

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique  
UNIVERSITE 8 MAI 1945 GUELMA



FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE  
DEPARTEMENT DE GENIE MECANIQUE

## MEMOIRE DE MAGISTERE

Option : Mécanique des matériaux

Présenté par

**HADDAD NOUREDDINE**

---

# CARACTERISATION MECANIQUE ET THERMIQUE DU POLYMERE PEHD100

---

Sous la direction du

**Dr : A.BELBAH**

Devant le jury :

**A. BEZAZI**  
**A. BELBAH**  
**M. C.SAHOUR**  
**S. BOUTABBA**  
**B. BENDJMIL**

**Président**  
**Rapporteur**  
**Examineur**  
**Examineur**  
**Examineur**

**Professeur à l'université de Guelma**  
**M/C à l'université de Guelma**  
**Professeur à l'université de Guelma**  
**M/C à l'université de Guelma**  
**Professeur à l'université de Guelma**

**2012**

# AVANT PROPOS

*Le travail de recherche présenté dans ce mémoire a été mené au sein du département de Génie Mécanique de l'université de Guelma.*

*Je tiens à remercier vivement Monsieur **Belbah Ahmed**, Maître de Conférences pour avoir assuré la direction de ce mémoire de magister et pour avoir témoigné un intérêt constant tout au long du déroulement de ce travail.*

*Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance au Professeur **Bezazi Abderrezak** pour avoir bien voulu nous faire l'honneur de présider notre jury de thèse.*

*Je remercie également le Professeur **M. C.Sahour** pour avoir bien voulu accepter d'examiner ce travail et de faire partie de notre jury de soutenance.*

*Je remercie également Mr le Professeur **Bendjmil Badis** et le Docteur **Boutabba Smail**, Maître de Conférences pour avoir bien voulu accepter d'examiner ce travail et de faire partie de notre jury de thèse.*

*Que toutes les personnes qui ont assuré ma formation à l'école primaire, au CEM, au lycée et à l'université trouvent ici ma reconnaissance la plus sincère.*

*Je remercie aussi tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de cette tâche et particulièrement MM : **Mohamed AIB**, **A/Aziz MADI**, **Rachid Boughida** et **A Guendouz**.*

*Enfin, je remercie tout le personnel technique et administratif du département de Génie Mécanique de l'université de Guelma.*

*Ce travail n'aurait pu aboutir sans le soutien de toute ma famille que je remercie d'une façon exceptionnelle.*



## ملخص

تخضع أنابيب البوليمر لتمزق غير متوقع و كارثي في بعض الأحيان في مجال استعمالها، ومن هنا تأتي أهمية معرفة خصائصها الميكانيكية التي تحدد الأبعاد الصحيحة للأنابيب.

البولي إيثيلين (PE) هو مادة البوليمر في وجه جديد، و تستخدم الآن في العالم على نطاق واسع والى حد كبير لنقل السوائل ، وخصائصها الفيزيائية والكيميائية و الميكانيكية جعلتها المادة المفضلة للشبكات توريد وتوزيع الغاز. هذا الموضوع يركز على الخصائص الأساسية لمادة البولي إيثيلين عالي الكثافة HDPE100 على المقياس المهجري للبنية خلال الاجتهادات الميكانيكية بعد الشيخوخة.

الهدف من هذا العمل هو المساهمة في تحقيق فهم أفضل لآليات تشخيص حالة التدهور عبر طبقات الانبوب PEHD100 الذي يتعرض للشيخوخة الطبيعية من ناحية ، وتسريع الشيخوخة تحت ( مصباح الأشعة فوق البنفسجية وحرارة التجميد والحرارة الطبيعية) من جهة أخرى.

وأظهرت الاختبارات الشد التي أجريت على البولي إيثيلين PEHD100 القديم أن التشوه يتغير مع مدة التعرض للأشعة والطبقة. النتائج التي تم الحصول عليها تشير إلى أن الزيادة في مدة التشعيع أدى إلى انخفاض الاستطالة. وأظهرت الاختبارات الاصطدام التي أجريت على البوليمر PEHD100 القديم بدوره أن الطاقة والمرونة تختلف مع اختلاف طبقة الأنبوب.

