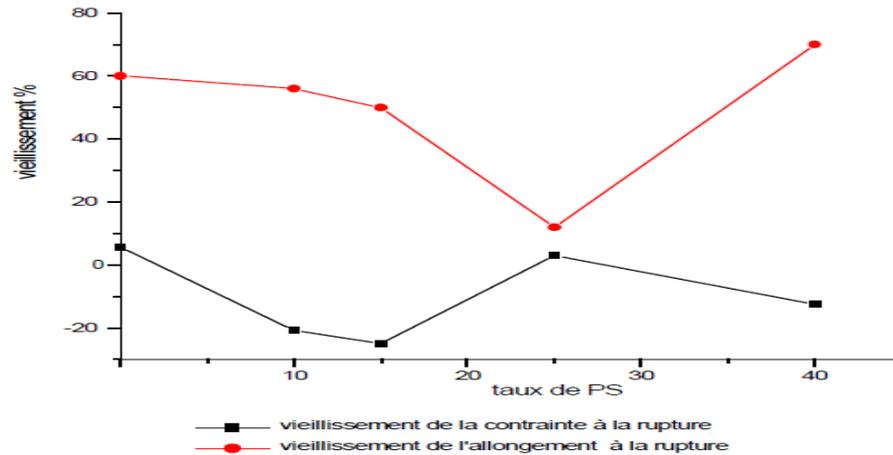


Figure II.19: Variation du taux de vieillissement des mélanges vierges en fonction du taux de PS [116].

Pour le taux de vieillissement de l'allongement et de la contrainte à la rupture, d'après la figure II.19, on note une diminution avec l'accroissement du taux de PS jusqu'à atteindre un taux de 25% dans le mélange, puis il commence à accroître car pour des taux de PS dépassant les 40% Pour les mélanges plastifiés, le taux de vieillissement en allongement et en contrainte à la rupture est inférieur à celui des mélanges vierges, ce qui est attribué à la présence du stabilisant. Le mélange à un taux de 25/75 est celui qui présente la meilleure résistance en ces conditions [116]

L'usure des cupules cotyloïdiennes des arthroplasties totales de hanche est un phénomène constant, qui semble se développer à partir de la 7^{ème} année après implantation (Figure II.20). Elle se manifeste par l'excentration de la bille fémorale dans la cupule cotyloïdienne sur la radiographie de face. Il s'agit donc d'une usure linéaire sur une incidence. Les mesures de l'usure volumétrique ont montré que l'usure linéaire donnait une bonne évaluation de l'usure globale [117] (figure II.21). Elle a été chiffrée à 0,2 mm/an lorsque la bille fémorale est en acier inoxydable [118].

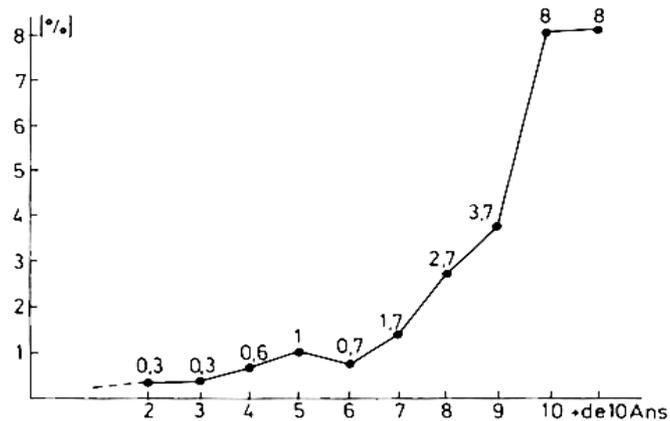


Figure II.20: Usure linéaire chiffrée sur la radiographie d'une cupule cotyloïdienne d'une prothèse totale de hanche, en fonction des années postopératoire .

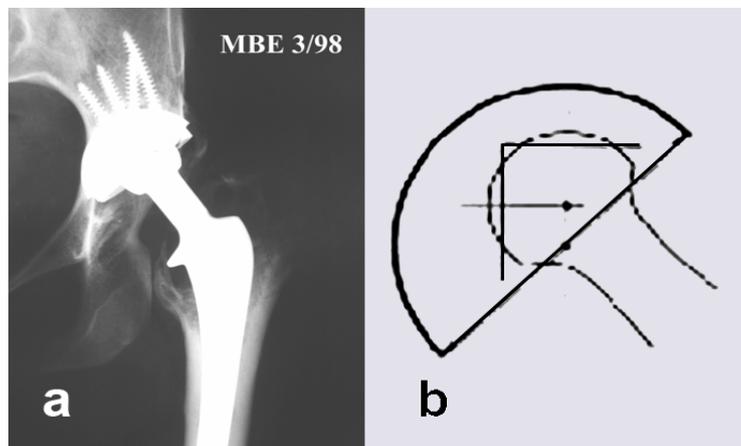


Figure II.21 : Usure linéaire d'une prothèse totale de hanche telle qu'elle peut apparaître sur une radiographie de face, sous la forme d'une excentration de la bille fémorale dans la cupule cotyloïdienne. Cette usure est évaluée par la distance séparant le centre de la bille fémorale du centre de la cupule cotyloïdienne (b).

Des expériences qui ont été réalisées en frottement à sec par [119], et également en présence de liquide de Ringer. Ou la durée des essais est de 12 heures avec des charges de 60 N, 120 N, 250 N et 350 N. Les fréquences étaient de 1 et 2 Hz. L'auteur a constaté que pour les premiers essais, qu'il n'y a très peu d'apparition de débris d'usure, avec une charge relativement faible, de l'ordre de 60 N ; ceci pour les essais à sec. Dans les tests, notamment avec une charge de 250 N, il a été constaté qu'il y a une présence de débris d'usure en petites quantités (sous forme de copeaux). Le coefficient de frottement μ a diminué légèrement; ce dernier est de l'ordre de 0,18. Dans le cas du frottement avec le liquide de Ringer, les essais

ont montrés une production importante de débris d'usure qui apparaît majoritairement sous forme d'écaillés et/ou de fibres, avec les mêmes conditions de test (charge maintenue à 250 N, fréquence de 2 Hz). Le liquide de Ringer joue, par conséquent, un rôle important dans ces expériences. Son influence sur le PEHD est déterminante pour l'apparition d'un volume considérable de copeaux. L'apparition de débris d'usure dépend aussi d'une forte pression de contact et d'un grand nombre de cycles de travail quelle que soit la fréquence. L'usure du PEHD est supérieure à celle de la zircone.

Ludovic Douminge [120] a étudié dans un premier temps le comportement en traction et il s'intéresse aux courbes de contrainte-déformation (figure II.22). Il a constaté un effet durcissant du vieillissement sur le matériau avec un gain de 6 MPa entre les échantillons non irradiés et irradiés 96 h pour la contrainte maximale. Il apparaît également une diminution de la déformation à rupture avec le vieillissement, cependant le module d'Young reste constant à 780 MPa.

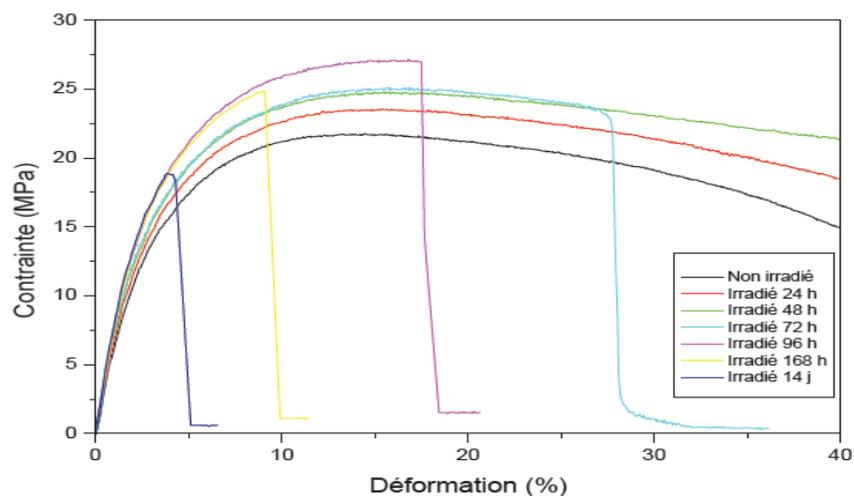


Figure II.22 : Courbe de contrainte déformation pour des échantillons de PEHD non irradiés et irradiés. Essais réalisés à la vitesse de 1mm/min [120].

Pour les faibles durées d'irradiation (jusqu'à 48 h) les échantillons ne présentent pas de rupture mesurable avec le débattement de la machine de traction, c'est seulement à partir de 72 h d'exposition aux rayons UV que ce phénomène intervient. La valeur de la déformation à rupture tend à diminuer avec la durée d'exposition [120] (figure II.22).

N. Guermazia et autres auteurs [121] ont étudiés l'évolution des propriétés mécaniques à travers des essais de traction sur des échantillons en PEHD, figure II.23.

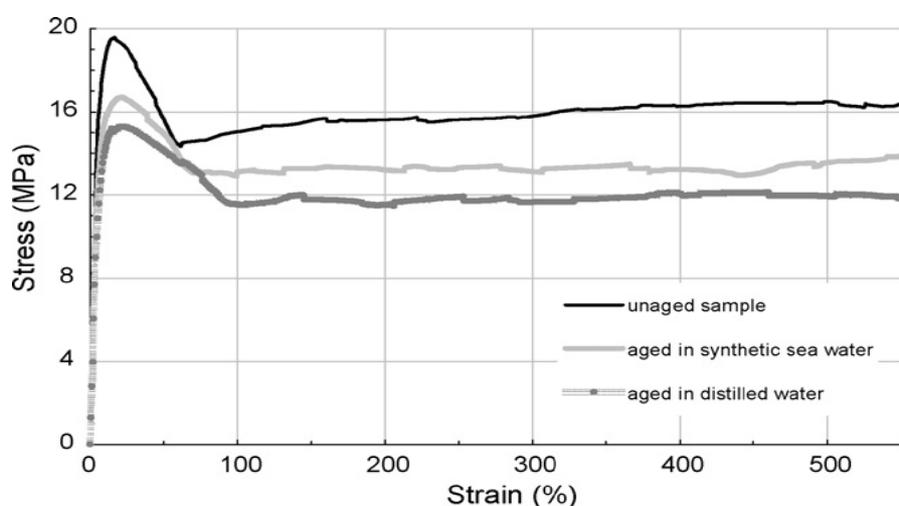


Figure. II.23 : *Hygrothermique l'impact du vieillissement sur les revêtements de la courbe de traction polymère [121].*

Le tableau II.2 résume les propriétés mécaniques des revêtements estimés immergés (6 mois à 70 °C) [121].

	Elastic modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Stress at 500% of strain (MPa)
Unaged sample	358 ± 4	19.2 ± 0.5	16.5 ± 0.5
Sample aged in synthetic sea water	308 ± 8	16.6 ± 0.4	13.5 ± 0.6
Sample aged in distilled water	238 ± 3	15.2 ± 0.2	11.9 ± 0.8

Tableau II.2 : *Propriétés mécaniques des éprouvettes à différents types de vieillissement.*

L.C. Mendes et autres auteurs ont travaillé sur L'altération de polyéthylène haute densité (PEHD). Des échantillons avec et sans additifs, soumis à l'atmosphère naturelle de Rio de Janeiro ville, ont été étudiés. Les résultats ont montré une impressionnante dégradation de l'environnement oxydatif du PEHD non stabilisé. La résistance au choc a montré une chute jusqu'à 2520 h de vieillissement et a continué à diminuer lentement après cette heure. L'allongement à la rupture a également présenté une baisse prononcée et après 2520 heures d'exposition la valeur était proche de zéro révélant la perte de ductilité jusqu'à ce temps d'exposition.

Ils ont également observé une augmentation progressive du module de Young (figure II.24). La réduction du poids moléculaire et dans une certaine mesure l'augmentation de la cristallinité sont les principaux facteurs qui ont causé les changements dans les propriétés. Les propriétés de PEHD stabilisé sont restées pratiquement constante au moment même exposition, révélant l'efficacité des additifs présents dans cet échantillon [122].

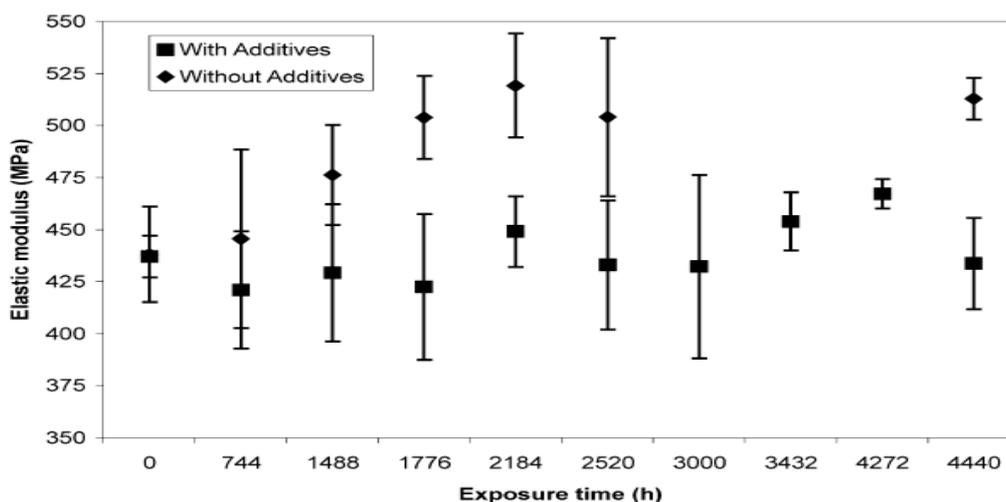


Figure II.24: Evolution du module de Young du PEHD à différentes durées d'irradiation [122].

Dans le but d'évaluer la résistance à l'usure par abrasion in vitro d'un polyéthylène hautement réticulé (rayonnement électronique suivi d'un traitement thermique) comparativement à du polyéthylène dit conventionnel (stérilisé par rayonnement gamma sous azote) [123]. Des tests ont été réalisés sur un simulateur développé par le Massachusetts Institute of Technology (MIT) à l'aide d'une tête fémorale en chrome-cobalt de 28 mm de diamètre. L'usure a été mesurée selon la perte de poids (précision de la mesure $\pm 0,1$ mg). Les résultats ont été présentés selon la perte de poids incrémentiel à chacune des évaluations.

Ces résultats concluent que le polyéthylène hautement réticulé possède une meilleure résistance à l'usure abrasive que le polyéthylène conventionnel.

III. Partie expérimentale :

Caractérisation physique et mécanique.

III.1 Introduction :

L'objectif de ce chapitre est, d'une part de présenter notre matériau d'étude ainsi que les conditions de vieillissement auxquelles ce dernier a été soumis et de décrire les différentes techniques d'analyse utilisées pour caractériser les évolutions des caractéristiques physico-chimiques et mécaniques du PEHD80 aux différentes échelles structurales. D'autre part, d'exposer les principales conclusions déduites des résultats expérimentaux.

III.2 Présentation du matériau étudié :

Le polymère utilisé dans cette étude est le polyéthylène à haute densité de grade 80 (PEHD80), produit par la société K-plast située à Sétif (ALGERIE), sous forme de tubes de différents diamètres destinés à la distribution et au transport de l'eau potable.

La dénomination PEHD80 désigne le grade de PE ayant la capacité de résister à des pressions internes de 8 bars.

Le PEHD80 est un thermoplastique semi-cristallin, obtenu par des procédés de polymérisation de l'éthylène à basse pression, il est transformé par extrusion. Ainsi quelques caractéristiques techniques du PEHD80, sont illustrées dans le tableau suivant :

Masse volumique	Indice de fluidité (à 190°C)	Résistance au seuil d'élasticité σ_e	Température de transition vitreuse (Tg)	Température de fusion (Tf)
0.949 à 0.956 g/cm ³	0.7 à 1 g/10 mn	≥ 15MPa	-125°C	132°C

Tableau III.1 : *Caractéristiques techniques du PEHD80.*

III.3 Essais de vieillissement :

La dégradation est un processus irréversible dans la majorité des applications polymères qui mène généralement à un changement dans la structure chimique et physique du polymère, ce qui a pour résultat la perte de beaucoup de propriétés utiles, telles que le poids moléculaire, la résistance mécanique et la couleur.

Pour reproduire des conditions de vieillissement proches de celles rencontrées en utilisation réelle, un vieillissement accéléré a été réalisé au matériau afin d'évaluer son comportement sous un environnement similaire.

Dans les pays européens, les normes autorisent un temps maximum de stockage de deux années après la date de fabrication.

Dans le cas des régions fort ensoleillées et pour une meilleure protection, les tubes doivent être mis à l'abri des rayons UV si la durée de stockage maximale est d'une année après la date de fabrication.

III.3.1 Vieillissement accéléré :

Les tests de vieillissement accéléré permettent de simuler rapidement l'évolution d'un produit en le conditionnant dans un environnement spécifique et / ou en lui soumettant des contraintes particulières. Ainsi, pas besoin d'attendre plusieurs semaines, plusieurs mois ou plusieurs années pour observer le vieillissement d'un produit. Les tests de vieillissement accéléré permettent en effet d'obtenir des résultats équivalents parfois après seulement quelques heures ce qui constitue un avantage considérable notamment pour réduire le temps dans le cadre de projets d'innovation. D'un point de vue industriel, ces essais permettent également de connaître l'espérance de vie d'un produit.

Nous avons choisi de faire vieillir les échantillons de PEHD80 par deux méthodes selon la norme (ISO 4892-1:2005) :

- Par irradiation ultraviolette.
- Par température.

III.3.1.1 Test de vieillissement accéléré par UV:

Le dispositif utilisé, nous permet d'effectuer des essais de photo vieillissement accéléré (artificiel) dans des conditions contrôlées et semblables à celles du vieillissement naturel. Les effets d'exposition aux radiations ultraviolettes ont été réalisés à l'aide d'une lampe fluorescente de 7 mW/cm^2 (figure III.1), émettant une longueur d'onde de l'ordre de 365 nm.

Plusieurs éprouvettes en PEHD80 ont été préparées pour subir des tests d'irradiation par UV à température ambiante qui est largement supérieure de la température de transition vitreuse du matériau (la phase amorphe du PEHD80 est dans un état caoutchautique).



Figure III.1: Lampe UV avec filtre ,Marque : Vilber Lourmat.

III.1.1.2. Test de vieillissement accéléré par température:

Afin de reproduire à des conditions proches de celles que peuvent subir les tuyaux transportant de l'eau potable (PEHD80), nous avons choisi de faire vieillir les échantillons à différentes températures (-10 °C, 0 °C et 23 °C) pendant une période de 90 jours.

La procédure consiste à faire vieillir des éprouvettes en PEHD80 dans un enceinte réfrigérée à 0° C et à -10 °C, cependant d'autres sont maintenues en laboratoire, nous avons relevé quotidiennement la température des échantillons (Ce relevé a été effectué presque pendant tous les deux jours), la température moyenne était presque 23 °C.

III.4 Caractérisation physique :

A l'échelle microstructurale, la technique de la calorimétrie différentielle à balayage a été utilisée afin de déterminer les variations induites par les vieillissements accélérés sur le PEHD80.

III.4.1 Analyse Enthalpique Différentielle (DSC) :

Afin de déterminer les températures de fusion et de cristallisation ainsi que le taux de cristallinité du PEHD80 avant et après vieillissement, une caractérisation thermique du PEHD a été réalisée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

III.4.1.1 Principe d'analyse :

La technique d'Analyse Enthalpique Différentielle (AED) (ou Differential Scanning Calorimetry (DSC)) est couramment utilisée dans le cas de matériaux polymères semi- cristallins. Elle permet d'identifier les différentes transformations comme, par exemple, la fusion, la cristallisation ou encore la transition vitreuse.

La DSC permet de détecter le processus exothermique (cristallisation d'un polymère) où endothermique (fusion) subi par l'échantillon ; elle permet également de déterminer les changements de chaleur spécifique, comme la transition vitreuse dans le cas des polymères [124].

Le principe de fonctionnement du calorimètre consiste à mesurer le flux de chaleur nécessaire au maintien du matériau à la même température que celle de l'échantillon de référence.

Le traitement de notre polymère est réalisé dans un dispositif qui est semblable à celui indiqué au schéma suivant :

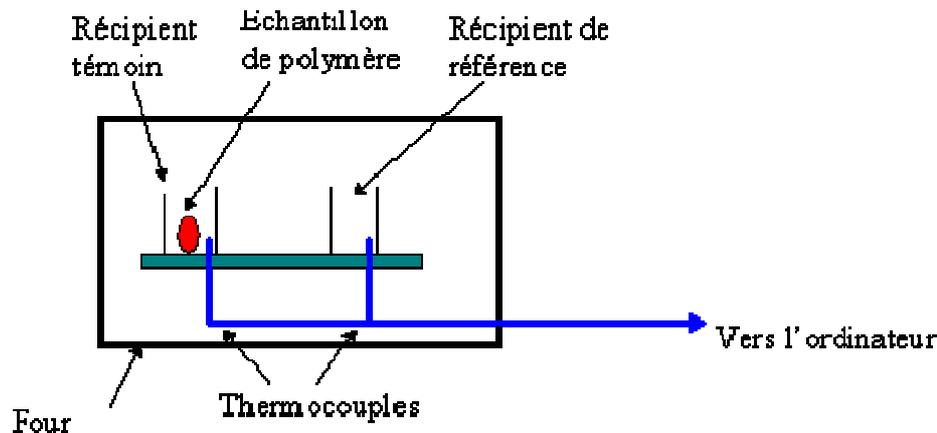


Figure III.2 : Principe de fonctionnement de DSC[124].

Il y a deux creusets. Un creuset témoin, où on va mettre notre échantillon de PEHD80. L'autre, est vide, appelé creuset de référence. Les deux creusets se trouvent dans un four qui chauffe habituellement à 10°C/minute. Chaque creuset contient un thermocouple relié à un ordinateur. L'ordinateur fait la différence entre la température de l'échantillon et celle de référence, et les convertit en flux de chaleur qui va être donné en unités de chaleur q par unité de temps t .

L'exploitation des résultats de mesures enthalpiques est réalisée à partir des thermogrammes représentant l'évolution du flux thermique en fonction de la température.

Les changements de phases observés dans un thermogramme sont des processus endothermiques ou exothermiques, c'est à dire qu'ils produisent respectivement une absorption ou un dégagement de chaleur.

Dans le cas de polymères cristallins ou semi-cristallins le thermogramme représente trois transitions de phases : les transitions vitreuses, les cristallisations et les fusions. Les polymères complètement amorphes ne montreront ni cristallisation ni fusion [125].

L'ensemble de ces phénomènes est décrit sur la figure III.3.

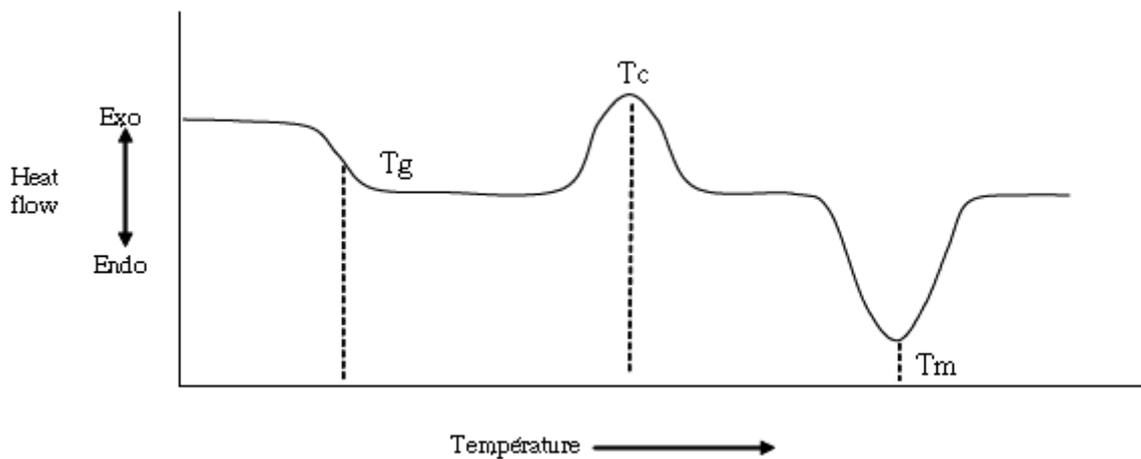


Figure III.3 : Transitions d'un polymère déterminées par DSC.
(*Tg* transition vitreuse, *Tm* : fusion, *Tc* : cristallisation).

III.4.1.2 Appareillage de mesure :

Pour notre étude, les mesures ont été effectuées à l'aide d'un analyseur enthalpique différentiel de type *labSys 1600°C (SETARAM)* (figure III.4) dans le laboratoire d'analyses industrielles et génie des matériaux (LAIGM) (département de génie des procédés), Université de Guelma.

Les plages d'expérimentation en température vont de 20 à 160°C, avec une vitesse de montée en température de 10°C/min. Les échantillons de PEHD80 vierges et vieillis (par radiation UV ou par température) ayant une masse de 10 à 12 mg environ, contenus dans des creusets en aluminium, sont analysés. Ensuite, les enthalpies ont été déterminées à l'aide du logiciel Universal Analysis.



Figure III.4 : Analyseur enthalpique différentiel (DSC).

Cette technique nous permet d'obtenir des informations sur la physique des échantillons et en particulier le taux de cristallinité (χ_c %) et les températures caractéristiques de fusion (T_f) et de cristallisation (T_c).

III.4.1.3 Procédure expérimentale :

La procédure employée est la même pour l'ensemble des échantillons vieillis pendant différentes durées ou à différentes température.

C'est le processus endothermique qui permet de déterminer la température de fusion et le taux de cristallinité du PEHD80, c'est pourquoi nous nous sommes intéressés à la partie inférieure du thermogramme .

Le thermogramme présenté dans la figure III.5 est un thermogramme pour un thermoplastique semi cristallin. A partir de ce dernier, nous pouvons déterminer la température de fusion T_f (pic endothermique) ainsi que l'enthalpie de fusion (ΔH_f) .

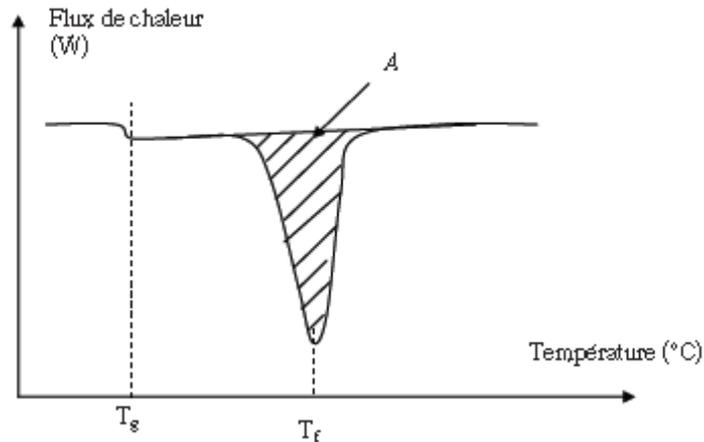


Figure III.5 : Thermogramme d'un polymère semi-cristallin obtenu par DSC.

o **Détermination de la température de fusion T_f :**

La fusion est le passage des chaînes d'un polymère d'un état cristallin ordonné à un état liquide désordonné. Elle a lieu sur un domaine de température plus au moins étendu, du fait de la dispersion des épaisseurs des lamelles cristallines.

L'ensemble des essais de DSC a donc été réalisé à une vitesse de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

La température de fusion correspond au sommet de ce pic. L'aire sous le pic (obtenue par intégration) correspond à l'énergie nécessaire pour la fusion, c'est l'enthalpie de fusion ΔH_f .

o **Détermination du taux de cristallinité χ_c :**

Le taux de cristallinité massique peut être déterminé de la façon suivante :

La surface correspondant au pic de fusion se calcule de par:

$$\text{Aire} = \frac{\text{Chaleur} \times \text{Température}}{\text{Temps} \times \text{Masse}} = \frac{\text{Joule} \times \text{Kelvin}}{\text{Second} \times \text{Grammes}} = \frac{\text{JK}}{\text{sg}} \quad \text{III.1}$$

Divisant la surface par la Vitesse de chauffage :

$$\frac{\text{Aire}}{\text{Vitesse De Chauffage}} = \frac{\frac{\text{JK}}{\text{sg}}}{\frac{\text{K}}{\text{s}}} = \frac{\text{J}}{\text{g}} \quad \text{III.2}$$

La connaissance de l'enthalpie de fusion ΔH_f (déterminée à l'aide du logiciel) permet d'obtenir le taux de cristallinité.

X_c (en %) du matériau est calculée à l'aide de l'équation suivante [124] :

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_0} \times 100 \quad \text{III.3}$$

Où :

ΔH_0 : L'enthalpie de fusion du polymère homologue 100% cristallin ($\Delta H_0 = 290$ J/g) d'après les différentes valeurs recueillies dans la littérature [125].

ΔH_f : L'enthalpie de fusion par unité de masse du polymère considéré .Elle correspond à l'aire sous le pic (obtenue par intégration) en J/g.

III.4.1.4 Résultats et discussions :

La caractérisation du comportement physique par DSC du PEHD80 non vieilli est nécessaire afin de pouvoir quantifier son évolution après un vieillissement accéléré photochimique ou par température.

A- Etat non vieilli :

L'analyse par DSC du PEHD80 non vieilli à température ambiante 24 °C et à une vitesse de montée en température de 10°C/min est donnée par le thermogramme de la figure.III.6

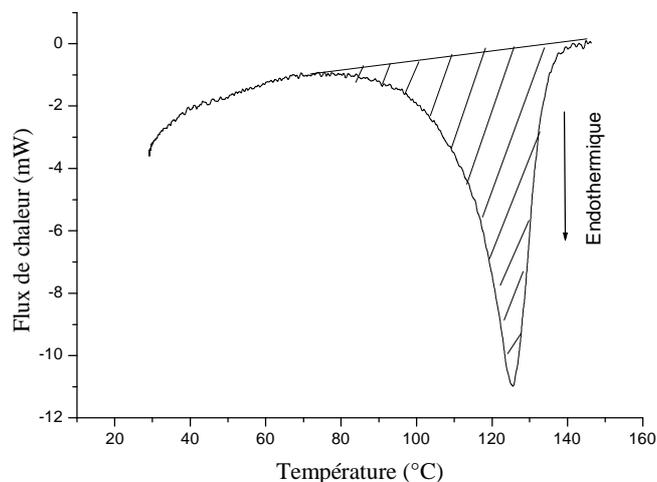


Figure III.6 : Analyse enthalpique différentielle du PEHD80 non vieilli.

Un polymère semi-cristallin est constitué de deux phases : une phase amorphe et une phase cristalline, c'est pourquoi le pic enregistré au moment de la fusion n'est pas un pic étroit, mais un pic large s'étendant sur un domaine de quelques degrés.

La température de fusion du PEHD80 est de l'ordre de 126 °C et correspond à celle d'un polyéthylène haute densité. Le taux de cristallinité, quant à lui, est de 49 % environ.

Les résultats obtenus sont enregistrés sur le tableau qui suit :

		PEHD80 Non vieilli
Tf	(°C)	126
ΔH_f	(J/g)	144.19
Taux de cristallinité (%)		49.72

Tableau III.2: Température de fusion et taux de cristallinité du PEHD80 non vieilli obtenus par DSC.

B- Etat vieilli :

○ Vieillessement par irradiation UV :

Le thermogramme par AED du PEHD80 irradié 800 heures est représenté dans la partie inférieure du thermogramme , a été obtenu par chauffage du polymère dont le creux est dirigé vers le bas indiquant une fusion endothermique.

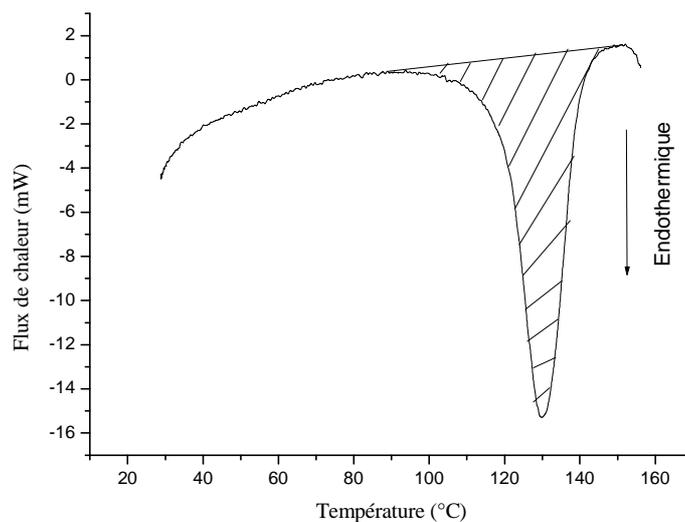


Figure III.7 : Analyse enthalpique différentielle du PEHD80 vieilli 800 heures.

La figure III.7 montre un pic qui correspond à la fusion (processus endothermique). Celui-ci est représenté dans la partie inférieure du thermo gramme et a été obtenu par chauffage du PEHD.

Les résultats expérimentaux obtenus pour différentes périodes d'irradiation sont regroupés dans le tableau III.3.

Echantillons	Vieilli 200 h	Vieilli 400 h	Vieilli 800 h
T _f (°C)	129.2	130.80	131.0
ΔH _f (j/g)	169.50	191.42	210.91
Taux de cristallinité (%)	58.44	66.00	72.72

Tableau III.3 : Température de fusion et taux de cristallinité pour les différents échantillons vieillis à différentes températures.

○ **Vieillessement par température :**

Afin de déterminer les températures de fusion et les taux de cristallinité du PEHD80 après vieillissement par différentes températures, nous avons suivi la même procédure que pour le vieillissement par irradiation.

La figure III.8 présente les flux de chaleur en fonction de la température du processus endothermique dans le but de la détermination de la température de fusion T_f et du taux de cristallinité.

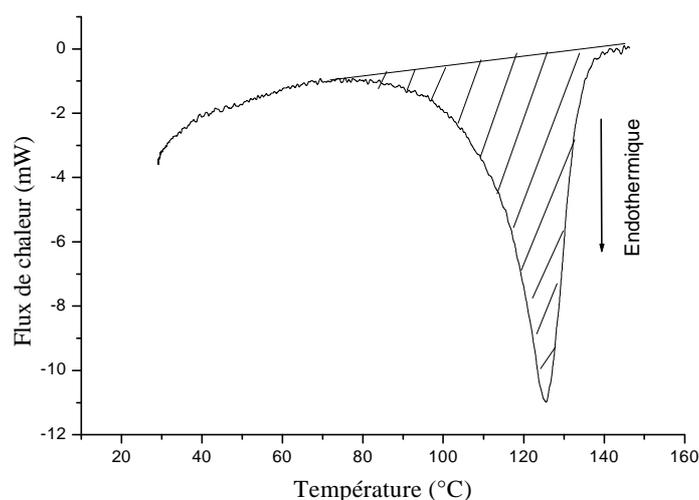


Figure III.8 : Analyse enthalpique différentielle du PEHD80 vieilli à 23 °C.

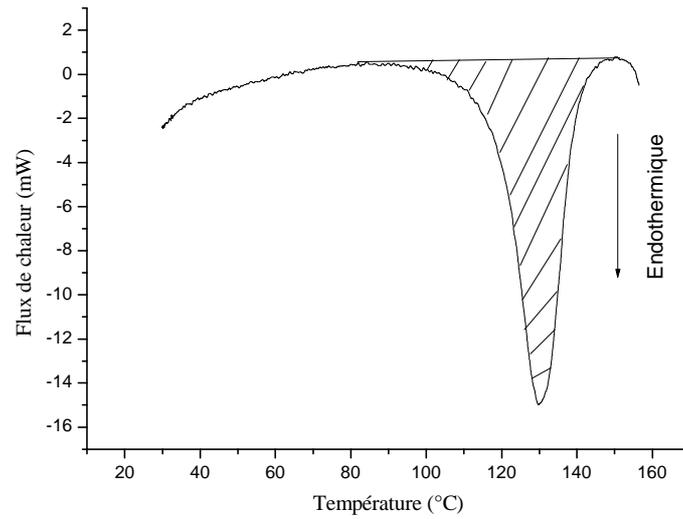


Figure III. 9 : Analyse enthalpique différentielle du PEHD80 vieilli à 0 °C.

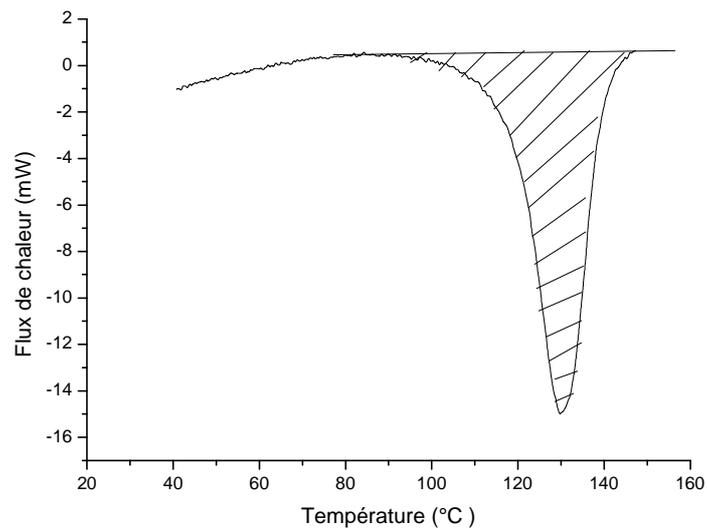


Figure III.10 : Analyse enthalpique différentielle du PEHD80 vieilli à -10 °C.

Les résultats expérimentaux obtenus pour les différentes températures de vieillissement sont regroupés dans le tableau III.4.

	T1=-10 °C	T1=0 °C	T1=23 °C
Tf (°C)	130.31	129.8	126.00
ΔH_f (j/g)	201.41	191.42	144.19
Taux de cristallinité (%)	69.45	66.00	49.72

Tableau III.4 : *Température de fusion et taux de cristallinité pour les différents échantillons vieillis à différentes durées d'irradiation .*

D'après les résultats expérimentaux, nous constatons que le taux de cristallinité augmente en fonction de l'augmentation de la température.

III.4.1.5 Conclusion :

L'analyse par DSC a permis de montrer que pour les vieillissements par irradiation UV ou par température :

- Une augmentation du taux de cristallinité du PEHD80 du à une destruction des segments de chaînes macromoléculaires du matériau.
- Une légère augmentation du point de fusion a été observée sur les échantillons de PEHD80.

III.4.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB) :

III.4.2.1 Principe d'analyse :

Cette technique, largement utilisée dans l'étude du frottement, a permis d'observer les faciès de rupture et les transferts éventuels du 3^{ème} corps des échantillons en PEHD80 , afin de connaître l'évolution du matériau en fonction des conditions de vieillissement.

III.4.2.2 Appareillage de mesure :

L'appareil utilisé, un MEB à émission de champ de type *Jeol JSM 6360LV* (figure III.11) qui permet des observations à agrandissement important, est capable, sous certaines conditions, d'obtenir des résolutions de l'ordre du 50 nanomètre.

Grâce à une source à haute tension qui accélère les électrons sur l'échantillon via une colonne constituée de lentilles électromagnétiques, il est possible d'obtenir un faisceau

localisé très fin. Lors de l'impact, le faisceau d'électrons interagit avec l'échantillon, duquel plusieurs électrons sont ré-émis.

L'information diffère suivant le type d'électrons ré-émis :

- Les électrons rétro-diffusés de haute énergie (de l'ordre de l'intensité du faisceau incident) donnent des informations de nature chimique.

Les photos ont été réalisées sous une tension moyenne de 10 kV pour une distance de travail de 9 mm .

- Le MEB est Couplé à l'EDS pour la microanalyse élémentaire.



Figure III.11 : *Microscope Electronique à Balayage, type : Jeol JSM 6360 LV.*

Ces essais ont été réalisés au centre de développement des technologies avancées (CDTA).

III.5 Essai de traction :

III.5.1 Introduction :

Les essais de traction permettent de déterminer qualitativement si un matériau est fragile ou ductile, rigide ou souple. Ils permettent aussi de quantifier certaines propriétés mécaniques normalisées des matériaux, souvent exigées dans les cahiers de charge : telles que le module d'élasticité, la résistance maximale ou la contrainte et l'allongement à la rupture.

Dans un premier temps, nous chercherons à évaluer les conséquences du vieillissement par irradiation ultraviolette sur les propriétés mécaniques du PEHD80 après différentes durées d'exposition (200 h, 400 h et 800 heures) . Pour cela, nous effectuerons des essais de traction uniaxiale afin de suivre l'évolution des caractéristiques mécaniques (contrainte au seuil d'écoulement, contrainte à la rupture, l'allongement à la rupture et le module d'Young) sur des éprouvettes vieilles pendant des périodes de temps différentes.

Puis, dans un second temps, nous allons étudier l'effet de la température sur le même comportement du PEHD80, pour cela nous avons effectué les essais à la vitesse constante 100 mm/min à trois températures : -10 °C, 0 °C et 23 °C.

III.5.2 Préparation des éprouvettes de traction :

Les éprouvettes d'essai peuvent être obtenues par moulage, découpage ou usinage dans des plaques ou objet finis tels que tubes, elles ont des géométries bien définies [126].

Nos éprouvettes sont prélevées, à l'aide d'un emporte-pièce sur la paroi de tuyau. Pour conserver l'histoire thermomécanique intrinsèque, en obéissant à une méthodologie de préparation reproductible et en minimisant les contraintes de contact durant l'opération automatique d'usinage.