اختبارات الشيخوخة في ظل ظروف التجميد والحرارة الطبيعية ، تساهم بوضوح في انخفاض المقاومة الميكانيكية. بعد اجراء تجارب الشد و الاصطدام على عينات من PEHD100، تبين أن تأثير الأشعة فوق البنفسجية UV يشكل عاملا رئيسيا في تدهور PEHD100.

### الكلمات الافتتاحية

البوليمر ، والبولي إيثيلين عالي الكثافة PEHD100، الشيخوخة الطبيعية الشيخوخة المصطنعة والأشعة فوق البنفسجية UV ، والشد، والصدمة.

## Résumé

Les tubes en polymères font l'objet de rupture imprévues et parfois catastrophiques dans les domaines de leurs applications, d'où l'intérêt de la connaissance de leurs propriétés mécaniques par le bon dimensionnement des conduites.

Le polyéthylène (PE) est un matériau polymère plus récent, son utilisation pour le transport des fluides s'est aujourd'hui largement généralisée au niveau mondial, ses caractéristiques physiques, chimiques et mécaniques en ont fait un matériau de choix pour les réseaux d'adduction et de distribution de gaz.

Le sujet porte essentiellement sur la caractérisation du polyéthylène haute densité PEHD 100 à l'échelle de la microstructure au cours de sollicitations mécaniques après vieillissement.

L'objectif de ce travail est de contribuer à une meilleure compréhension des mécanismes permettant de diagnostiquer l'état de dégradation à travers les couches d'un tube en PEHD100 exposé à un vieillissement naturel d'une part, et à un vieillissement accéléré sous (lampe UV et température de gel et dégel) d'autre part.

Les essais de traction effectués sur le polyéthylène PEHD100 vieilli ont montré que la déformation varie en fonction de durée d'irradiation et de la couche. Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de la durée d'irradiation entraîne une diminution de l'allongement.

Les essais de résilience effectués sur le polymère PEHD100 vieilli ont montré à leur tour que l'énergie et la résilience varient en fonction de la couche du tube.

Les tests de vieillissement en condition de gel et dégel réalisés, mettent en évidence une diminution de la résistance mécanique.

A partir d'échantillons vieillis nous nous sommes intéressés dans un premier temps à l'influence d'une irradiation UV, qui représente un des facteurs majeurs de la dégradation du PEHD100.

## Mots clés

Polymère, polyéthylène haute densité PEHD100, Vieillissement naturel Vieillissement artificiel, Rayonnement ultraviolet, traction, choc.

## **Abstract**

The polymer tubes are the subject of rupture unforeseen and sometimes catastrophic in the fields of their applications, from where interest of the knowledge of their mechanical properties by the good dimensioning of the conduits.

The Polyethylene (EP) is a more recent polymer material, its use for transport of the fluids today largely spread on a world level, its physical characteristics, chemical and mechanics made of it a material of choice for the networks of adduction and gas distribution.

The subject primarily carries on the characterization of polyethylene high density HDPE100 on the scale of the microstructure during mechanical requests after ageing.

The objective of this work is to contribute to a better comprehension of the mechanisms making it possible to diagnose the state of degradation through the layers of a tube in HDPE100 exposed to a natural ageing on the one hand, and an accelerated ageing under (lamp UV and freezing point and thaw) on the other hand.

Tensile tests performed on polyethylene HDPE100 old showed that the deformation depends on irradiation time and the layer of the HDPE100. The results obtained show that the increase in irradiation time resulted in a decreased elongation.

Resilience testing performed on the polyethylene HDPE100 old showed in turn that energy and resilience vary with the layer of the tube.

Ageing tests under conditions of freezing and thawing made, show a decrease in mechanical strength.

From aged samples we looked at first to the influence of UV irradiation, which is a major factor in the degradation of HDPE100.

## **Key words**

Polymer, polyethylene high density *HDPE100*, natural Ageing Artificial ageing, ultraviolet Radiation, traction, Impact.

## Table des matières

Remerciements	
Résumé	
Table de matières	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale	

### Chapitre I : Etude bibliographiques sur les polymères

I.1 Introduction.....	5
I.2 Matériaux polymères.....	6
I.2.1. Définition.....	6
I.2.2. Exemple de polymères usuels.....	6
I.2.3. Différents types de polymères.....	7
I.2.3.1. Les homopolymères.....	7
I.2.3.2. Les copolymères.....	8
I.2.4. Classification des polymères.....	9
I.2.5. Familles des polymères.....	9
I.2.5.1. Thermoplastiques.....	9
I.2.5.2. Propriétés principales.....	9
I.2.5.3. Thermodurcissables.....	10
I.2.5.4. Propriétés principales.....	10
I.2.5.5. Elastomères.....	10
I.2.5.6. Propriétés principales.....	10
I.2.6. Fabrication et transformation des polymères.....	10
I.2.7. Structures moléculaires.....	11
I.3. Matériau polyéthylène.....	13
I.3.1. Introduction.....	13
I.3.2. Principales Propriétés du PEHD.....	14
I.3.3. Types de polyéthylène.....	17
I.3.4. Mise en œuvre du PE.....	17
I.3.5. Les adjuvants.....	18
I.3.6. Les charge.....	18
I.3.7. Les plastifiants.....	18
I.3.8. Les stabilisateurs.....	19
I.3.9. Les lubrifiants.....	19
I.3.10. Les colorants et pigments.....	19
I.3.11. Les retardateurs de flamme.....	19
I.3.12. Les agents antistatiques.....	19
I.3.13. L'extrusion.....	19
I.3.14. Le calandrage.....	20
I.3.15. L'injection.....	20
I.3.16. Classification des tubes en PE.....	21
I.3.17. Marquages normalisés.....	21
I.4. Conclusion.....	22

### Chapitre II : Vieillissement des polymères

II.1 Introduction.....	24
II.2. Tests de vieillissement.....	24
II.2.1. Vieillissement naturel.....	24
II.2.2. Vieillissement artificiel.....	25

II. 3. Lampe UV.....	25
II. 4. Classification du rayonnement ultraviolet.....	28
II. 5. Sources artificielles de rayonnements ultraviolets.....	28
II. 5.1. La source naturelle (le soleil) .....	29
II.6. Le vieillissement des matériaux polymères.....	29
II.6.1. vieillissement chimique.....	29
II.6. 2.Vieillissement physique.....	30
II.6. 1. Vieillissement physique interne.....	30
II.6. 2.2. Vieillissement physique externe.....	31
II.7. Travaux antérieurs sur le vieillissement des polymères.....	32
II.7. 1 .Mécanisme de coupures de chaîne.....	40
II.7. 2 .Réticulation.....	41
II.8.conclusion.....	42

### **Chapitre III : Techniques expérimentales**

III.1.1. Essais mécaniques.....	44
III.1.2.Matériaux étudiés.....	44
III.2. Essais de traction.....	45
III.2.1. Banc d'essais.....	45
III.3. Essai de résilience.....	46
III.3.1. Machine d'essai de résilience.....	46
III.3.2. Principe de l'essai de résilience.....	47
III.4. Lampe UV.....	48