Pour les essais de traction sur tubes, l'épaisseur de l'éprouvette correspond généralement à l'épaisseur de la paroi, elle est incurvée le long de son axe longitudinal conformément au diamètre du tube. L'ISO 6259 est fréquemment utilisée pour les essais sur tubes thermoplastiques.

La direction transversale (radiale) d'étirage des éprouvettes n'a pas été prise en compte dans notre étude, bien qu'il ait été mentionné qu'elle puisse jouer un rôle important dans le comportement mécaniques des polymères [127,128,129]. Cela serait dû à l'orientation

qui influencerait le processus de rupture ou, plus précisément, la propagation des fissures créées lors de la dégradation du polymère.

Le matériau utilisé dans cette étude est un tube en PEHD80 de diamètre nominale de 3.6 mm d'épaisseur.

La forme et les dimensions des éprouvettes sont illustrées sur les figures III.12 et III.13.



Figure III.12 : *Forme des éprouvettes de traction.*

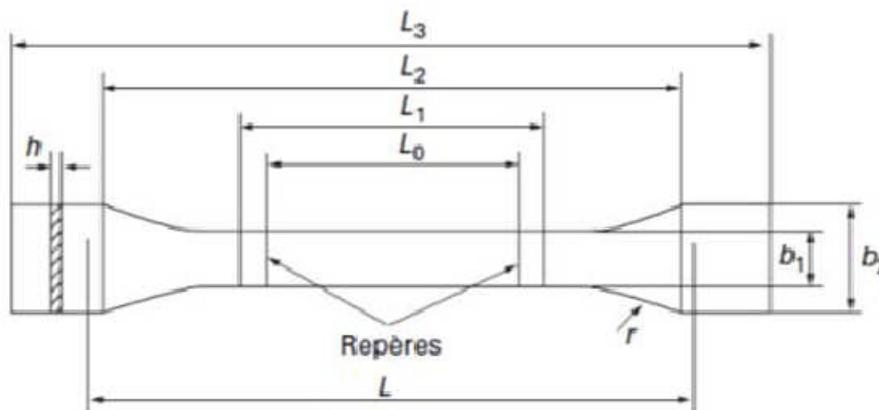


Figure III.13 : *Géométrie et dimensions des éprouvettes de traction.*

III.5.2.1 Dimensions des éprouvettes selon les normes [130,131] :

Désignation	Dimension [mm]
L_0 : longueur référence.	50 ± 0.5
L : Écartement entre outillages.	115 ± 1
L_1 : Longueur de la partie calibrée	80 ± 2
L_2 (le) : Écartement entre les parties parallèles, larges.	104- 113
L_3 : Longueur totale.	≥ 150
b_2 : Largeur dans la zone de l'épaulement.	20 ± 0.2
b_1 : Largeur dans la zone de la longueur de référence.	10 ± 0.2
h : Épaisseur celle du tube mais recommandée	4 ± 0.2 20-25
r : Rayon	

Tableau III.5 : Dimensions des éprouvettes de traction en PEHD [130,131].

III.5. 3 Techniques expérimentales:

Les essais ont été réalisés sur une machine de traction uniaxiale de type *ZWICK ROELLE 1120* (figure III.14), avec une vitesse de déformation constante de 100 mm/min selon la norme NF T51-034. Nous signalons que nos essais ont été effectués à la température de 23°C.



Figure III. 14 : Machine d'essai universelle (ZWICK ROELLE 1120) .

III.5.4 Résultats et discussions :

Avant d'aborder l'étude de l'effet du vieillissement sur les caractéristiques mécaniques et plus spécifiquement sur l'évolution des courbes contrainte / déformation du PEHD80, une caractérisation complète du matériau à l'état initial (non vieilli) s'avère indispensable, afin d'obtenir un état de référence.

III.5.4.1 Etat initial (avant vieillissement) :

Après avoir décrit les matériaux d'étude, les conditions de vieillissement, les techniques d'analyses et de caractérisations utilisées, nous allons maintenant nous intéresser aux résultats de notre étude.

Lors d'un essai de traction classique, le comportement de l'éprouvette testée est enregistré par la force appliquée en fonction de déplacement, ensuite on traduit ces résultats par une courbe reliant la contrainte à la déformation ou à l'allongement relatif (%).

Les contraintes σ et les déformations ε sont calculées par les expressions :

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (\text{III.4})$$

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l} \quad (\text{III.5})$$

Où :

F : la force appliquée (N).

S : la section de l'éprouvette (mm^2).

L : la longueur finale de l'éprouvette (mm).

L_0 : longueur initiale de l'éprouvette (mm).

La figure III.15, illustre le comportement classique en traction uniaxiale d'un PEHD80 à température ambiante (23°C) et à une vitesse de l'ordre de 100 mm/min.

Notons que cinq essais de traction ont été réalisés sur chaque prélèvement afin de tenir compte de la dispersion des résultats.

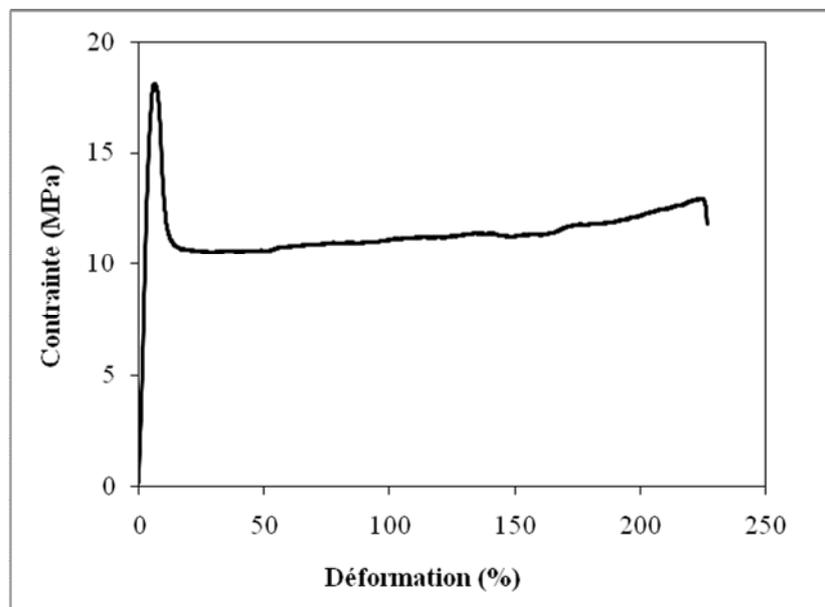


Figure III. 15 : Courbe de traction d'un polymère semi-cristallin (PEHD80).

La première remarque qu'il faut indiquer et d'après l'allure de la courbe obtenue, est de type matériau ductile avec seuil d'écoulement [132,133].

On note aussi, que l'une des caractéristiques remarquables des thermoplastiques semi-cristallins (le PEHD80 dans notre cas) est leur faculté à subir une grande déformation plastique avant la rupture à température ambiante [134] (figure III.16). Ce phénomène provient en partie du fait que leur température de transition vitreuse (-110°C) est située au dessous de la température ambiante [135]. Cette déformation peut atteindre 230 % avant la rupture.

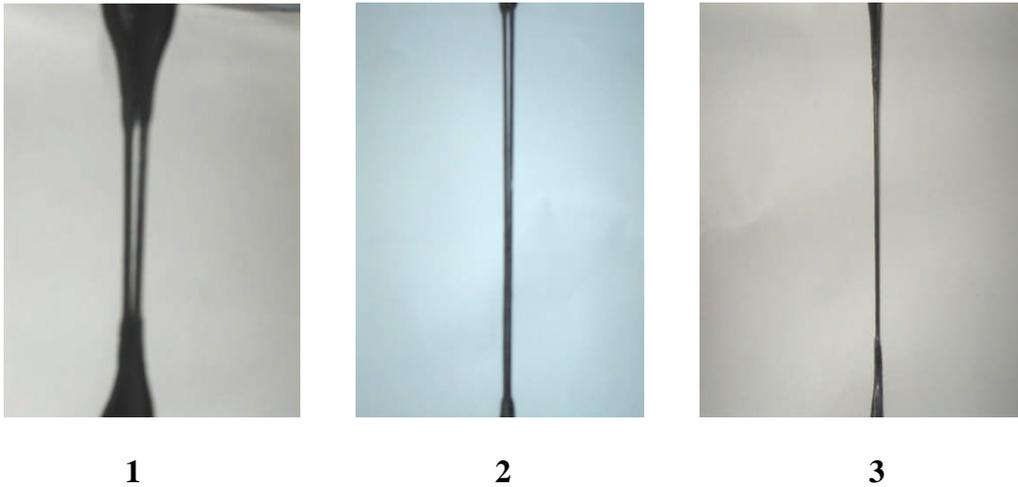


Figure III.16 : Évolution de l'allongement d'une éprouvette en PEHD80 au cours d'un essai de traction avant rupture.

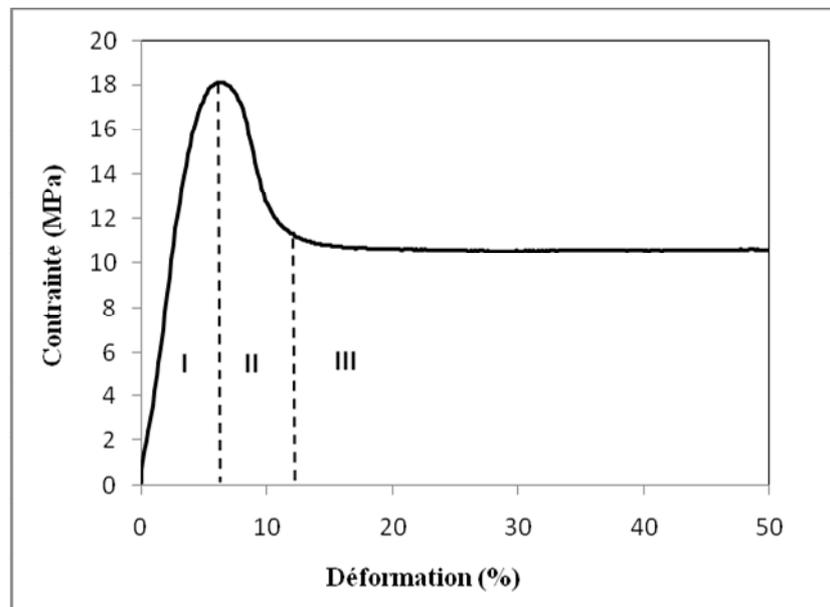


Figure III.17 : Différentes zones constituant la courbe de traction Zoomée entre 0 et 50 % de déformation du PEHD80.

La courbe de traction obtenue du PEHD80, figure III.17, montre un comportement en grande déformation classiquement observé pour les polymères thermoplastiques [136.137], et fait apparaître trois étapes principales :

Étape I : Le début de la courbe présente une pente élevée ascendante et linéaire à l'origine jusqu'à environ 18 MPa. Cette partie est appelée réponse viscoélastique [138]. Elle est appelée aussi zone élastique et anélastique puisque c'est une zone de déformation homogène,

elle permet de déterminer le module d'élasticité apparent du matériau. Dans cette partie, la déformation reste réversible [139].

Etape II : La déformation devient irréversible. La striction se développe (figure III.18). Cette étape est associée en partie au déroulement des macromolécules sous l'effet de la déformation appliquée [140]. La striction se stabilise et la largeur de l'éprouvette ne diminue quasiment plus. Les épaulements de striction se propagent alors vers les extrémités de l'éprouvette. Cette propagation se traduit par une faible variation de la force alors que l'allongement relatif peut atteindre 250 %.

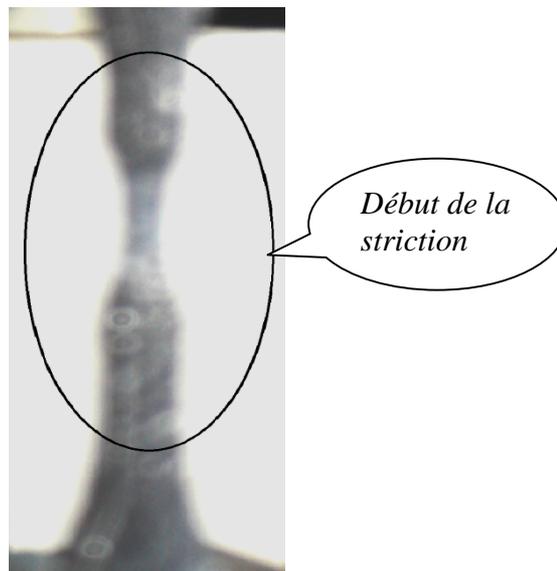


Figure III.18 : *Début de la striction d'une éprouvette en PEHD80 au cours d'un essai de traction.*

Etape III : Ce stade, qualifié de « durcissement structural » est vraisemblablement lié à l'orientation des chaînes selon la direction principale de déformation. Lorsque la striction s'est entièrement propagée, la déformation redevient homogène jusqu'à la rupture de l'éprouvette [141].

Le tableau III.6 regroupe les caractéristiques mécaniques expérimentales (contrainte au seuil d'écoulement, allongement à la rupture, contrainte à la rupture et module d'Young) déduites de la courbe Contrainte-Déformation.

Contrainte au seuil d'écoulement (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Module de Young (MPa)
18.11	11.78	225	403.58

Tableau III. 6: *Caractéristiques mécaniques expérimentales du PEHD80 à l'état initial (non vieilli).*

À l'état initial à 23°C et avec une vitesse constante 100 mm/min la contrainte maximale à la rupture (σ max) était presque 12 MPa ; à cet instant l'allongement à la rupture mesuré et le module de Young calculé étaient respectivement 225 % et 406 MPa, cependant la contrainte au seuil d'écoulement a enregistré 18 MPa.

III.5.4.2 Etat vieilli (après vieillissement):

Un des problèmes majeurs lié à l'utilisation des polymères en milieu extérieur concerne la sensibilité de ces matériaux aux différents facteurs environnementaux (radiations solaires, humidité, variations saisonnières de températures) [142]. La formation de produits d'oxydation apparaît comme la principale cause de cette instabilité [143].

Pour estimer la dégradation du PEHD80 au cours du temps, deux approches du vieillissement ont été employées dans cette étude :

III.5.4.2.1 vieillissement par irradiation UV :

L'enfouissement des tuyaux offre une protection contre les rayonnements UV, cependant une exposition pendant le stockage à l'abri de la lumière ou lorsque les tuyaux sont soumis au soleil et aux intempéries ou une utilisation qui n'est pas sous sol, peut causer des risques du vieillissement et par conséquent des phénomènes de rupture.

Bien que beaucoup cités comme facteur à l'origine de la dégradation des matériaux polymères de conduite, les rayonnements ultraviolets jouent un rôle notable dans le vieillissement.

Dans les pays européens, les normes autorisent un temps maximum de stockage de deux années après la date de fabrication.

Dans le cas des régions fort ensoleillées et pour une meilleure protection, les tubes doivent être mis à l'abri des rayons UV si la durée de stockage maximale est d'une année après la date de fabrication

L'exposition des éprouvettes en PEHD80 pendant des durées différentes (200 h ,400 h et 800 h.) à une longueur d'onde $\lambda=365$ nm, a permis d'évaluer les dégradations provoquées

par un vieillissement photochimique et de déduire l'influence de la durée d'irradiation sur ce type de matériaux.

La figure ci-dessous représente une superposition des courbes du comportement en traction à température ambiante (23°C) pour une vitesse de l'ordre de 100 mm/min d'un PEHD80 à différentes durées d'irradiation.

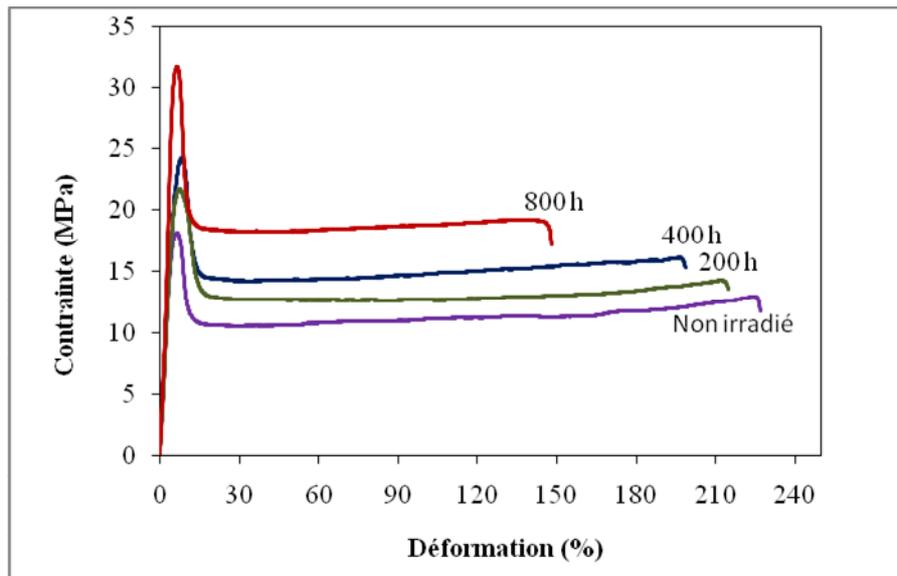


Figure III.19: Evolution de la contrainte en fonction de la déformation après différentes durées d'irradiation pour une vitesse de 100 mm/min et à température ambiante (23°C) et $\lambda=365$ nm.

D'après l'allure des courbes de traction figure III.19, on peut noter qu'il s'agit d'une éprouvette vieillie à 200 h, 400 h et 800 heures par irradiation UV ou non vieillie, les courbes sont très similaires.

Des mesures mécaniques ont été effectuées pour permettre de déterminer l'influence du vieillissement sur la tenue mécanique du PEHD80. À partir des courbes de traction ($\sigma = f(\epsilon)$) figure III.19, nous déterminerons la contrainte au seuil d'écoulement, la contrainte à la rupture (σ_r), l'allongement à la rupture (ϵ_r) et le module d'Young (E).

Des éprouvettes en PEHD80 ont été exposées à des radiations UV. Après exposition, leurs propriétés ont été mesurées et comparées avec celles d'échantillons non exposés. On calcule le pourcentage de perte en divisant la valeur « exposée » par la valeur « non exposée » et en multipliant par 100.

Pour différentes durées d'exposition, les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau suivant :

Durée d'irradiation	200 heures	400 heures	800 heures
Contrainte au seuil d'écoulement (MPa)	21.24	23.95	31.66
Contrainte à la rupture (MPa)	13.52	15.30	17.15
Allongement à la rupture (%)	214.73	198.57	147.90
Module d'Young (MPa)	421.05	558.59	610.09

Tableau III.7: *Caractéristiques mécaniques expérimentales du PEHD80 vieilli à différentes durées.*

Pour évaluer la dégradation du PEHD80, une analyse des caractéristiques mécaniques est nécessaire.

1. Contrainte au seuil d'écoulement :

La contrainte d'écoulement est un paramètre mécanique important du matériau. En effet, lorsque le PEHD80 est soumis à une contrainte supérieure ou égale à la contrainte d'écoulement, il subit une dégradation plastique irréversible. Cette dégradation plastique est due à l'écoulement des chaînes moléculaires les unes sur les autres [144].

La figure III.20 décrit l'évolution de la contrainte d'écoulement en fonction de la durée de vieillissement subit par le PEHD80 à température ambiante (23 °C).

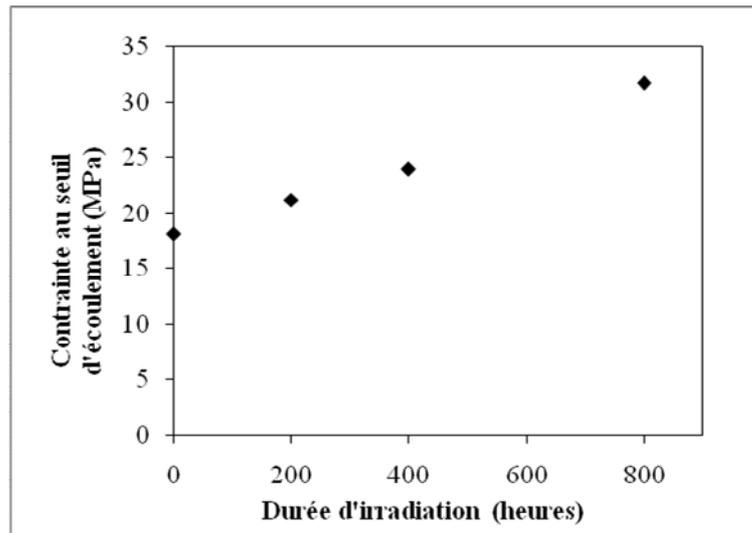


Figure III.20 : Evolution de la contrainte au seuil d'écoulement du PEHD80 en fonction de la durée d'exposition.

On constate à première vue que, la contrainte d'écoulement augmente avec la durée du vieillissement. Où le niveau de déformation global du PEHD80 vieilli est plus élevé que pour le PEHD80 non vieilli. Il semblerait donc que le PEHD80 non vieilli possède une capacité à se déformer (ductilité) plus importante que le PEHD80 "vieilli".