### **Chapitre IV : Etude Expérimentale**

IV.1.1. Essais de traction.....	51
IV.1.2.Géométrie des éprouvettes.....	51
IV.1.3.Préparation des éprouvettes de traction.....	52
IV.1.4.Déroulement des essais de traction.....	53
IV.1.5. Essai de vieillissement artificiel des échantillons sous une lampe UV.....	54
IV.1.6. Résultats de traction obtenue sur des éprouvettes vieilles sous irradiation.....	54
IV.1.7. Discussion.....	59
IV.1.8. Vieillissement artificiel (gel et dégel).....	60
IV.1.9. Vieillissement naturel exposé au soleil pendant 125jours.....	63
IV.1.10.Conclusion.....	65
IV.2.1.Essai de résilience.....	66
IV.2.2. Norme des éprouvettes.....	66
IV.2.3.Déroulement et position de l'éprouvette pendant l'essai.....	69
IV.2.4.Résultats et discussion.....	69
IV.2.5. Vieillissement artificiel sous lampe UV.....	69
IV.2.6. Calcul de la résistance K.....	71
IV.2.7. Vieillissement artificiel gel et dégel.....	72
IV.2.8. Vieillissement naturel naturel exposé au soleil pendant 125 jours.....	76
IV.3. Comparaison et influence des modes de vieillissement.....	79
IV.4.Conclusion.....	82
Conclusion générale.....	84
Références bibliographique.....	87



# LISTES DES FIGURES

## CHAPITRE I

<b>Figure I.1 :</b> Evolution de l'installation des pipes en PE dans l'industrie de distribution de gaz en Algérie.....	5
<b>Figure I.2 :</b> Grandes étapes de la fabrication des plastiques.....	11
<b>Figure I.3 :</b> Structure macromoléculaire du polyéthylène linéaire (PE-HD) [8] a) Schéma de la structure d'une chaîne et disposition spatiale des atomes, b) modèle d'un segment macromoléculaire.....	14
<b>Figure I.4 :</b> Représentation d'une machine d'extrusion des tubes.....	20
<b>Figure I.5 :</b> procédé de calandrage.....	20
<b>Figure I.6 :</b> presse de l'injection.....	21
<b>Figure I.7 :</b> différents informations pour la désignation d'un tube.....	22

## CHAPITRE II

<b>Figure II.1 :</b> Domaine spectral concernant la photo dégradation.....	26
<b>Figure II.2 :</b> Courbe de vieillissement « échelle semi —logarithmique ».....	27
<b>Figure II.3 :</b> L'UV à vide, absorbé par l'air présente peu d'effets biologiques, sauf pour les sources intenses.....	28
<b>Figure II.4 :</b> Hors de l'atmosphère, le rayonnement solaire est équivalent à celui d'un corps noir dont la température absolue est d'environ 5600 °K.....	29
<b>Figure II.5 :</b> Illustration par DSC du phénomène de relaxation interne.....	31
<b>Figure II.6 :</b> Représentation schématique du phénomène de vieillissement physique externe	31
<b>Figure II.7:</b> Variation de l'indice des carbonyles après vieillissement de films de PEbd en enceinte UV de type WOM (0,35W/m <sup>2</sup> ) et QUV (0,60W/m <sup>2</sup> ) dans l'air.....	34
<b>Figure II.8:</b> Spectre d'absorption UV de films minces de polymère (de 0,05 mm d'épaisseur) dans le cas d'une exposition au spectre solaire (Juillet – 41° latitude) : AP : polyester aromatique ; PAR : polyarylate ; PC : polycarbonate ; PE : polyéthylène ; PET : polyéthylène téréphtalate ; PS : polystyrène ; PSF : polysulfone ; PVC : polychlorure de vinyle .....	35

<b>Figure II.9:</b> Spectre d'absorption de (1) l'acétone , (2) diéthyl cétone, (3) méthyléthyl cétone, et du (4) méthyl n-butyl cétone à 25°C .....	36
<b>Figure II.10:</b> Spectre d'absorption du (1) diméthyl peroxyde et du (2) di-ter-butyl peroxyde à 25°C.....	36
<b>Figure II.11:</b> Distribution de l'énergie spectrale mesurée auprès d'un arc xénon filtré CIRA/soda et à midi à Miami.....	37
<b>Figure II.12:</b> Distribution de l'énergie spectrale mesurée auprès d'un arc carbone filtré Corex D et à midi à Miami.....	38
<b>Figure II.13:</b> Distribution de l'énergie spectrale mesurée auprès de lampe fluorescente UVB-313 et UVA-340 et à midi à Miami.....	38
<b>Figure II.14:</b> 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)....	39
<b>Figure II.15:</b> Corrélation entre l'indice des carbonyles et l'intensité d'irradiation solaire dans le cas de films de PEhd (de 0.20 mm d'épaisseur) exposés pendant 4 ans à (○) Bandung (Indonésie) et (□) Tsukuba (Japon).....	39
<b>Figure II.16:</b> Corrélation entre l'indice des carbonyles et la température moyenne mensuelle dans le cas de films de PEhd (de 0.20 mm d'épaisseur) exposés pendant 4 ans à (○) Bandung (Indonésie) et (□) Tsukuba (Japon).....	40
<b>Figure II.17:</b> Processus de coupures de chaînes macromoléculaires.....	41
<b>Figure II.18</b> Représentation schématique des processus de réticulation dans un polymère...	41

### CHAPITRE III

<b>Figure III.1:</b> Tube en PEHD100 utilisée pour la distribution de gaz naturel.....	44
<b>Figure III.2:</b> Banc essais ZWICK 1120.....	45
<b>Figure III.3:</b> Machine d'essai de résilience.....	46
<b>Figure III.4 :</b> Mouton de Charpy.....	47
<b>Figure III.5:</b> Lampe UV avec filtre.....	48

### CHAPITRE IV

<b>Figure IV.1 :</b> Dimension des éprouvettes normalisées.....	52
<b>Figure IV.2:</b> Montage du tube pendant une opération de chariotage et copeaux obtenus...	52
<b>Figure IV.3:</b> Emporte-pièce et éprouvettes obtenues.....	53

<b>Figure IV.4</b> : Comportement mécanique expérimental en traction du PEHD 100, vieillissement artificiel couche extérieure (pour $V= 100\text{mm}/\text{min}$ ).....	55
<b>Figure IV.5</b> : Courbes de comportement mécanique expérimental en traction PEHD 100 vieillissement artificiel couche de milieu (pour $V= 100\text{mm}/\text{min}$ ).....	56
<b>Figure IV.6</b> : Courbes de comportement mécanique expérimental en traction PEHD 100 vieillissement artificiel couche intérieure (pour $V= 100\text{mm}/\text{min}$ ).....	57
<b>Figure IV.7</b> : Eprouvettes après essais pour des durées de (10, 20 et 30 heures).....	58
<b>Figure IV.8</b> : Courbes de comportement mécanique expérimental en traction PEHD 100 vieillissement artificiel (gèle et dégel) couche extérieure milieu et intérieure à vitesse ( $V= 100\text{mm}/\text{min}$ ).....	61
<b>Figure IV.9</b> : Eprouvettes après essais.....	62
<b>Figure IV.10</b> : Courbes de comportement mécanique expérimental en traction PEHD 100 vieillissement naturel (125 jours) couche extérieure milieu et intérieure (pour $V= 100\text{mm}/\text{min}$ ).....	63
<b>Figure IV.11</b> : éprouvettes standardisées ISO179-1.....	66
<b>Figure IV.12</b> : Préparation des éprouvettes de choc sur une machine de fraisage verticale type almo Fv15.....	67
<b>Figure IV.13</b> : éprouvettes sans entailles avant essais.....	67
<b>Figure IV.14</b> :éprouvettes entaillée en forme de V avant essais.....	68
<b>Figure IV.15</b> : préparation des entailles sur une machine de fraisage.....	68
<b>Figure IV.16</b> :Pyromètre à infrarouge.....	68
<b>Figure IV.17</b> : Support de l'éprouvette.....	69
<b>Figure IV.18</b> : Variation d'énergie $U$ obtenues pour le tube PEHD100 en fonction de Durée d'irradiation à 365 nm et de différentes couches.....	70
<b>Figure IV.19</b> : Variation de résilience $K$ pour le tube PEHD100 en fonction de Durée d'irradiation 365 nm et de différentes couches.....	71
<b>Figure IV.20</b> : Variation d'énergie $U$ des trois couches pour le tube PEHD100 pour un vieillissement en gel et dégel avec différentes entailles.....	74
<b>Figure IV.21</b> : Variation de résilience $K$ des trois couches pour le tube PEHD100 pour un vieillissement en gel et dégel avec différentes entailles.....	75
<b>Figure IV.22</b> : faciès de rupture de l'éprouvette de la couche extérieure entaillée après impact.....	76