Cette augmentation dans le cas du vieillissement chimique par Irradiation UV est associée à une évolution de la structure cristalline causée par l'oxydation des chaînes amorphes [145].

Plusieurs études, dont celle de Romano [146], montrent que durant le vieillissement physique et chimique des polymères, la structure formée est détruite durant le processus d'écoulement plastique. Par conséquent la variation de la contrainte d'écoulement durant les processus de vieillissement physique et chimique est synonyme d'une modification structurale.

2. Allongement à la rupture :

L'allongement à la rupture est la propriété physique la plus couramment étudiée ; elle permet de caractériser l'évolution du polymère à l'échelle macroscopique lors de la photo oxydation.

Sur la figure III.21 sont rapportés les diminutions de l'allongement à la rupture du PEHD80 en fonction du temps d'exposition à 23°C.

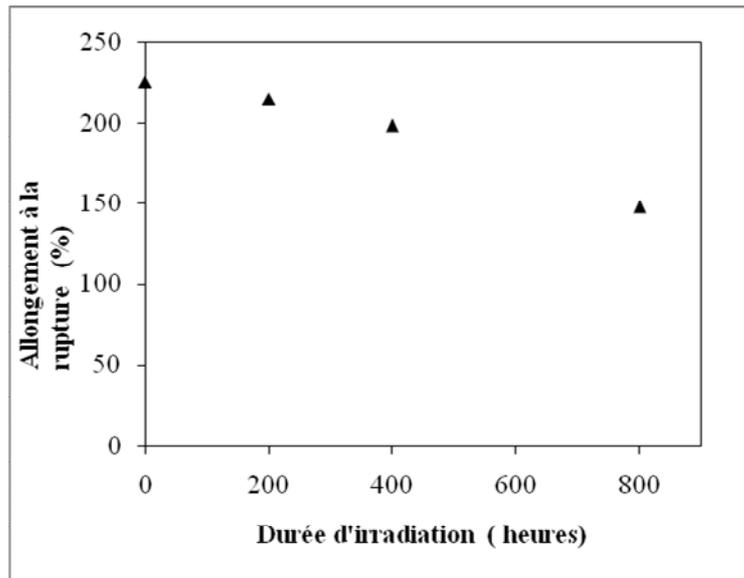


Figure III.21: Allongement à la rupture du PEHD80 en fonction de la durée d'exposition.

On constate une diminution de l'allongement à la rupture avec l'augmentation de la durée d'exposition.

Durant les premières 200 heures d'irradiation, la variation de l'allongement à la rupture est faible, ensuite et au fur et à mesure que le temps d'irradiation augmente, elle atteint une diminution importante d'environ 150 % ce qui a pour conséquent que les éprouvettes se détériorent rapidement.

Plusieurs auteurs [146,147] ont observé un phénomène semblable mais les explications sont divergentes.

Signalons que les éprouvettes en PEHD perdent 64 % de cette propriété mécanique après 800 heures d'irradiation.

Rappelons que les réactions de Norrish sont reconnues comme étant responsables des ruptures des chaînes donc de la diminution des propriétés mécaniques [148].

La diminution de cette caractéristique après vieillissement est due probablement aux coupures de chaînes [149,150]. Ce phénomène provoque une diminution de la masse moléculaire moyenne et du taux de réticulation d'une part et à une perte de plastifiants d'autre part. En effet, le processus de scission de chaînes augmente leur mobilité [151].

L'allongement à la rupture représente un critère pertinent de vieillissement. Nous le considérerons comme un traceur de la dégradation.

3. Déformation à la rupture :

Au fur et à mesure de l'essai, l'éprouvette s'allonge jusqu'à rupture. Le niveau de contrainte à ce point est appelé contrainte à la rupture en traction ou tension de rupture. La méthode d'essai de détermination des propriétés en traction, ASTM D 638, définit la résistance à la rupture en traction comme le maximum de la contrainte à la limite élastique ou de la contrainte à la rupture.

La figure III.22 représente la variation de la contrainte à la rupture en fonction de la durée d'irradiation.

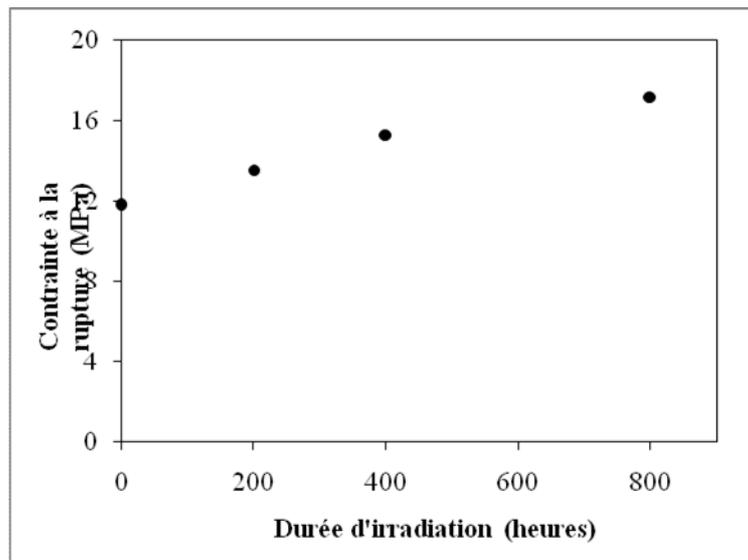


Figure III.22 : Evolution de la déformation à la rupture en fonction de la durée d'irradiation.

Il apparaît également une augmentation de la déformation à rupture avec le vieillissement. Nous constatons un effet durcissant du vieillissement sur le matériau avec une variation de 6 MPa entre les échantillons non irradiés et irradiés 800 heures pour la contrainte à la rupture.

4. Module de Young :

Le module de Young décrit la rigidité du polymère. Il caractérise ainsi la facilité de déformer l'échantillon d'une manière élastique.

Les modules d'élasticité (E) sont calculés à partir de la loi de Hook selon la norme ISO 527-1 :

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

III.6

La figure III.23 présente l'évolution du module de Young en fonction de la durée de vieillissement à température ambiante.

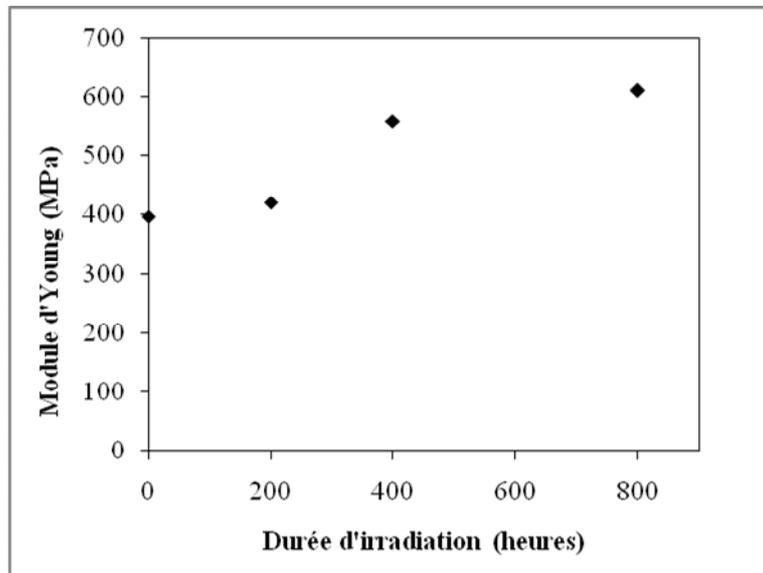


Figure III.23: Evolution du module d'Young en fonction de la durée d'irradiation du PEHD80.

Les résultats de l'étude montrent également que le module d'élasticité est affecté par le processus de vieillissement. Le fait que cette propriété mécanique a augmenté de 400 MPa à l'état initial (non vieilli) à 600 MPa à l'état final (vieilli 800 h).

L'augmentation de cette grandeur traduit un accroissement de la rigidité du PEHD. Le vieillissement a donc pour conséquence mécanique, via l'augmentation du taux de cristallinité qui en résulte, une rigidification du matériau [152].

III.5.4 Conclusion :

Les tests en traction effectués sur les éprouvettes en cours de dégradation nous ont permis de montrer qu'une exposition en une irradiation UV détériorait les caractéristiques mécaniques du PEHD80. En effet après 800 heures d'exposition le module de Young (E) a augmenté de 400 MPa à l'état non vieilli à 610 MPa à l'état vieilli et la contrainte maximale à la rupture (σ_{max}) avait augmenté de 11.78 à 17.15 MPa on peut confirmer que le PEHD 80

à l'état initial ductile devenu de comportement fragile après 800 heures de vieillissement par UV.

Cette évolution des caractéristiques est directement liée au phénomène d'oxydation qui s'accompagne de coupures de chaînes.

Notons que les résultats du test de traction ont mis en évidence des valeurs de résistance et d'allongement à la rupture et du module d'élasticité comparables à celles rapportées dans la littérature.

III.5.6.2.2 Vieillissement par températures :

III.5.6.2.2.1 Introduction :

Le vieillissement thermique signifie tout phénomène traduisant une évolution, qui ne fait intervenir que le matériau, l'atmosphère et la température. Ce phénomène peut affecter la structure chimique du polymère, ce qui a pour résultat la perte de beaucoup de propriétés utiles, telles que le poids moléculaire, la résistance mécanique et la couleur [153].

Dans cette partie, nous chercherons à évaluer les conséquences du vieillissement par température sur les propriétés mécaniques du PEHD80. Pour cela, nous effectuerons des essais de traction uniaxiale afin de suivre l'évolution de la contrainte, de l'allongement à la rupture et du module de Young d'éprouvettes en PEHD80 au cours du vieillissement.

Pour caractériser le comportement en vieillissement du PEHD80 il nous a semblé indispensable d'effectuer certains essais à température ambiante (23°C) et d'autres à des températures de -10°C et 0°C. Ces conditions nous permettaient d'effectuer des tests de comportement avec simulation de l'environnement des tubes opérants à des températures de service. Ces températures sont plus proches de celles potentiellement rencontrées « en situation réelle ».

III.5.6.2.2.2 Procédure expérimentale :

Pour simuler le vieillissement des canalisations à différentes températures, les éprouvettes ont été soumises dans des conditions semblables à des conditions réelles.

La procédure consiste à faire vieillir des éprouvettes en PEHD80 dans un enceinte réfrigérée à 0° C et à -10 °C, cependant d'autres sont maintenues au laboratoire, nous avons relevé

quotidiennement la température du laboratoire pendant 3 mois (Ce relevé a été effectué presque pendant tous les deux jours), la température moyenne était presque 23 °C.

Les évolutions des caractéristiques mécaniques ont été identifiées en fonction de la température, la figure III.24 rassemble l'ensemble des courbes résultant de cette campagne d'essai du PEHD80. Ces courbes mettent en évidence le comportement en traction à différentes températures et à vitesse constante de 100 mm/min.

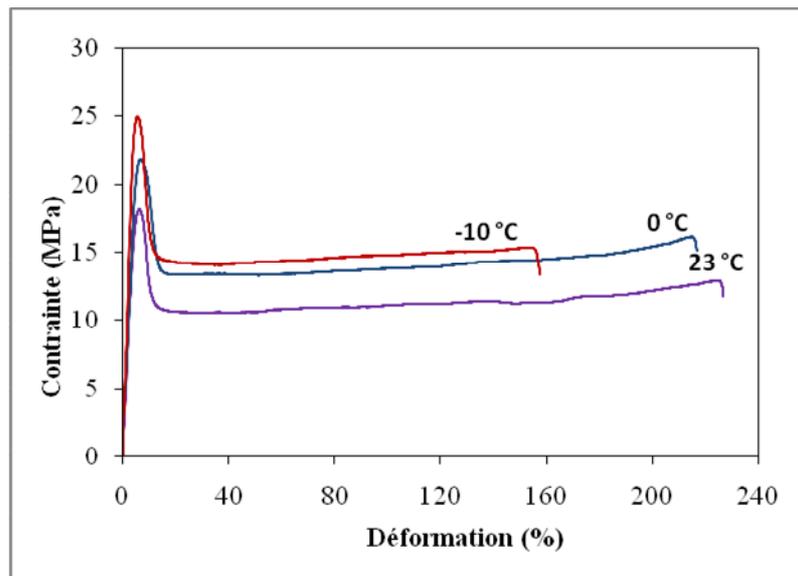


Figure III.24 : Evolution des propriétés mécaniques lorsque le PEHD80 est exposé à différentes températures .

On remarque que les courbes des deux types de vieillissement (par irradiation UV et par température) montrent des allures assez semblables.

L'évolution de contrainte en fonction de la déformation et de la température (figure III.24) permet d'affirmer que, pour une vitesse constante, le taux de déformation augmente avec l'abaissement de la température, et ceci, tout particulièrement pendant la phase d'apparition de la striction. De fait plus la température augmente, plus l'éprouvette va se « creuser » avant de laisser la striction se propager.

Afin de quantifier l'influence de ce type de vieillissement, nous avons déterminé à partir des courbes expérimentales le module élastique ou module d'Young, la contrainte à la rupture, la contrainte au seuil d'écoulement et l'allongement à la rupture. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.8.

Température	-10°C	0°C	23°C
Contrainte au seuil d'écoulement (MPa)	24.65	21.69	18.11
Contrainte à la rupture (MPa)	14.87	15.38	11.78
Allongement à la rupture (%)	156.40	216.40	225
Module d'Young (MPa)	586.99	436.80	403.58

Tableau III. 8 : Caractéristiques mécaniques du PEHD80 vieilli à différentes températures.

La contrainte d'écoulement diminue avec l'élévation de la température alors que l'allongement à la rupture augmente. Ainsi la contrainte à la rupture augmente de 11.78 MPa à 23 °C jusqu'à 15.38 à 0°C à cause de la coupure des chaînes [154]. Cependant cette caractéristique a de nouveau diminué ceci se traduit par la fragilité du PEHD80 aux basses températures et peut être l'existence de non homogénéité dans le processus de coupure de chaîne [155].

Par comparaison les éprouvettes testées à la température de -10° C s'avèrent plus rigides que celles testées à température ambiante de 23 °C ceci est confirmé par la diminution du module de 586.99 MPa à 403.58 MPa.

D'après V. Langlois et autres auteurs, la réduction des propriétés mécaniques est intimement liée à la dégradation thermo-oxydante du matériau qui s'accompagne de coupures de chaînes [156]. La vitesse de dégradation augmente avec l'élévation de la température [157]. De nombreux auteurs [158, 159, 160] ont montré que durant le vieillissement thermique de longue durée des réactions de dégradation peuvent survenir, comme le pyrolyse, la thermo-oxydation, etc... conduisant ainsi à la scission des chaînes macromoléculaires.

A l'issue de cette partie consacrée aux variations des propriétés mécaniques en traction du PEHD80 pendant le vieillissement à différentes températures (-10 °C, 0 °C et 23 °C), nous avons observé une fragilisation du PEHD80 aux basses températures

(-10 °C et 0 °C). L'origine de cette transition ductile / fragile ne serait pas liée aux coupures de chaînes seulement mais vraisemblablement au recuit. Ce phénomène induirait localement la coalescence de lamelles secondaires et entraînerait dans les espaces interlamellaires concernés un confinement de la phase amorphe, le PEHD80 deviendrait mécaniquement fragile.

L'augmentation de la température ambiante a pour effet d'augmenter statistiquement les distances entre les chaînes macromoléculaires et par suite de diminuer les forces d'attraction électrostatique.

La cohésion entre les chaînes diminue rapidement lorsque la température augmente et entraîne des coupures, ces coupures de chaîne affectent considérablement les propriétés mécaniques [161].

Ainsi, la fragilisation pourrait être expliquée, à première vue, par le phénomène suivant :

- L'évolution du taux de cristallinité, à priori limité, mais qui peut néanmoins induire à une diminution de l'espace lamellaire et donc à un confinement de la phase amorphe [162].

III.5.6.2.2.3 Conclusion :

Au cours des essais de traction et dans le but de déterminer l'effet du vieillissement par variation de température sur les propriétés en traction du PEHD80, les modifications suivantes apparaissent sur les courbes contrainte / déformation lorsque la température diminue :

- Une diminution globale de l'allongement à la rupture.
- Une augmentation de la contrainte à la rupture.
- Une apparition d'un plateau plastique linéaire à basse température (-10 °C).
- Une augmentation du seuil d'écoulement.
- Une augmentation du module de Young.

Les modifications des propriétés mécaniques observées au cours des tests de traction d'échantillons vieillis (augmentation de la contrainte à la rupture, du module d'Young et diminution de l'allongement à la rupture) peuvent s'expliquer par la formation de réticulations chimiques entre les chaînes pendantes. Rappelons que l'allongement à la rupture qui diminue d'une façon brutale indique que le PEHD80 est devenu fragile.

Nous n'avons pas observé visuellement des phénomènes de dégradation sur le PEHD80, comme le blanchissement des éprouvettes par exemple

III.6 Essai de résilience :

III.6.1 Introduction :

La connaissance des caractéristiques mécaniques déduites de l'essai de traction peut être insuffisante, puisque des ruptures peuvent être obtenues en dessous de la limite élastique dans des conditions particulières qui rendent le matériau fragile.

Pour éviter la rupture et, en particulier la propagation des fissures, il est indispensable de déterminer la résistance à la rupture du matériau, de manière à déterminer la probabilité qu'une fissure provoque une rupture catastrophique.

La rupture est donc fortement influencée par la présence de microfissures, de pores, d'inclusions de particules fragiles (défauts internes) et par la présence d'entailles (microfissures) résultant de défauts de conception ou d'installation.

L'essai de résilience a été effectué pour prendre en compte ces phénomènes de rupture. Le moyen le plus classique pour caractériser la fragilisation du matériau sous l'action d'un choc est l'essai de résilience qui est un essai de flexion par choc sur une éprouvette entaillée qui mesure la résistance d'un matériau à la rupture brutale. Il est fréquemment dénommé essai de résilience CHARPY ou essai CHARPY.

Le but de cette étude étant, de déterminer, l'effet du vieillissement (par irradiation UV et par température), sur le comportement sous chocs du PEHD80 sur des éprouvettes sans entaille (sans défauts de surface), dans une première partie.

Cependant, la mise en place des canalisations provoque parfois des endommagements des parois (déchirement, poinçonnement...), susceptibles de modifier considérablement les conditions d'altération ultérieure en service des tubes.

L'autre partie, porte sur l'influence d'une entaille au sein de l'éprouvette (avec défaut de surface). Pour voir cet effet sur le comportement mécanique du PEHD80, des éprouvettes entaillées (l'entaille a pour but de fragiliser le matériau) ont été usinées. Le paramètre « défaut de surface » s'est donc imposé de lui même dans cette étude. L'entaille usinée se situe au centre de la zone utile et différentes profondeurs d'entaille sont considérées : 0.4, 0.8, 1.0, 1.25 et 1.5 mm.

III.6.2 Matériels et méthodes :

III.6.2.1 Choix des éprouvettes :

Les éprouvettes d'essai de résilience ont été découpées à partir des tubes en PEHD80, dans le sens axial des tubes, elles sont de section $(80 \times 10 \times 4) \text{ mm}^3$. Leur préparation est faite à l'aide d'une fraiseuse numérique de marque EMCO type mill55 pilotée par un ordinateur (figure III.25), conformément à la norme ISO 179-1.



Figure III.25: Préparation des éprouvettes de choc sur une machine de fraisage de type EMCO mill55.

A- Eprouvettes sans entaille (sans défaut de surface):

Nous avons voulu savoir de quelle manière les phénomènes de dégradation pouvaient intervenir en conditions simples de vieillissement. Nous avons donc réalisé une série d'essais préliminaires sur des échantillons «sans entaille (sans défauts) », la forme et les dimensions des éprouvettes sont représentées sur la figure III.26.

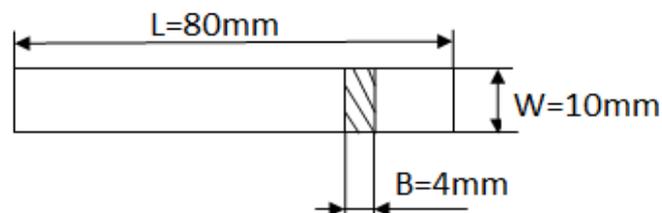


Figure III.26: Géométrie et dimensions des éprouvettes standardisées ISO179-1.

B- Eprouvettes avec entaille (avec défaut de surface) :

Nous allons donc nous attacher à décrire dans cette partie les phénomènes de vieillissement qui se produisent sur des échantillons comportant des « défauts de surface » à différentes températures.