<b>Figure IV.23 :</b> Variation d'énergie U des trois couches pour le tube PEHD100 en fonction Vieillissement naturel (exposition au soleil) et de différentes entailles.....	78
<b>Figure IV.24:</b> Variation de résilience K des trois couches du PEHD100 en fonction Vieillissement naturel (exposition au soleil) et de différentes entailles.....	79
<b>Figure IV.25:</b> Variation de module de Young pour les trois couches du tube PEHD100 pour différents types de vieillissement.....	80
<b>Figure IV.26:</b> Variation de la contrainte maximale des trois couches pour le tube PEHD100 en fonction de différents types de vieillissement.....	81

# LISTE DES TABLEAUX

## CHAPITRE I

<b>Tableau I.1:</b> Caractéristiques des polymères selon l'organisation de la molécule.....	12
<b>Tableau I.2 :</b> principales propriétés du PEHD.....	16
<b>Tableau I.3 :</b> Propriétés mécaniques et thermiques des polyéthylènes.....	17

## CHAPITRE II

<b>Tableau II.1 :</b> Conditions normalisées de tests de vieillissement artificiel.....	27
---	----

## CHAPITRE IV

<b>Tableau IV.1 :</b> Valeurs expérimentales des propriétés mécaniques vieillissement artificiel (UV) pour 10,20 et30 heures du PEHD 100 couche extérieure. ....	55
<b>Tableau IV.2 :</b> Valeurs expérimentales des propriétés mécaniques vieillissement artificiel (UV) pour 10,20 et30 heures du PEHD 100 couche de milieu.....	56
<b>Tableau IV.3 :</b> Valeurs expérimentales des propriétés mécaniques vieillissement artificiel (UV) pour 10,20 et30 heures du PEHD 100 couche intérieure.....	57
<b>Tableau IV.4 :</b> Valeurs expérimentales des propriétés mécaniques du vieillissement artificiel (gel et dégel) couche extérieure milieu et intérieure du PEHD 100.....	62
<b>Tableau IV.5 :</b> Valeurs expérimentales des propriétés mécaniques vieillissement naturel (125 jours) des couches couche extérieure milieu et intérieure (pour V= 100mm/min).....	64
<b>Tableau IV.6 :</b> Valeurs d'énergies U obtenues pour le tube PEHD100 en fonction de Durée d'irradiation 365 nm et de différentes couches.....	70
<b>Tableau IV.7 :</b> les valeurs de résilience K pour le tube PEHD100 en fonction de durée d'irradiation (pour une longueur d'ondes de 365 nm) et des différentes couches.....	71
<b>Tableau IV.8 :</b> Variation de U et K de la couche extérieure du tube PEHD100 pour un vieillissement en gel et dégel avec différentes entailles.....	73
<b>Tableau IV.9 :</b> Variation de U et K de la couche de milieu du PEHD100 pour un vieillissement en gel et dégel avec différentes entailles.....	73