Les échantillons, cette fois comportant des entailles de différentes profondeurs (0.4, 0.8, 1.0, 1.25 et 1.5 mm), avant vieillissement (simulant un « défaut de surface »)

Les dimensions et la forme sont représentées sur la figure suivante :

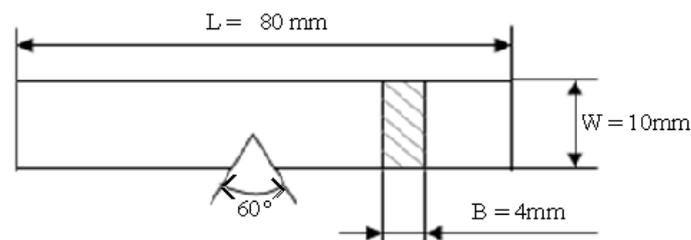


Figure III.27: Géométrie et dimensions des éprouvettes entaillées en V.

Ou ;

W: Largeur de l'éprouvette (mm).

B: Epaisseur de l'éprouvette (mm) .

L: Longueur de l'éprouvette (mm) .

III.6.2.2 Machine d'essais :

Les essais ont été effectués sur une machine de choc Charpy allemande de marque PHYWE, d'après la norme DIN 51 222 (ISO R283/148) figure III.28.

Les valeurs des énergies perdues par le marteau à l'instant d'impact sont obtenues par lecture visuelle sur un cadran.

Le système d'appui de la machine donne la possibilité de changer les dimensions entre appuis.

Les tests ont été réalisés à température ambiante 23°C et d'après la norme DIN 53453 (ISO/R 179-1) avec une vitesse de chute du couteau de l'ordre de 3.8 m.s⁻¹ et de longueur entre support égale à 40 mm.

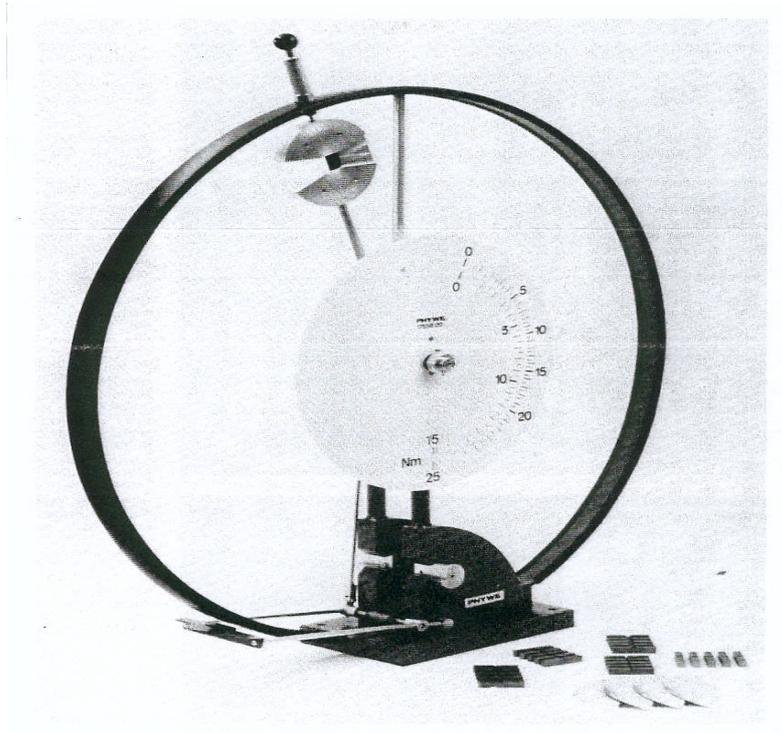


Figure III.28 : Appareil d'essai de choc (Charpy).

Nous rappelons que les éprouvettes ont été soumises aux mêmes conditions que celles appliquées aux éprouvettes de traction et la procédure de vieillissement reste identique à celle précédemment décrite (pour essais de traction).

III.6.3 Procédure expérimentale :

Le principe de l'essai de résilience consiste à rompre, d'un seul coup, une éprouvette entaillée en utilisant le mouton pendule (figure III.29).

Au début le couteau est écarté de la verticale à une hauteur correspond à une énergie de départ W_0 .

La valeur de l'énergie absorbée ou perdu par le mouton pendule est donnée par la formule suivante :

$$U = W_0 - W_1 \quad . \quad \text{III.7}$$

Avec :

W_0 : L'énergie potentielle du pendule (marteau) au départ (joule).

W_1 : L'énergie potentielle du pendule (marteau) à l'arrivée (joule).

U : L'énergie perdue par le marteau au moment de l'impact (joule).

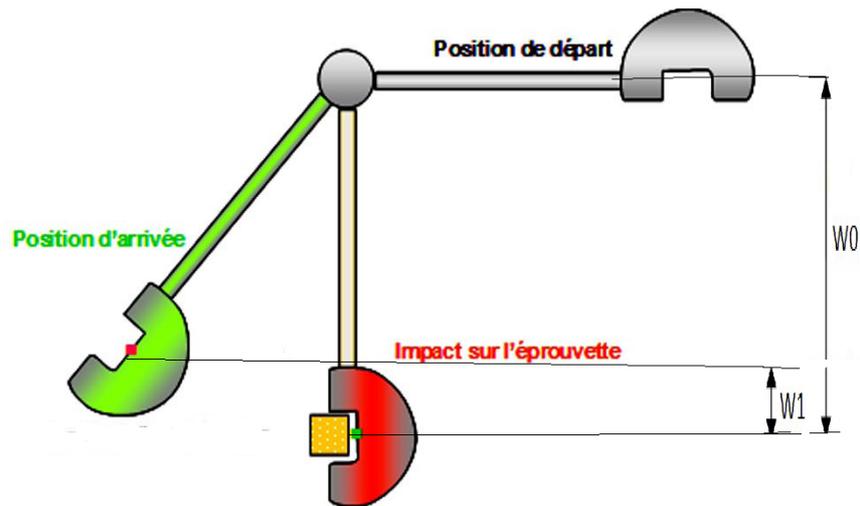


Figure III.29 : Principe de l'essai de résilience (Charpy).

La résilience K est l'énergie exprimée en Joules par cm^2 , nécessaire pour produire la rupture de l'éprouvette.

Résilience = Energie absorbée par la rupture U / Section au niveau de l'entaille (équation III.8).

La grandeur de résilience K est donnée par la formule suivante (équation III.9), dont elle sert pour déterminer la résistance du PEHD80 à la rupture sous l'effet des chocs.

$$K = \frac{U}{S_e} = \frac{(W_0 - W_1)}{S_e} \quad \text{III.8}$$

$$K = \frac{W_0 - W_1}{B \cdot w} \quad \text{III.9}$$

Sachant que :

S_e : La section au niveau de l'entaille donnée en (mm^2).

w : Largeur de l'éprouvette (mm).

B : L'épaisseur de l'éprouvette (mm).

III.6.4 Résultats et discussions :

III.6.4.1 Essais sur éprouvettes sans défaut de surface (sans entaille) :

III.6.4.1.1 Effet d'irradiation UV :

L'évaluation du comportement en vieillissement du PEHD80 a été abordée, afin de traiter l'effet d'une irradiation UV à 200, 400 h et 800 heures.

La figure III.30 illustre la résilience calculée en fonction de la durée d'irradiation du PEHD80 à température ambiante 23 °C irradiée à une longueur d'onde $\lambda=365$ nm.

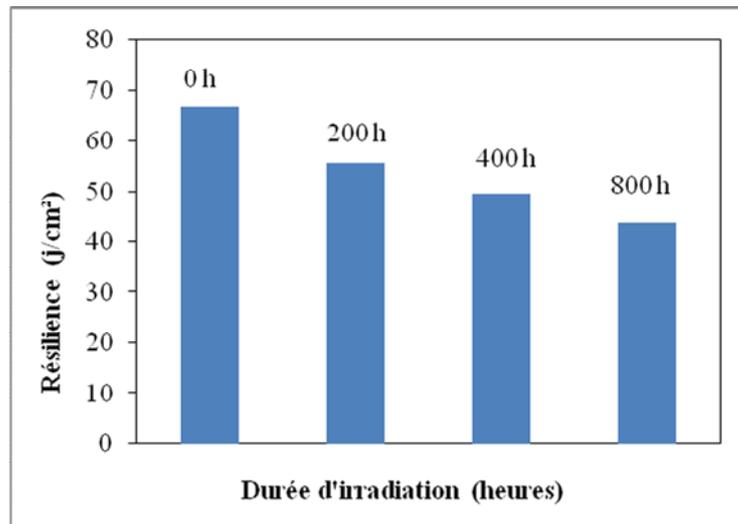


Figure III.30: Variation de la résilience K du PEHD80 en fonction de la durée d'irradiation pour une longueur d'onde de 365 nm.

Sur l'histogramme de la figure III.29, et à l'état non vieilli la résilience du PEHD80 été 66.66 j/cm², elle diminue à 55.55 j/cm² à 200 heures d'irradiation pour arriver à 43.61 j/cm² après 800 heures. Nous constatons que la résilience diminue au fur et à mesure avec la durée d'irradiation, alors que l'éprouvette n'est pas rompue.

III.6.4.1.2 Effet de la température :

Le comportement du PEHD80 face à ce type de vieillissement est caractérisé, par la valeur de son énergie de rupture par choc.

En effet, cet essai a pour objet de traduire pratiquement l'évolution de la résilience K du PEHD80 en fonction de la température de vieillissement.

L'histogramme de la figure III.31 représente l'évolution des résiliences K du PEHD80 à différentes températures.

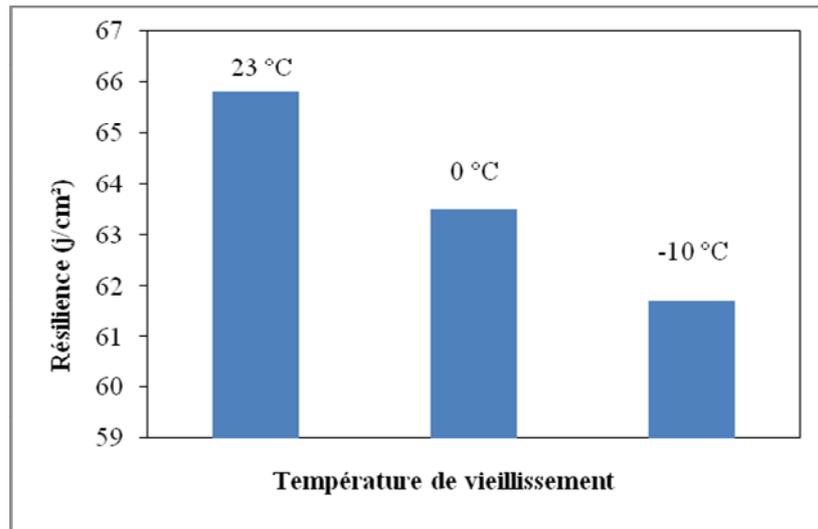


Figure III.31 : Résiliences des éprouvettes en PEHD80 à différentes températures.

Les essais effectués à basse température sur le PEHD80 (figure III.31) montrent que la résilience diminue au fur et à mesure que la température diminue (63.5 j/cm^2 à 0 °C et 61.7 j/cm^2 à -10 °C).

A l'inverse, l'essai réalisé à 23 °C montre bien que le comportement du matériau devient différent et la valeur mesurée est supérieure à celle des essais réalisés aux autres températures (65.8 j/cm^2).

D'une manière plus générale, le comportement PEHD80 peut être rigide et fragile à basse température, et en revanche souple et très ductile à haute température. [163,164].

Dans un domaine de température transitoire, pour des températures supérieures à la température T_g et s'étendant sur 10 °C à 40 °C [165], il apparaît de la viscoélasticité intense. A 23 °C ces matériaux sont partiellement cristallins au-dessus de leur température de transition vitreuse, donc leur phase amorphe sera caoutchoutique et ceci sera sensible au niveau des propriétés mécaniques [166].

En fonction de la température, il existe des transitions entre le comportement vitreux (à basse température) et le comportement visqueux à plus haute température. Rappelons que la transition vitreuse correspond au domaine de température qui sépare le plateau vitreux et le plateau caoutchoutique [167].

III.6.4.2 Essais sur éprouvettes avec entaille :

Nous avons pu constater que le vieillissement des échantillons « sans défauts de surface » est relativement lent dans les conditions testées. D'autre part, nous avons vu qu'il existe des possibilités pour que les parois subissent des détériorations lors de la pose ou après une utilisation sous contraintes des canalisations, ce qui modifierait les conditions locales de dégradation en service [168].

III.6.4.2.1 Effet du vieillissement par irradiation UV :

Les résultats obtenus sur différentes éprouvettes testées sont représentés dans le tableau III.9

Durée d'irradiation	Résilience K (j/cm^2)
sans irradiation	66.66
200 heures	55.55
400 heures	49.44
800 heures	43.61

Tableau III.9: Résilience des éprouvettes en PEHD80 à différentes durées d'irradiation.

Les valeurs de la résilience calculées à partir de la formule (équation III.3) sont illustrées sur la figure III.32 .

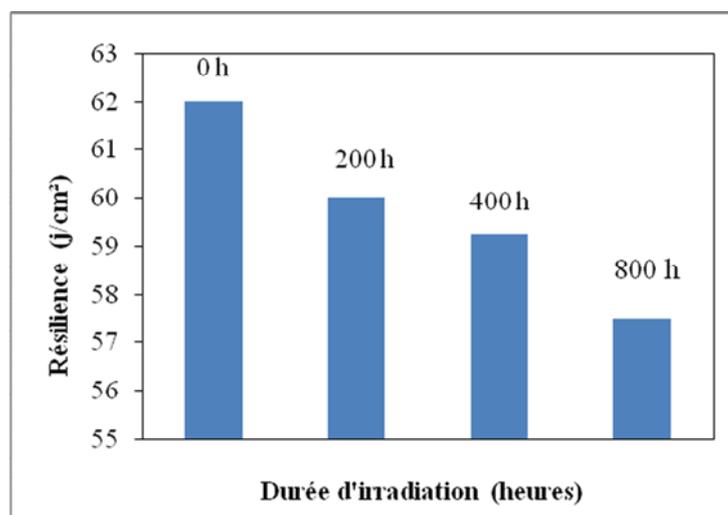


Figure III.32: Variation de la résilience K du PEHD80 en fonction de la durée d'irradiation

La valeur de la résilience K est 62 j/cm^2 pour une éprouvette non irradiée considérée comme témoin. Selon l'histogramme, les valeurs de la résilience, en corrélation négative avec la durée d'exposition du PEHD80 aux rayons ultraviolets, passe de la valeur 60.00 j/cm^2 à partir des deux cents premières heures pour atteindre 57.5 j/cm^2 après 800 heures d'irradiation ultraviolette.

L'histogramme de la figure III.32 met clairement en évidence l'influence de la durée d'irradiation sur la résilience du PEHD. Cela est exprimé par la quantité d'énergie transformée par ces rayons et absorbée par les molécules constituant le PEHD80 [169,170].

L'irradiation ultraviolette du polyéthylène à haute densité s'est montrée sensible au vieillissement à partir de 20 à 100 heures d'exposition aux rayons UV. La valeur de la résilience tend à diminuer avec la durée d'exposition [171]. A l'échelle macromoléculaire, l'irradiation par UV excite les doublets électroniques libres des atomes d'oxygène et les liaisons de type π , conduisant ainsi à une perturbation irréversible des propriétés mécaniques du polymère. Cette perturbation se traduit par une dégradation rapide de la fissure [172].

Il y'a une explication complémentaire pour la dégradation du PEHD80 après irradiation par UV. Ou, la diminution de la résilience K provoque la dégradation du PEHD80 par des coupures de chaînes macromoléculaires. Cette dernière donne naissance à des chaînes moins longues qui peuvent être par la suite intégrées plus facilement dans la phase cristalline du matériau provoquant ainsi le phénomène chimicristallisation et conduisant à la fragilisation de l'échantillon [173].

III.6.4.2.2 L'effet de la température:

Dont le but d'envisager l'effet de la température sur le comportement au choc du PEHD 80, nous avons effectué des mesures expérimentales sur des éprouvettes entaillées de profondeurs différentes dans un intervalle allant de -10°C , à 23°C .

La figure III.33 représente la résilience en fonction de la profondeur d'entailles mesurée sous différentes températures (-10°C , 0°C et 23°C).

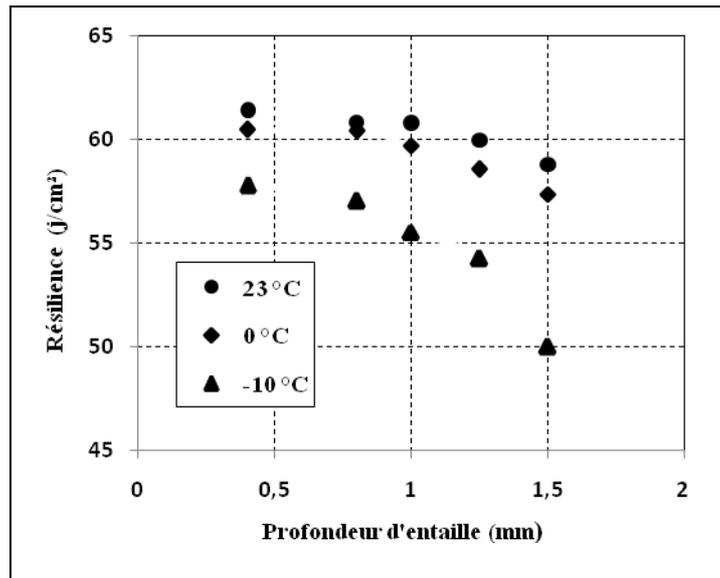


Figure III.33: Influence de la température sur la courbe résilience – profondeur d’entaille d’une éprouvette en PEHD80.

D’après la figure, les essais effectués sur les éprouvettes entaillées à 0°C et 23°C présentent un comportement similaire avec des valeurs très proches vis-vis de l’énergie de rupture et la résilience. Cependant les essais réalisés à -10°C montrent bien que les valeurs de la résilience sont plus basse par rapport à celles mesurées à 0° C et 23 °C. La résilience est corrélée négativement avec la profondeur de l’entaille dont elle chute de 61.45 j/cm² avec 0.4 mm de profondeur d’entaille pour atteindre 59.8 j/cm² à une profondeur de 1.5 mm (à 23°C°), ainsi, l’augmentation de la température provoque une augmentation de l’énergie et de la résilience [174,175].

La dissimilitude entre les valeurs de K marquées pour la température 23 °C d’un côté et les valeurs de K pour les deux autres températures (-10 °C et 0 °C), d’un autres côté peut s’expliquer par le changement de l’état du PEHD80 passant d’une structure sphérolitique à une structure axialitique [176].

Enfin, les essais réalisés sur des échantillons comportant des « défauts de surface » ont montré une décroissance rapide de la résilience due surtout à des « défauts de surface ».

III.6.5 Conclusion :

Une étude de simulation mécanique traitant la résistance du PEHD80 vis-à-vis du changement climatique a été réalisée avec la présence et l’absence d’une entaille. Nous avons

étudié l'effet de deux paramètres (le temps d'irradiation par UV et la température) considérés majoritairement influent sur la durée de vie du PEHD80.

Le vieillissement accéléré du PEHD causé par l'irradiation ultraviolette montre bien que la durée d'exposition joue un rôle important dans la fragilisation du produit PEHD et provoque une diminution remarquable de la résilience. De même la température participe à la dégradation du polymère, cependant les basses températures rendent le matériau plus fragile.

Cette fragilisation pourrait être expliquée, à première vue, par le couplage de deux phénomènes : l'évolution du taux de cristallinité, et les coupures de chaînes.

De la présence et de la géométrie de l'entaille qui engendre une concentration de contrainte et qui modifie le comportement du matériau en générant des résiliences moins élevées pour provoquer une déformation plastique, au risque de voir apparaître la rupture c'est-à-dire d'arriver à la rupture fragile.

On conclusion, la résilience du PEHD diminue lorsque la température s'abaisse.

III.7 Essais tribologiques :

III.7.1 Introduction :

L'utilisation des polymères comme substituant des matériaux métalliques dans différentes applications industrielles s'est très largement développée ces dernières années. Les pièces plastiques ainsi intégrées dans les systèmes mécaniques sont souvent le siège des phénomènes de frottement et d'usure.

Les polymères sont de plus en plus employés dans des applications mettant en jeu leurs propriétés tribologiques: paliers, engrenages, freins, joints, prothèses orthopédiques, semelles de ski....

L'optimisation de la pratique passe par une compréhension des phénomènes de résistance à l'abrasion et des mécanismes de déformation de la surface des matériaux subissant l'usure.

Chaque fois que deux surfaces glissent, roulent ou frottent l'une contre l'autre, divers problèmes peuvent survenir: usure, force de frottement élevée, chaleur de frottement ou bruit. Les polymères peuvent nous aider à résoudre ces problèmes.

Les conditions de frottement et les mécanismes d'endommagement dépendent d'une multitude de facteurs constituant le tribosystème [177,178] :

- Caractéristiques des « premiers corps », c'est-à-dire des deux pièces, des deux matériaux en contact,
- Caractéristiques du troisième corps (débris d'usure et/ou lubrifiant) situé à l'interface entre les premiers corps,
- Mouvements relatifs des corps en contact (cinématique), efforts appliqués et efforts transmis par le contact, environnement (atmosphère, température).

Dans cette étude expérimentale nous essayons de montrer dans un premier temps, l'influence de quelques paramètres tribologiques telles que la charge et la vitesse sur le comportement en frottement et à l'usure du PEHD80, et enfin, l'effet de vieillissement (par radiation UV ou par température) sur le comportement tribologique.

III.7.2 Conditions tribologiques :

La quantification de l'usure est généralement réalisée à partir du volume de matière enlevée. Pour quantifier la perte de masse, les échantillons en PEHD80 ont été découpés soigneusement à partir d'un tube de diamètre nominale 90 mm, elles ont de dimensions

(10.1 x10) mm, ensuite, celle ont été pesées avant, et après chaque expérience à l'aide d'une balance électronique dotée d'une précision de 10^{-4} g. Les essais ont été réalisés à deux vitesses de glissement $V1=1.1 \text{ m.s}^{-1}$, $V2=2.2 \text{ m.s}^{-1}$ et à deux efforts normaux ($N1 = 10$ et $N2=20 \text{ N}$) NF T 51-108.

L'ensemble des essais mécaniques a été réalisé selon la norme DIN 50321 à température ambiante 25 °C [179], c'est-à dire largement au-dessus de la température de transition vitreuse du PEHD80.

Les valeurs paramétriques des différents paramètres tribologiques (charge, vitesse) et les diverses conditions de frottement possibles (température, environnement) sont indiquées dans le tableau III.7.1.

Charge	P1=10 N, P2= 20 N
Température	25 °C
Lubrification	sans
Vitesse	$V1=1.1 \text{ m.s}^{-1}$; $V2=2.2 \text{ m.s}^{-1}$

Tableau III.7.1 : Conditions des essais effectués sur le dispositif de frottement avec géométrie de contact plan/plan.

Le frottement du PEHD80 a été réalisé contre un polymère de même nature (PEHD80). Chaque deux heures de frottement les échantillons sont retirés, nettoyés pour être examinés et pesés.

Comme les polymères organiques sont auto-lubrifiants et peuvent donc être utilisés en tant que lubrifiants solides [180]. L'ensemble frotte dans un milieu non lubrifié (à sec).

En ce qui concerne la rugosité des polymères dans le cas d'une surface trop lisse, le coefficient de frottement est très faible; une surface trop rugueuse provoque la formation de rayures sur la pièce plastique, ce qui se traduit par un coefficient de frottement plus élevé.

III.7.3 Dispositif expérimental :

Afin d'identifier les mécanismes d'usure du PEHD80 dans des conditions représentatives d'une utilisation industrielle et afin de déterminer les paramètres

macroscopiques pertinents, un dispositif de frottement utilisant un contact plan/plan a été développé.

Le dispositif simulant l'abrasion réalise un contact plan/plan entre deux échantillons de la même nature (PEHD80), l'un animé d'un mouvement de rotation, l'autre est fixe. Une représentation schématique du montage expérimental est représentée sur la figure III.7.1.

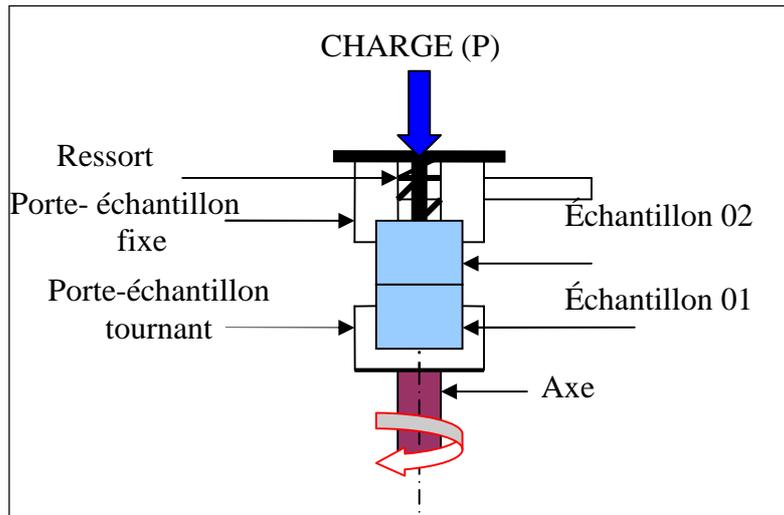


Figure III.7.1 : *Dispositif de frottement.*

III.7.4 Résultats et discussions :

La quantification d'usure dans les conditions expérimentales de PEHD80 non vieilli est nécessaire, il sert comme référence.

III.7.4.1 Etat vierge (non vieilli) :

On a représenté la perte de masse en fonction du temps du PEHD80 à température ambiante 25 °C pour P1, V1 et P2, V2. Dans ces conditions les résultats obtenus sont présentés par la figure III.7.2.

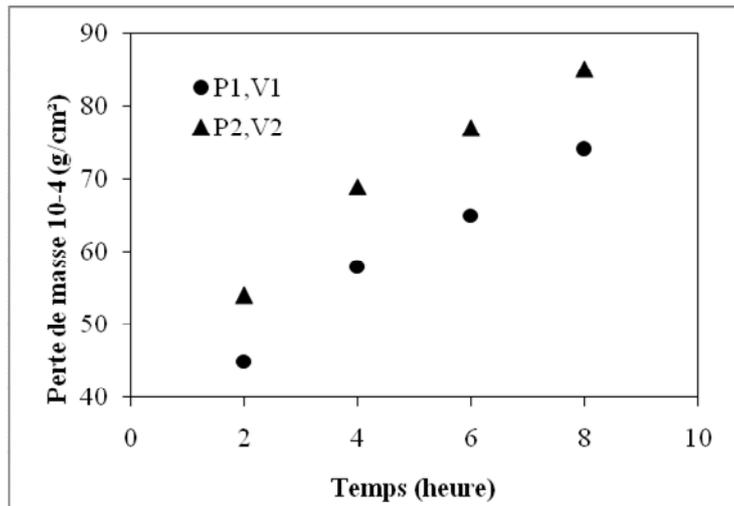


Figure III.7.2 : Variation de la perte de masse en fonction du temps du PEHD80 non vieilli à P1, V1 et P2, V2.

Comme les polymères possèdent un comportement viscoélastique, la première observation qu'il faut indiquer est que la perte de masse du PEHD80 est faible durant la période de frottement.

Après 8 heures de frottement sous $P1 = 10 \text{ N}$ et $V1 = 1.1 \text{ m.s}^{-1}$, on remarque une variation de la perte de masse des échantillons qui a été $64.10^{-4} \text{ g.cm}^{-2}$, en augmentant les paramètres tribologiques ($P2 = 20 \text{ N}$ et $V2 = 2.2 \text{ m.s}^{-1}$) elle devient $81.10^{-4} \text{ g.cm}^{-2}$.

La vitesse de glissement a pour principal effet d'agir sur la température de la zone de contact. L'augmentation de la température du contact avec la vitesse induit des transformations structurales et accroît la réactivité des surfaces vis-à-vis de l'environnement (oxydation en présence d'air).

Par ailleurs, l'élévation de la température des matériaux en contact influence leur résistance à l'usure, sachant qu'elle entraîne une dégradation de leurs propriétés mécaniques [181,182,183].

L'augmentation de la charge engendre une augmentation quasi linéaire en fonction du temps, de la perte de masse. Ceci se traduit par un surcroît d'usure et probablement par un accroissement du nombre de points de contact et ensuite par une augmentation de la densité de jonctions [184].

L'augmentation de la charge et de la vitesse se traduit par un plus d'enlèvement de la matière (rupture) accompagné par un effet de labourage (déformation plastique), et par

conséquence une augmentation de la perte de masse au fur et à mesure que la durée de frottement augmente.

III.7.4.1.1 Mécanismes d'usure des surfaces :

Lors du processus d'usure, l'analyse des différents faciès par microscopie optique montre bien que la dégradation des matériaux étudiés résulte de trois principales altérations, selon la gamme des conditions expérimentales imposées.

Un mécanisme de polissage, un deuxième d'abrasion et un troisième d'arrachement des grains : dont ce dernier est prépondérant.

- Le premier mécanisme (figure III.7.3) se caractérise essentiellement par une forme particulière d'usure caractérisée par la présence de particules abrasives de faibles dimensions ce mécanisme est le moins dégradant et le moins important.
- Le second mécanisme (mécanisme d'abrasion) se manifeste par un enlèvement important de matière quand la surface de frottement présente un aspect lisse avec une faible rugosité. La trace d'usure est parcourue par des stries ou de sillons le long des traces. Orientées selon le sens de mouvement (figure III.7.4).
- Le troisième mécanisme (mécanisme d'arrachement de grain) correspond au détachement de débris d'usure de grandes dimensions sous l'effet des contraintes de cisaillement comme le suggère le taux d'usure élevé (figure III.7.5).



Figure III.7.3 : Polissage(4X).

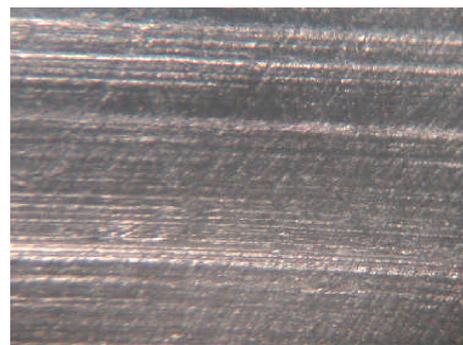


Figure III.7.4 : Abrasion d'une surface(4X).

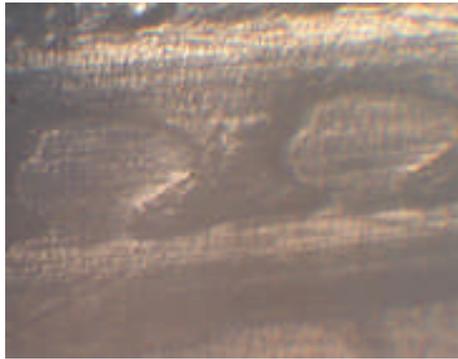


Figure III.7.5: Arrachement des grains(4X).

III.7.4.1.2 Analyse thermique du contact :

La littérature [185,186] souligne l'importance des effets thermiques dans le contact, en particulier pour les polymères. En effet, le frottement entre deux solides en contact dissipe une énergie qui se transforme en partie plus ou moins grande en chaleur. Cette chaleur diffusant à partir de la zone de contact, principalement dans les solides, est susceptible de modifier les propriétés mécaniques des deux corps et les phases interfaciales. Ces dernières contrôlent les mécanismes d'usure mis en jeu.

Soulignons que ces effets thermiques ne sont pas pris en considération dans cette étude.

III.7.4.2 Etat vieilli :

Nous rappelons que pour chacune des états vieillis des échantillons, nous avons effectué des essais d'usure à deux vitesses de glissement (1.1 et 2.2 m/s) et à deux efforts normaux (10 N et 20 N). Nous signalons que tous les essais ont été réalisés à température ambiante de 25 °C.

III.7.4.2.1 Vieillissement par irradiation UV :

A- Conditions douces :

Dans la première série d'essai, nous nous sommes placés dans des conditions douces c'est à dire une vitesse faible et une charge faible ($P_1=10\text{ N}$ et $V_1=1.1\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$).

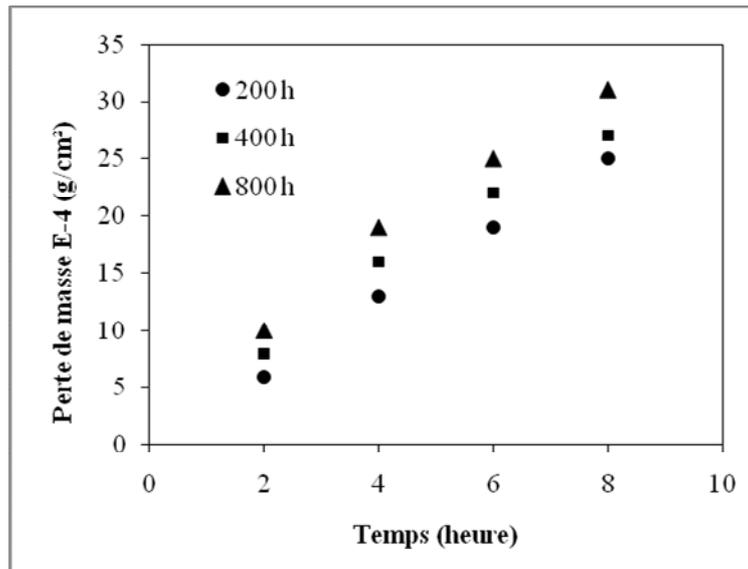


Figure III.7.6 : Evolution de la perte de masse en fonction du temps à différentes durées d'irradiation pour P1, V1 .

La figure III.7.6, indique la perte en poids en fonction du temps de frottement du PEHD80 à différentes durées d'irradiation pour P1 et V1. Les échantillons en PEHD80 vieillis 200 heures présentent la plus faible perte en poids pendant 8 heures de frottement. L'examen de l'échantillon après un essai de 8 heures montre quelques traces de frottement et par conséquent on a enregistré une faible dégradation du PEHD80.

Lorsque la vitesse et la charge sont faibles, le taux d'usure atteint des valeurs basses. Ceci se traduit par la viscoélasticité d'où l'apparition des micro-endommagements locaux ainsi la production de débris d'usure (3^{ème} corps) [187].

La perte en poids a tendance à diminuer mais avec une usure plus faible.

B - Conditions sévères :

Dans la deuxième série d'essai, nous nous sommes placés dans des conditions sévères c'est à dire une vitesse et une charge plus élevées ($V_2=2.2 \text{ m.s}^{-1}$, $N_2=20 \text{ N}$).

La figure III.7.7 montre la perte de masse en fonction du temps de frottement à différentes durées d'irradiation.

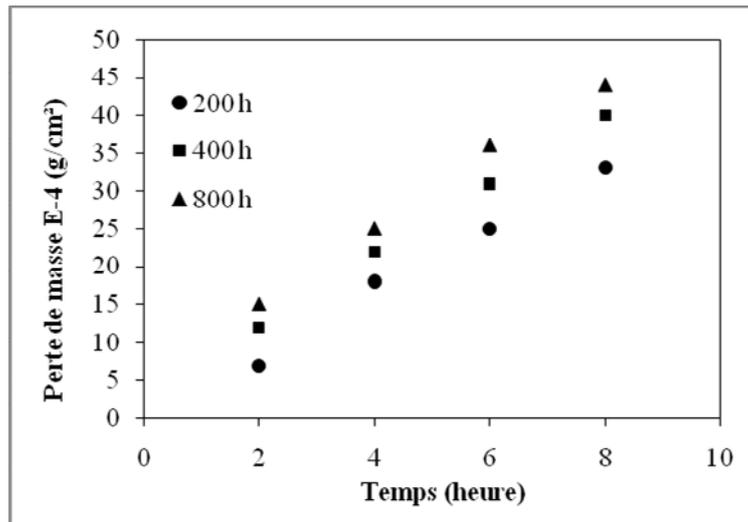


Figure III.7.7 : Evolution de la perte de masse en fonction du temps à différentes durées d'irradiation pour P2,V2 .

Cette figure montre clairement la très forte influence de la pression et de la vitesse sur la perte en poids.

Plus l'effort normale est important, plus la surface réelle de contact et l'adhésion augmente. La force nécessaire pour cisailer les jonctions devient plus importante, ce qui entraîne un coefficient de frottement et une perte de masse élevés.

Ainsi, quand les vitesses sont plus élevées, la perte de masse augmente ceci entraîne une augmentation de la température dans la zone de frottement et le matériau commence à perdre ses propriétés tribologiques, la déformation est due à la rupture des couches superficielles et la formation de débris persiste.

Il apparaît clairement que la perte de masse ne dépend pas seulement de la charge et de la vitesse de frottement mais aussi de la durée d'irradiation.

En effet, le vieillissement a provoqué une augmentation de la résistance mécanique du polymère et la dureté de la surface, ce qui diminue l'usure.

III.7.4.2.1.1 Mécanismes d'usure des surfaces vieillis :

A l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB), des images des pistes d'usure du PEHD80 vieilli pendant différentes durées de frottement et à température ambiante 25 ° sont représentées sur les figures III.7.8, III.7.9 et III.7.10.

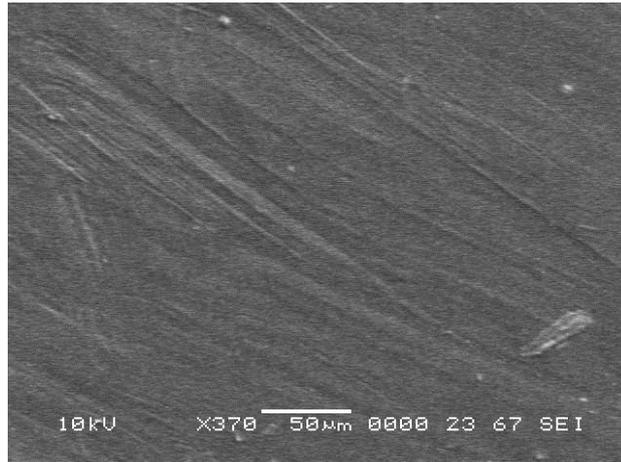


Figure III.7.8 : Image de la topographie de la surface usée du PEHD80 vieilli 200 heures après frottement 8 heures.

La figure III.7.8, montre que l'usure prédominante de la surface du PEHD80 frottée contre un antagoniste de même nature est un polissage, pendant des faibles durées, faibles charges et faibles vitesses.

L'observation du faciès de la piste par MEB du PEHD80 vieilli 400 heures après 8 heures de frottement est représentée sur l'image suivante :

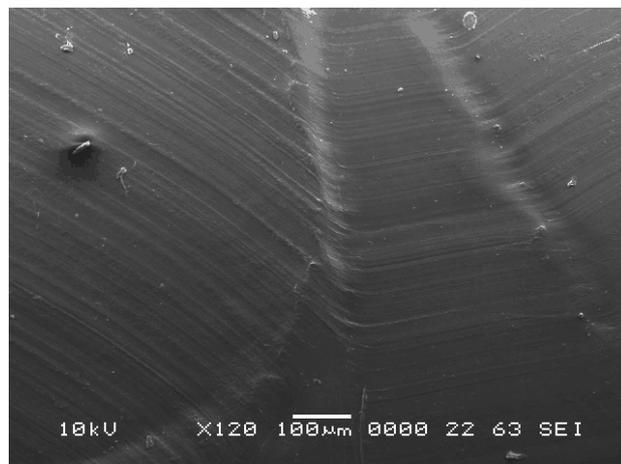


Figure III. 7.9 : Image de la topographie de la surface usée du PEHD80 vieilli 400 heures après 8 heures de frottement.

L'examen de la piste d'usure du PEHD80 nous informe sur l'apparition des rayures (stries) dans le sens de frottement, ces stries ou sillons sont néanmoins observables et confirment le mécanisme d'usure abrasive.

La piste de frottement (figure III.7.10) du PEHD80 est peu usée, aussi peu endommagée, elle présente des rayures très fines avec la présence de déformations plastiques à la surface

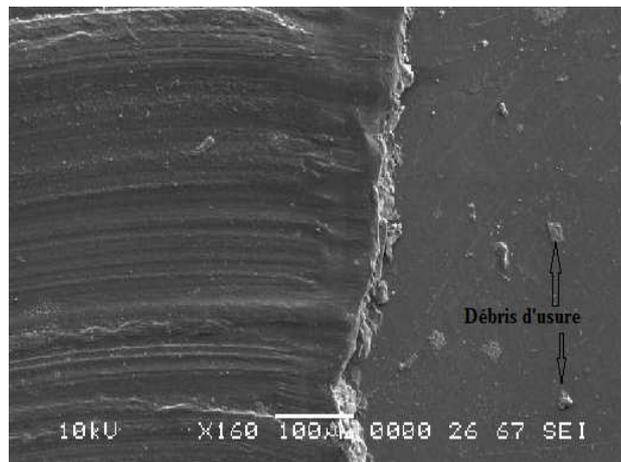


Figure III.7.10 : Image de la topographie de la surface usée du PEHD80 vieilli 800 heures après frottement 8 heures.

La figure III.7.10, illustre la micrographie par MEB d'une surface usée où on constate un effondrement total d'une part de la couche superficielle avec l'apparition des particules de débris d'usure sur le faciès de l'échantillon.

Cependant, un transfert de débris d'usure par les deux pistes frottantes se produit progressivement, cette adhésion des petites particules pourrait provoquer une accélération de l'usure. Une procédure de nettoyage des pistes a été mise au point afin de maintenir un processus d'usure essentiellement abrasive [188].

III.7.4.2.2 Vieillessement par température UV :

Une évaluation tribologique du PEHD80 vieilli à différentes températures (-10 °C, 0 °C et 25 °C) est présentée. Celle-ci a été effectuée sur le même dispositif décrit dans le paragraphe III.7.3.

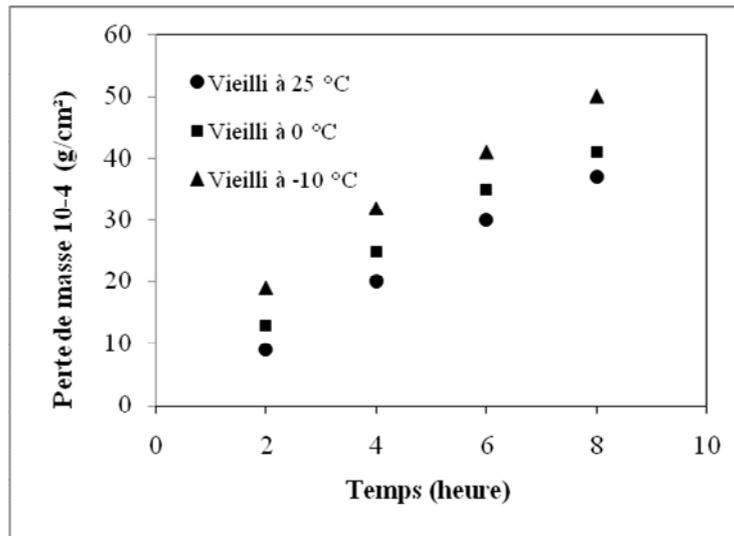


Figure III.7.11 : Evolution de la perte de masse en fonction du temps à différentes températures pour P1, V1 .

La figure III.7.11 montre la variation de la perte de masse en fonction du temps à différentes températures du PEHD80. À partir de la figure, il est clair qu'aucune augmentation du volume d'usure est enregistrée.

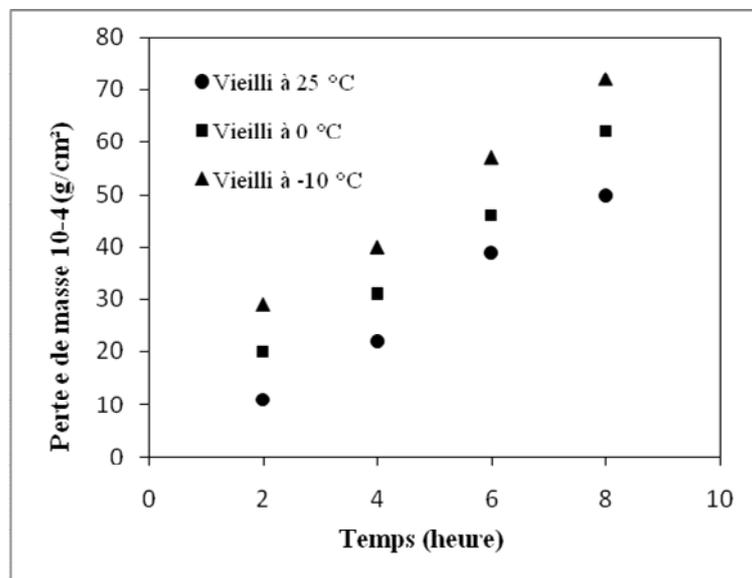


Figure III.7.12 : Evolution de la perte de masse en fonction du temps à différentes températures pour P2, V2 .

Sous l'effet de la diminution de la température, la détérioration des surfaces des échantillons se produit. L'usure devient plus grande.

L'abaissement de la température de 0 à -10 °C engendre une transition, d'un régime d'usure faible à un régime d'usure plus élevé [189].

La résistance à l'abrasion dépend de la nature des matériaux sollicités :

Pour les polymères, dans le cas de l'abrasion à deux corps, le volume enlevé est proportionnel à la charge. Les raisons de cette différence restent inexplicables [190]. Les principaux régimes de déformation des polymères semi-cristallins sont :

La déformation élastique, le "repassage", le labourage viscoplastique, la formation de fissures en fond de rayure et la déformation par coupe [190].

III.7.5 Conclusion :

Le vieillissement a donc pour conséquence mécanique, via l'augmentation du taux de cristallinité qui en résulte, une rigidification du matériau, donc d'augmenter la résistance à l'usure de PEHD80.

Afin d'identifier les paramètres pertinents pour la compréhension des mécanismes d'usure du PEHD80, des tests de frottement et d'usure réalisant un contact plan/plan ont été développés.

Des essais tribologiques sont menés en faisant varier des paramètres tribologiques (vitesse de sollicitation et charge appliquée).

Les résultats obtenus à l'issue de cette étude montrent que durant le temps de frottement on a observé que :

- Le vieillissement par UV et par température semble donc accroître le taux de cristallinité du PEHD 80, d'où une diminution de la perte de masse.
- L'augmentation de la charge et de la vitesse accroît l'usure.
- L'influence du vieillissement par irradiation UV sur la perte en poids en fonction du temps est plus significative que celle du vieillissement par température.

Des observations en microscopie électronique à balayage (MEB) ont été prises. Un effondrement dans la surface de l'échantillon vieilli par irradiation UV est observé.

Le comportement en frottement et à l'usure du PEHD80 est très complexe, il est susceptible d'évoluer dans le temps et de provoquer plusieurs mécanismes d'usure successifs ou simultanés qui agissent alors de manière conjuguée, en synergie (exemple : usure adhésive et abrasive).

Conclusion générale :

En Algérie et à travers le monde, les canalisations en polyéthylène haute densité prennent une part de plus en plus importante dans les réseaux de distribution d'eau potable. Mais tout au long de sa vie utile et de l'habilité de sa structure à rester inchangée le plus longtemps possible, le PEHD subit des sollicitations qui altèrent et entraînent une évolution irréversible (vieillessement) de ses propriétés ce qui conduit à sa rupture parfois catastrophique.

L'objectif principal de ce travail était de procéder à la caractérisation des propriétés mécaniques (essais de traction et de résilience) et tribologiques (essais de frottement) du PEHD80 soumis à différents modes de vieillissements (par UV et par température).

Ce comportement mécanique et tribologique après vieillissement accéléré par irradiation ultraviolette a été évalué pendant 200 h ,400 h et 800 heures d'irradiation, et par variation de température pendant une durée de 3 mois à des températures de -10, 0 °C et 20 °C.

L'analyse par calorimétrie à balayage a montré que, quelque soit le mode de vieillissement, la structure du PEHD80 a été modifiée ceci a été confirmé par l'augmentation du taux de cristallinité qui est la conséquence des coupures de chaînes.

Cette étude a mis en évidence que le comportement en traction du PEHD80 après vieillissement par UV et par température a entraînée les modifications des propriétés suivantes :

- Une diminution de l'allongement à la rupture.
- Une augmentation du module de Young et de la contrainte à la rupture.
- Une augmentation de la contrainte au seuil d'écoulement.

Le vieillissement par température (basses températures) avait accru la rigidité et par conséquent le module du PEHD80.

Afin d'évaluer le comportement aux chocs de notre matériau, l'étude a été complétée par des essais de résilience. Ces essais après vieillissement accéléré du PEHD par irradiation ultraviolette ont bien montré que la durée d'exposition joue un rôle important dans la fragilisation du produit PEHD et provoque une diminution remarquable de la résilience.

La présence de l'entaille a engendré une concentration de contrainte qui a modifié le comportement du matériau en générant des valeurs de résilience moins élevées pour provoquer une déformation plastique.

Comme les pièces plastiques peuvent être intégrées dans les systèmes mécaniques, elles sont soumises souvent à des phénomènes de dégradation et d'usure mettant en jeu leurs propriétés tribologiques.

Les résultats obtenus ont montré que :

- L'augmentation du taux de cristallinité du PEHD80 engendré par le vieillissement UV et par température entraîne un durcissement du polymère ce qui se traduit par une diminution de la perte de masse durant le frottement.
- L'influence du vieillissement par irradiation UV sur la perte en poids en fonction du temps est plus significative que celle du vieillissement par température.
- L'augmentation de la charge et de la vitesse accroît l'usure.

En conclusion, l'exposition inévitable des tuyaux en PEHD à l'irradiation UV ou à la variation de la température, provoque une évolution généralement irréversible de leurs propriétés d'usage.

Au-delà de la prévision de la durée de vie du matériau, la connaissance des mécanismes de vieillissement permet également de mettre au point des stratégies de stabilisation du matériau et d'optimiser sa formulation en vue de son application.

Références bibliographiques :

- [1] R.Deterre, G.Froyer , Introduction aux matériaux et polymères, Technique et documentations, Paris, 1997.
- [2] A. Ram , Fundamentals of polymer engineering, Ed. Plenum Press, Chapter 1, 1-3 1997.
- [3] Ruyter I.E., Monomer systems and polymerization, dans : Vanherle G., Smith D. C., Ed. Posterior Composite Resin Dental. Netherland: Peter Szulc Publishing Co, 109-135, 1985.
- [4] P. Weiss , La chimie des polymères, Support de Cours,2010.
- [5] Etienne, Serge, Laurent, David, Gaudry, Emilie, Lagrange, Phillipe; Leidieu, Julian, Steinmetz, Jean, Les Matériaux de A à Z, Dunod, Paris, 2008.
- [6] Callister, William D, Matrerials science and engineering; An introduction, John Wiley & Sons, Inc 5° edition, 2000.
- [7] Dahoun. A, Comportement plastique et textures de déformation des polymères semi-cristallins en traction uniaxiale et en cisaillement, Thèse de Doctorat, Institute National Polytechnique de Lorraine, Science et génie des matériaux, 1992.
- [8] Haudin, J.M., Plastic deformation of semi-crystalline polymers, Plastic Deformation of Amorphous and Semi Crystalline Material, Edited by Escaig, B. and G'Sell, C., Les éditions de Physique, 291-311 . Les Ulis, France, 1982.
- [9] Wunderlich, B., Macromolecular Physics vol. 2: Crystal Nucleation, Growth, Annealing, Academic Press, New York, 1976
- [10] Carrega, M. Matériaux polymères. L'usine nouvelle 2, Paris, 2007.
- [11] F. Ashby et D.RH. Jones, Matériaux 2, Microstructure et mise en oeuvre, Dunod, Paris 1991.
- [12] The Wavin Gas Handbook, Performance, Juillet 1980.
- [13] C. Cheze, Résistance des matériaux, Dunod, Paris ,1966.
- [14] A. Molinari et C. G'sell, Instabilités plastiques dans les polymères, dans « Introduction à la mécanique des polymères, C. G'sell et J. M. Haudin (Eds), INPL, 321-344, 1995.
- [15] Kausch, Heymans, Plummer, Decroly, matériaux polymères: propriétés mécaniques et physiques, Traité des matériaux vol. 14 ,1982.
- [16] A.Boudet ; voyage au cœur de la matière plastique, CNRS Édition Paris ,2003.
- [17] M. Reyne, Technologie des plastiques, HERMES, Paris, 1998.

- [18] Ruyter I.E. : Monomer systems and polymerization, dans : Vanherle G., Smith D. C.ed Posterior Composite Resin Dental. Netherland : Peter Szulc Publishing Co.,1985 : 109-135.
- [19] J.P.Trotignon, J.Verdu, M. Piperaud, A. Obraczynski, Structures-propriétés, mise en œuvre et normalisation, précis de matière plastique, 2^{ème} Edition, NATHAN.Paris, 1996.
- [20] Haudin J.M., G'sell C. Introduction à la mécanique des polymères, chapitre Structures et morphologie des polymères semi-cristallins, 97-115, ed. C. G'sell et J.M. Haudin, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1995.
- [21] J.Bost, Matières plastiques, Chimie , Application, Dunod, Paris 1980.
- [22] Fond C., G'sell C., Localisation des déformations et mécanismes d'endommagements dans les polymères multiphasés, Mécanique & Industries, 3, 431-438, 2002.
- [23] Peterlin A., Molecular model drawing polyethylene and propylene, Journal of Materials Science, 6, 490-508, 1971.
- [24] Butler M.F., Donald A.M., Deformation of spherulitic polyethylene thin films, Journal of Materials Science, 32, 3675-3685, 1997.
- [25] Alvarado-Contreras J.A., Liu H., Polak M.A., Penlidis A, "Microand macro-mechanical approaches for modeling of polyethylene material for pipes", Advances in Engineering Structures, Mechanics & Construction,449-558, 2006.
- [26] Combette P., Ernoult I., Physique des polymères, Isabelle Ernoult, Editions Herman, Paris, 2005.
- [27] Argon A.S., Morphological mechanisms and kinetics of large strain plastic deformation and evolution of texture in semicrystalline polymers, J. Computer-Aided Materials Design, 4, 75-98, 1997.
- [28] Butler M.F., Donald A.M. And Ryan A.J, Time resolved simultaneous small and wide angle X-Ray scattering during polyethylene deformation , II. Cold drawing of linear polyethylene", Polymer, 39, 1, 39-52 ;1998.
- [29] Nitta K., A molecular theory of stress-strain relationship of spherulitic materials", Computational and Theoretical Polymer Science, 9, 19-26, 1999.
- [30] Bartczak Z., Influence of molecular parameters on high-strain deformation of polyethylene in the plane-strain compression, Part II. Stress-recovery, Polymer, 46, 10339-10354, 2005.

- [31] Bartczak.Z, Chinio.V., Pracella M., Blends of propylene ethylene and propylene-1-butene random copolymers: I. Morphology and structure, *Polymer*, 45,7549–7561, 2004.
- [32] Pawlak A., “Cavitation during tensile deformation of high-density polyethylene”, *Polymer*, 48, 1397-1409, 2007.
- [33] H. Kausch, N. Heymans, C. J. Plummer, P. Decroly, *Matériaux polymères : Propriétés mécaniques et physiques Principe de mise en oeuvre*. Lausanne 2001.
- [34] J. Blunt, *Matières plastiques*, Extrait de la Revue DIM avril 1990.
- [35] I. Narisawa et A.F. Yee, *Crazing and fracture of polymer*, extrait de *Materials science and technology, A comprehensive treatment*, Ed.P.H.R.W. Cahn,E.J. Kramer, New York VCH, 1993.
- [36] H. H. Kausch, N. Heymans, C. J. Plummer, P. Decroly, *Matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques Principe de mise en oeuvre*. Lausanne 2001.
- [37] Gas Research Institute, *Pipeline Statistics, Distribution and Transmission, Annual Mileage Totals*, Chicago ,2002.
- [38] A.Blaga, CBD-219-F, National research council ,Canada 1982.
- [39] Tidjani, A. et R. Aranud, *Formation of treeing figures during the photooxidation of polyolefins*. *Polymer*,. 36(14): 2841-2844, 1995.
- [40] <http://www.polytek.fr>.
- [41] www.groupe-chiali.com.
- [42] E. Rabinowicz, *Friction and Wear of Materials*, John Wiley and Sons, New York ,1965.
- [43] F. E. Kennedy, *Friction, lubrication and wear*, ASM Handbook , 438-444, 1992.
- [44] F. P. Bowden et D. Tabor, *The friction and lubrication of solids*, Chap. p. 28-31, éd. Oxford, Clarendon Press 1954.
- [45] S. Descartes et Y. Berthier, *Mat & Tech.*, 1-2 , 3-14,2001.
- [46] Stempflé, *Tribologie des matériaux carbonés , étude des mécanismes contrôlant la formation et la stabilité du 3ème corps en frottement sec*, Thèse de Doctorat de l’Université de Haute-Alsace, n° 01MULH068,2001.
- [47] Archard ,*Contact and rubbing of flat surfaces*, *Journ. of Appl. Phys.*, 24, 981-988,1953.
- [48] J. Verdu ,*Traité des matières plastiques : Vieillessement physique*", *Techniques de l’ingénieur*, A3151, 1990.
- [49] T.S. Ellis, F.E. Karasz, *Interaction of Epoxy Resins with Water : Depression of Glass Transition temperature*, *Polymer*, 25, 664-669, 1984.

- [50] J.Verdu, *Traité des matières plastiques : Action de l'eau*", Techniques de l'ingénieur, A3165,1985.
- [51] Shabana H.M. - Optical and structural properties of nylon 6 fibres exposed to UV radiation,*Polymers & polymer composites*, 7, 2, 125-132, 1999.
- [52] J.Verdu, *Traité des matières plastiques : Vieillesse chimique*", Techniques de l'ingénieur, A3150, 1990.
- [53] White, J.R. et A.V. Shyichuk, Effect of stabilizer on scission and crosslinking rate changes during photo-oxidation of polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, 92(11): 2095-2101, 2007.
- [54] Gulmine, J.V. et L. Akcelrud, Correlations between structure and accelerated artificial ageing of XLPE. *European Polymer Journal*, 42(3): 553-562, 2006.
- [55] Guadagno, L., et al., Chemical and morphological modifications of irradiated linear low density polyethylene (LLDPE). *Polymer Degradation and Stability*, 72(1): 175-186,2001.
- [56] J. Lemaine et R. Arnaut.Primary hydroperoxyde in photooxidation of polyolifins and polymar,1984.
- [57] Fu, Q., et al., Understanding of the tensile deformation in HDPE/LDPE blends based on their crystal structure and phase morphology. *Polymer*, 44(6): 1927-1933,2003.
- [58] Yakimets ,Pilot, I., *Elaboration d'un modèle viscoélastique et son application au comportement d'un polypropylène sous sollicitations mécaniques complexes et physico-chimiques*, 2004.
- [59] Shyichuk, A.V. et al., Comparison of UV-degradation depth-profiles in polyethylene, polypropylene and an ethylene-propylene copolymer. *Polymer Degradation and Stability*, 88(3): 415-419,2005.
- [60] White, J.R. et A.V. Shyichuk, Effect of stabilizer on scission and crosslinking rate changes during photo-oxidation of polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, 92(11): 2095-2101, 2007.
- [61] Rivaton, A. et al., Investigation of the photophysical processes and photochemical reactions involved in PVK films irradiated at $\lambda > 300$ nm. *Macromolecules*, 36(15): 5815-5824, 2003.
- [62] Sánchez-Solis, A. et M.R. Estrada, On the influence of sands on low density polyethylene photodegradation. *Polymer Degradation and Stability*, 52(3):305-309, 1996.

- [63] Pauquet J.R., Schrijver-Rzymelka P. Novel effect additives for increasing versatility of synthetic fibers, *Chemical Fibers International*, 51, December, 446-448, 2001.
- [64] Gijsman, P. et A. Dozeman, Comparison of the UV-degradation chemistry of unstabilized and HALS-stabilized polyethylene and polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, 53(1): 45-50, 1996.
- [65] Mc.Kague et coll. , Swelling and Glass transition Relations for Epoxy Matrix Material in humid Environnement, E.L. Mc Kague, J.D. Reynolds, J.E. Halkias, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol 22, 1643-1654 , 1978.
- [66] Lefebvre X. , Fissuration fragile lente du polyamide 11 : Mécanismes et durée de vie en fatigue, Thèse de doctorat de l'Ecole des Mines de Paris, 2002.
- [67] Achwal W. B., Use of UV absorbers for minimizing photo degradation of disperse dyes as well as polyester fiber, *Colourage*, June, 21-22, 1994.
- [68] Tang, L., Sallet, D., Lemaire, J., *Macromolecules*, 15, 1437, 1981.
- [69] Carma, Le vieillissement des polymères. Laboratoire d'essais et d'évaluation en environnement, Centre d'animation régional en matériaux avancés, Décembre 2003.
- [70] M. Le Huy et G. Evrard. Methodologies for lifetime predictions of rubber using arrhenius and wlf models. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 261:135–142, 1999.
- [71] R.M. Koerner, A.E. Lord Jr, et Y.H. Hsuan. Arrhenius modeling to predict geosynthetic degradation. *Geotextiles and Geomembranes*, 11:151–183, 1992.
- [72] S.H. Hamid. *Handbook of polymer degradation*. CRC, 2000.
- [73] Y.G. Hsuan et R.M. Koerner. Antioxidant depletion lifetime in high density polyethylene geomembranes. *ASCE Journal of Geotechnical and Geo-environmental Engineering (USA)*, 124:532, 1998.
- [74] L. Audouin, A. Achimsky, et J. Verdu, *Kinetic Modeling of Low-Temperature Oxidation of Hydrocarbon Polymers*, 727–763. Marcel Dekker, 2000.
- [75] J.K. Han, J. Miltz, B.R. Harte, J.R. Giacini, et J.I. Gray. Loss of 2-tertiary-butyl-4-methoxy phenol (bha) from high-density polyethylene film. *Polymer Engineering and Science*, 27:934–938, 2004.
- [76] K. Möller et T. Gevert, A solid-state investigation of the desorption/evaporation of hindered phenols from low density polyethylene using ftir and UV spectroscopy with

- integrating sphere: The effect of molecular size on the desorption. *Journal of Applied Polymer Science*, 61:1149–1162, 1998.
- [77] G.D. Smith, K. Karlsson, et U.W. Gedde. Modeling of antioxidant loss from polyolefins in hot-water applications. I: Model and application to medium density polyethylene pipes. *Polymer Engineering and Science*, 32(10):658–667, 1992.
- [78] J. Hassinen, M. Lundback, M. Ifwarson, et U.W. Gedde. Deterioration of polyethylene pipes exposed to chlorinated water. *Polymer Degradation and Stability*, 84:261–267, 2004.
- [79] M. Lundback, C. Strandberg, A.C. Albertsson, M.S. Hedenqvist, et U.W. Gedde. Loss of stability by migration and chemical reaction of santonox r in branched polyethylene under anaerobic and aerobic conditions. *Polymer Degradation and Stability*, 91:1071–1078, 2006.
- [80] M. Lundback, J. Hassinen, U. Andersson, T. Fujiwara, et U.W. Gedde. Polybutene-1 pipes exposed to pressurized chlorinated water: Lifetime and antioxidant consumption. *Polymer Degradation and Stability*, 91:842–847, 2006.
- [81] M. Lundback, M.S. Hedenqvist, A. Mattozzi, et U.W. Gedde. Migration of phenolic antioxidants from linear and branched polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 91:1571–1580, 2006.
- [82] G. Mittelman, J.H. Davidson, S.C. Mantell, et Y. Su. Prediction of polymer tube life for solar hot water systems: A model of antioxidant loss. *Solar Energy*, 82:452–461, 2008.
- [83] G.D. Smith, K. Karlsson, et U.W. Gedde. Modeling of antioxidant loss from polyolefins in hot-water applications. i: Model and application to medium density polyethylene pipes. *Polymer Engineering and Science*, 32:658–667, 2004.
- [84] W. Mueller et I. Jakob, Oxidative resistance of high-density polyethylene géomembranes, *Polymer Degradation and Stability*, 79:161–172, 2003.
- [85] G. Geertz, R. Brull, J. Wieser, R. Maria, M. Wenzel, K. Engelsing, J. Wüst, M. Bastian, et M. Rudschuck. Stabiliser diffusion in long-term pressure tested polypropylene pipes analysed by ir microscopy. *Polymer Degradation and Stability*, 94:1092–1102, 2009.
- [86] J. Viebke et U.W. Gedde. Antioxidant diffusion in polyethylene hot-water pipes. *Polymer Engineering and Science*, 37:896–911, 2004.
- [87] M. Bertoldo et F. Ciardelli. Water extraction and degradation of a sterically hindered phenolic antioxidant in polypropylene films. *Polymer*, 45(26):8751–8759, 2004.

- [88] M. Liu, A.R. Horrocks, et E.M. Hall. Correlation of physicochemical changes in UV exposed LDPE films containing various UV stabilizers. *Polymer Degradation and Stability*, 49:151—161, 1995.
- [89] P. Gijsman et J. Sampers. The influence of oxygen pressure and temperature on the UV-degradation chemistry of polyethylene. *Polymer degradation and stability*, 58(1-2): 55–59, 1997.
- [90] H.D. Hoekstra, J.L. Spoormaker, J. Breen, L. Audouin, et J. Verdu. UV-exposure of stabilized and non-stabilized HDPE films: physico-chemical characterization. *Polymer degradation and stability*, 49(2):251–262, 1995.
- [91] L. Guadagno, C. Naddeo, V. Vittoria, G. Camino, et C. Cagnani. Chemical and morphological modifications of irradiated linear low density polyethylene (LLDPE). *Polym. Degradation Stab.*, 72:175–186, 2001.
- [92] N.S. Allen, M. Edge, D. Holdsworth, A. Rahman, F. Catalina, E. Fontan, A.M. Escolona, et F.F. Sibon. Ageing and spectroscopic properties of polyethylenes: comparison with metallocene polymer. *Polym. Degradation Stab.*, 67:57–67, 2000.
- [93] N.D. Searle. *Handbook of Polymer Degradation , Activation Spectra of Polymers and Their Application to Stabilization and Stability Testing*, chapter 16,605–643. Dekker, 2000.
- [94] R. Satoto, W.S. Subowo, R. Yusiasih, Y. Takane, Y. Watanabe, et T. Hatakeyama. Weathering of high-density polyethylene in different latitudes. *Polym. Degradation Stab.*, 56:275–279, 1997.
- [95] A. Tidjani et R. Arnaud. Photo-oxidation of linear low density polyethylene: a comparison of photoproducts formation under natural and accelerated exposure, *Polymer degradation and stability*, 39(3):285–292, 1993.
- [96] H. Hinsken, S. Moss, J.R. Pauquet, et H. Zweifel. Degradation of polyolefins during melt processing. *Polymer degradation and stability*, 34(1-3):279–293, 1991.
- [97] S. Moss et H. Zweifel. Degradation and stabilization of high density polyethylene during multiple extrusions. *Polymer degradation and stability*, 25(2-4):217–245, 1989.
- [98] I.A. Hussein. Rheological investigation of the influence of molecular structure on natural and accelerated UV degradation of linear low density polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 92(11):2026–2032, 2007.

- [99] A. Tidjani, Comparison of formation of oxidation products during photo-oxidation of linear low density polyethylene under different natural and accelerated weathering conditions. *Polymer Degradation and Stability*, 68:465, 2000.
- [100] P. Pages, F. Carrasco, J. Surina, et X. Colom. Ftir edt DSC study of HDPE structural changes and mechanical properties variation when exposed to weathering aging during canadian winter. *Journal of Applied Polymer Science*, 60:153–159, 1998.
- [101] A. Valadez-Gonzalez et L. Veleva. Mineral filler influence on the photo-oxidation mechanism degradation of high density polyethylene. part ii: natural exposure test. *Polymer Degradation and Stability*, 83:139–148, 2004.
- [102] F. Khabbaz, A.C. Albertsson, et S. Karlsson. Chemical and morphological changes of environmentally degradable polyethylene films exposed to thermo-oxydation. *Polym. Degradation Stab.*, 63:127–138, 1999.
- [103] U.W. Gedde et M. Ifwarson. Molecular structure and morphology of crosslinked polyethylene in an aged hot-water pipe. *Polym. Eng. Sci.*, 30(4):202–210, 1990.
- [104] S.A. Jabarin et E.A. Lofgren. Photooxidative effects on properties and structure of high-density polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 53:411–423, 2003.
- [105] B. Fayolle, X. Colin, L. Audouin, et J. Verdu. Mechanism of degradation induced embrittlement in polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 92:231–238, 2007.
- [106] A.A. Basfar et K.M. Idriss Ali, Natural weathering test for films of various formulations of low density polyethylene (LDPE) and linear low density polyethylene (LLDPE). *Polymer Degradation and Stability*, 91(3):437–443, 2006.
- [107] C. Naddeo, L. Guadagno, S. De Luca, V. Vittoria, et G. Camino. Mechanical and transport properties of irradiated linear low density polyethylene (LLDPE). *Polymer Degradation and Stability*, 72:239–247, 2001.
- [108] G. Akay, T. Tincer, et H.E. Ergoz. A study of degradation of low density polyethylene under natural weathering conditions. *European Polymer Journal*, 16:601–605, 1980.
- [109] W. Habicher, I. Bauer, et J. Pospisil. Organic phosphites as polymer stabilizers. *Macromolecular Symposia*, 225:147–164, 2005.
- [110] H.J. Oswald et E. Turi. The deterioration of polypropylene by oxidative degradation. *Polymer Engineering Science*, 5:152, 1965.

- [111] B. Fayolle, Fragilisation des polymères induite par dégradation, aspect cinétiques. Habilitation à Diriger des Recherches, 2009.
- [112] B.H.C. Choi, A. Chudnovsky, et K. Sehanobish. Letters in fracture and micromechanics, stress corrosion cracking in plastic pipes : observation and modelling. Int. J. Fract., 145:81–88, 2007.
- [113] B. Rosen. Fracture Processes in Polymers. Wiley, New York, 1964.
- [114] E.H. Andrews. Fractures in Polymers. American Elsevier, New York, 1968.
- [115] A.C. Tavares, J.V. Gulmine, C.M. Lepienski, et L. Akcelrud. The effect of accelerated aging on the surface mechanical properties of polyethylene. Polymer degradation and stability, 81(2):367–373, 2003.
- [116] A. Bessi, A. Meghezzi. Etude des mélanges a base de polystyrène (PS) – polyéthylène (PE) .Courrier du Savoir, N°06, 151-154, 2005.
- [117] Kabo JM, Gebhard JS, Loren G et Amstutz HC: In vivo wear of polyethylene acetabular components, J .Bone Joint Surg 75-B: 254-58, 1993.
- [118] Charnley J et Halley DK: Rate of wear in total hip replacement. Clin Orthop 112: 170-79, 1975.
- [119] Mazouz .H, Richard .C, Kowandy.C, Redjel. B, Frottement et usure du couple zircone/polyéthylène haute densité (PE-HD) à sec et avec liquide de Ringer, Matériaux et techniques, ISSN 0032-6895, vol. 91, n°1-2, 15-20, 2003.
- [120] Malik J., Sidqi M., Kaul B.L. , New multi-functional organic additive for polyamides, Polymers & Polymer composites, 7, 8, 575-579, 1999.
- [121] N. Guermazia, K. Elleuch, , HF Ayedi, The effect of time and aging temperature on structural and mechanical properties of pipeline coating, Materials and Design 30, 2006–2010, 2009.
- [122] L.C. Mendes, E.S. Rufino, Filipe O.C. de Paula, A.C. Torres Jr.Mechanical, thermal and microstructure evaluation of HDPE after weathering in Rio de Janeiro City.Polymer Degradation and Stability 79 ,371–383, 2003.
- [123] Bragdon CR , Jasty M , Muratoglu OK , O'Connor DO , Harris WH .,Résistance accrue du polyéthylène hautement réticulé à l'usure abrasive ,Third-body wear of highly cross-linked polyethylene in a hip simulator , J .Arthroplasty, 18(5): 553-61, 2003.
- [124] DSC Master , pdf ,<http://www.psle.ws/french/lg.htm>.

- [125] Kong, Y., Hay, J. N. The measurement of the crystallinity of polymers by DSC. *Polymer*, Vol.43, 3873-3878, 2002.
- [126] Patricia Krawczak, *Essais mécaniques des plastiques*, Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites , Doc. AM 3 512.
- [127] La Mantia F.P., Spadaro G. et Acierno D., *Polym. Photochem.* 6 ,425, 1985.
- [128] Trotignon J.P., Piperaud M., Verdu J. et Dobraczynski A., *Précis de matières plastiques*, AFNOR, Nathan,41, 1982.
- [129] Verdu 1, *Plastiques Modernes et Elastomères*, 125, 1973.
- [130] *Essais sur matériaux, normes plastiques et caoutchoucs*. Site Internet : www.Zwick.fr.
- [131] P. Rabbe, P. Lieurade et A. Galtier, *essais de fatigue*, Techniques de l'ingénieur, Fascicules, M4 170 et 171, 3, 2000.
- [132] M.Ishikawa et I.Narisawa , *Craysing in semi crystalline thermoplastics*, *Advances in polymer science* , 91/92 , 353-391,1990.
- [133] Addiego F, G'Shell, C. Dahoun A, Hiver J.M, *Caractérisation du processus d'endommagement plastique dans le polyéthylène déformé en traction uniaxiale*. Université d'été, APOLLOR 02, Nancy France, 2002.
- [134] Chretien G, Hatat D, *Initiation aux plastiques et aux composites*, Lavoisier technique et documentation,1990.
- [135] Addiego, F., *Caractérisation de la variation volumique du polyéthylène au cours de la déformation plastique en traction et en fluage*. Thèse de l'INPL, Nancy, 2004.
- [136] C. G'sell , H. El Bari, J. Perez, J. Y. Cavaille et G. P. Johari, *Effect of Plastic Deformation on the Microstructure and Properties of Amorphous Polycarbonate*, *Mater. Sci. Eng., A* 110, 223 – 229, 1989.
- [137] J.P. Mercier, G. Zambelli, W. Kurz, *Comportement des matériaux en traction*, traités des matériaux, introduction à la science des matériaux, 3^{ième} édition, Presses Polytechniques et universitaires romandes, 1989.
- [138] M. C. Boyce et M. Arruda, « *An Experimental and Analytical Investigation of the Large Strain Compressive and Tensile Response of Glassy Polymers. An Experimental and Analytical Investigation of the Large Strain Compressive and Tensile Response of Glassy Polymers* », *Polym. Eng. Sci.*, Vol 30, N° 20, 1288-1298, 1990.

- [139] L. Hubert. Propriétés physique et mécaniques du polyéthylène pour application tube en relation avec l'architecture moléculaire. PhD thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2001.
- [140] S.H. Hamid. Handbook of polymer degradation. CRC, 2000.
- [141] J.L. Gardette. Fundamental and Technical Aspects of the Photooxidation of Polymers, chapter 18, 671–698. Marcel Dekker, Inc, 2000.
- [142] A.S. Krausz et H. Eyring, Deformation kinetics. John Willey & Sons, 1975.
- [143] Romano, G., R. Russo, et V. Vittoria, Influence of aging on the mechanical properties of smectic polypropylene. *Journal of Macromolecular Science - Physics*, 837(6): 841-850,1998.
- [144] Faulkner, D.L., Aging of polypropylene using high oxygen pressure: influence of sample thickness and stabilization. *Journal of Applied Polymer Science*, 31(7): 2129-2138, 1986.
- [145] C. G'SELL. Plasticité et endommagement des polymères structuraux. *L'actualité chimique*, mars, 41-44, 2002.
- [146] Gezovich, D.M. et P.H. Geil, Deformation and aging of quenched polypropylene. *Polymer Engineering and Science*, 8(3): 210-215,1968.
- [147] A. F. Younan, A. M. Choneim, A. A. A. Tawfik, K. N. Abd-El-Nour, “Electrical and physical properties of ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) rubber loaded with semi-reinforcing furnace black”, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 49, 215-222, 1995.
- [148] R. A. Assink, K. T. Gillen, B. Sanderson, “Monitoring the degradation of a thermally aged EPDM terpolymer by ¹H NMR relaxation measurements of solvent swelled samples”, *Polymer*, Vol. 43, 1349-1355, 2002.
- [149] Struik, L.C.E., Physical aging in plastics and other glassy materials. *Polymer Engineering and Science*, 17(3): 165-173, 1977.
- [150] Colin, X., et al. Rapport de synthèse du Groupe, Vieillessement et durabilité des matériaux, in ARAGO 28 -Vieillessement et durabilité des matériaux, I.O.F.d.T. Avancées, Editor. 2003.
- [151] Ferry JD, *Viscoelastic properties of polymers*, 2nd edition, Wiley, New York, 671, 1970.
- [152] J.P. Mercier, G. Zambelli, W. Kurz, *traités des matériaux, introduction à la science des matériaux*, 3^{ième} édition, Presses Polytechniques et universitaires romandes, 1989.

- [153] Chang .T.D. et Brittain .J.O. , Polym.Eng. Sci. 22, (18), 1228-36 ,1982.
- [154] J. Verdu, Comportement à long terme, Technique de l'ingénieur, A3150,A91,1980.
- [155] J.C. WON, Etude de la cristallisation sous pression du PA66: Influence de la formulation, thèse, Université de C. Bernard Lyon, 1999.
- [156] V. Langlois, L. Audouin, J. Verdu, M. Meyer, Vieillissement thermique du polyéthylène réticulé, Journées d'études des polymères (JEPO18), Groupement Français d'études et d'applications des Polymères (G.F.P), Eveux-Larbresle, 1990.
- [157] Z. Ozawa, Inhibition of metal-catalysed degradation of polymers, Developments in Polymer Stabilisation 7, Ed. G. Scott. Elsevier Appl. Sci. Publ.London, 193-232, 1984.
- [158] N.C. Billingham, D. C. Bott, A. S. Manke, Application of thermal analysis methods to oxidation and stabilisation of polymers, Developments in Polymer Degradation, Elsevier Appl. Sci. Publ., London, 63-100, 1981.
- [159] J .Verdu, Vieillissement des plastiques, AFNOR technique, Edition Eyrolles, paris 1984.
- [160] M.A. Kennedy, A.J. Peacock, et L. Mandelkern. Tensile properties of crystalline polymers: Linear polyethylene. *Macromolecules*, 27:5297–5310, 1994.
- [161] G.Lamberti, G. Titomanlio, Crystallization kinetics of IPP: Model and experiments, *Polymer Bulletin*, Vol. 46, 2001.
- [162] Struik, L.C.E., Mechanical and physical ageing of semi crystalline polymers : 1. *Polymer*, 28(9): 1521-1533, 1987.
- [163] Y. Mecheri, Influence du mode de vieillissement thermique sur les propriétés du PRC utilisé dans l'isolation des câbles moyenne tension, Thèse de Doctorat, ENP 2008.
- [164] Castagnet S., Deburck Y. Relative influence of microstructure and macroscopic triaxiality on cavitation damage in a semi-crystalline polymer. *Materials Science and Engineering A*, 448, 56-66. ,2007.
- [165] Chen Y, Davalos JF, Ray I, Kim HY. Accelerated aging tests for evaluations of durability performance of FRP reinforcing bars for concrete structures. *Compos Struct*;78:101–11, 2007.
- [166] Mercier J, Bunsell A, Castaing PH, Renard J. Characterisation and modelling of aging of composites. *Composites Part A*;39:428–38, 2008.
- [167] G'Sell, C., Instabilités de déformation pendant l'étirage des polymères solides, *Revue de Physique Appliquée*, 23 ,1085-1101, 1988.

- [168] J.F.Rabek, Polymer photodegradation: mechanisms and experimental methods. Kluwer Academic Publishers,1995.
- [169] P.I.Vincent, Impact Tests and Service Performance of Thermoplastics, London, 1971.
- [170] J.R. MacCallum. Kinetics and Mechanisms of Photo-Oxidation Processes. Elsevier Applied Science Publishers Ltd, Developments in Polymer Degradation. 6:191–205, 1985.
- [171] W. Xu,W.D. Xiao, L.Q. Luo, Structure development of HDP E during g-ray irradiation, Polym. Mater. Sci. Eng. 14 (6) , 118– 120,1998.
- [172] A.A. Basfar et K.M. Idriss Ali. Natural weathering test for films of various formulations of low density polyethylene (LDPE) and linear low density polyethylene (LLDPE). Polymer Degradation and Stability, 91(3):437– 443, 2006.
- [173] Fayolle B., Verdu J., Piccoz D., Dahoun A., Hiver J-M., G'sell C. Thermooxidative aging of polyoxymethylene. Part 2: Embrittlement mechanism. Journal of Applied Polymer Science, 111, 469-475, 2009.
- [174] Dusunceli, N. et O.U. Colak, The effects of manufacturing techniques on viscoelastic and viscoplastic behavior of high density polyethylene (HDPE). Materials & Design, 29(6): 1117-1124, 2007.
- [175] Mohd Ishak ZA, Ishiaku US, Karger-Kocsis J.Hygrothermal aging and fracture behavior of short-glass-fiber-reinforced rubber-toughened poly (butylenes terephthalate) composites. Compos Sci Technol , 60:803–15, 2000.
- [176] Chen Y, Davalos JF, Ray I, Kim HY. Accelerated aging tests for evaluations of durability performance of FRP reinforcing bars for concrete structures .Compos Struct;78: 101–11,2007.
- [177] Zambelli G. et Vincent L., Matériaux et Contacts: Une Approche Tribologique, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1998.
- [178] S. Descartes et Y. Berthier, Mat & Tech., 1-2, 3-14, 2001.
- [179] S. Descartes , Y. Berthier, Wear, 252 , 546-556,2002.
- [180] H. Czichos, D. Klaffke, E. Santner, Wear, 190, 155-161, 1995.
- [181] A. J. A. Winnubst, Y. J. He, A. J. Burggraaf, H. Verweij, Wear, 210, 178-187, 1997.
- [182] F. E. Kennedy, Friction, lubrication and wear, ASM Handbook , 438-444, 1992.
- [183] O. Lesquois, J.J. Serra, P. Kapsa, Wear, 201 , 163-170,1996.
- [184] L. H. Chiu, C. F. Yang, W. C. Yang, Surf. Coat. Techn., 154 , 282-288,2002.

- [185] J.L.Bucaille, E. Felder, G. Hochstetter, *Wear* ,249, 422-432 ,2001.
- [186] Bonne M., Briscoe B. J., Manimaaran S. et Allan A., Characterisation of Surface Abrasion Phenomena on Poly(methyl methacrylate) Surfaces, *Wear*, Vol. 254, 55-64, 2003.
- [187] Zhang S. W., State of the Art of Polymer Tribology, *Tribology International*, Vol. 31, 49-60, 1998.
- [188] F. H. Scott, *Tribo. Int.*, 35 , 489-495, 2002.
- [189] Briscoe B. J., Pellilo E. et Sinha S. K., Scratch Hardness and Deformation Maps for Polycarbonate and Polyethylene, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 36, 2996-3005, 1996.
- [190] F. P. Bowden et D. Tabor, *The friction and lubrication of solids*, Chap. 28-31, Ed. Oxford, Clarendon Press ,1954.
- [191] Briscoe B. J. et Tabor D., Friction and Wear of Polymers :The Role of Mechanical Properties, *The British Polymer Journal*, Vol. 10, 74-78, 1978.