<b>Tableau IV.10 :</b> Variation de U et K des trois couches du tube PEHD100 pour un vieillissement en gel et dégel avec différentes entailles.....	73
<b>Tableau IV.11 :</b> Variation d'énergie U des trois couches du tube PEHD100 pour un Vieillissement en gel et dégel avec différentes entailles.....	74
<b>Tableau IV.12 :</b> Variation de résilience K des trois couches du tube PEHD100 pour un Vieillissement en gel et dégel avec différentes entailles.....	74
<b>Tableau IV.13 :</b> Variation de U et K de couche extérieure pour le tube PEHD100 en fonction de vieillissement naturel (exposition au soleil) avec différentes entailles.....	76
<b>Tableau IV.14 :</b> Variation de U et K couche de milieu pour le tube PEHD100 en fonction de vieillissement naturel (exposition au soleil) avec différentes entailles.....	77
<b>Tableau IV.15 :</b> Variation de U et K de couche intérieure pour le tube PEHD100 en fonction Vieillissement naturel (exposition au soleil) avec différentes entailles.....	77
<b>Tableau IV.16 :</b> Variation d'énergie U des trois couches pour le tube PEHD100 en fonction de vieillissement naturel exposition au soleil et de différentes entailles.....	77
<b>Tableau IV.17 :</b> Variation de résilience K des trois couches pour le tube PEHD100 en fonction de vieillissement naturel (exposition au soleil) et de différentes entailles.....	78
<b>Tableau IV.18 :</b> Variation de module de Young pour les trois couches pour le tube PEHD100 en fonction de différents types de vieillissement.....	80
<b>Tableau IV.19 :</b> Variation de la contrainte maximale des trois couches pour le tube PEHD100 en fonction de différents types de vieillissement.....	81

# Introduction générale

## Introduction générale

Le choix du matériau de canalisation est gouverné par son coût et ses caractéristiques chimiques, physiques et mécaniques tout en respectant les normes. Chaque matériau a des caractéristiques propres qui peuvent accélérer et faciliter certains phénomènes de défaillances.

L'objectif de ce mémoire sera, d'une part de contribuer à une meilleure compréhension des mécanismes de vieillissement d'un tube en PEHD100 utilisé pour le transport du gaz et d'autre part d'établir une méthodologie permettant de diagnostiquer l'état de dégradation des PEHD100 vieilliss.

Plusieurs matériaux sont disponibles pour fabriquer une conduite d'eau potable ou de Gaz, fonte grise, acier, béton PVC, PE, etc....

Les très nombreux domaines d'application que connaissent ces matériaux expliquent pourquoi leur étude est devenue très rapidement un sujet de première importance. L'un des enjeux majeurs est la maîtrise de leur durée de vie afin d'optimiser leur utilisation, et l'on cherche à augmenter cette durée de vie.

Les dernières décennies ont vu l'explosion de l'utilisation des polyéthylènes dans notre environnement.

Cette forte croissance a conduit à de nombreuses études sur le vieillissement de ces nouveaux matériaux entraînant le développement de techniques et méthodes adaptées aux PEHD100.

Le vieillissement des polymères est un phénomène visible sur la plupart des objets plastiques et composites qui nous entourent. Le vieillissement se traduit entre autre, par une modification de l'aspect et par une altération des propriétés mécaniques (jaunissement, opacification, fragilisation,...).

Généralement, le vieillissement est accentué lorsque les matériaux en question sont exposés à la lumière du soleil et en particulier aux rayons ultraviolets (UV).

Le vieillissement d'un matériau peut être défini comme un processus qui modifie les propriétés physico-chimiques de celui-ci et, pour ce qui concerne la prévention des risques professionnels, le rend finalement dangereux lors de l'utilisation. Parmi les facteurs de vieillissement, les effets d'exposition aux radiations ultraviolettes ont notamment été étudiés.

Le polyéthylène utilisé pour le transport du gaz pourrait s'altérer sous l'action de la lumière solaire par photo-oxydation. La vitesse d'oxydation, dans ce cas, dépendrait



essentiellement de l'intensité des rayonnements UV, de la température à la surface du PEHD100 et enfin de la durée d'exposition.

Il est donc primordial de comprendre d'une part l'origine de cette dégradation et d'autre part ses manifestations. Parallèlement il faut pouvoir offrir des critères fiables de prévision de durée de vie du matériau.

Ce mémoire est composé de quatre chapitres, structurés de la façon suivante : Le chapitre I théorique présente un bilan des connaissances sur les polymères. Il comporte deux parties :

- ✓ La première partie décrit un rappel bibliographie sur les polymères.
- ✓ La deuxième partie réservée à l'étude du polyéthylène PEHD 100 (son application, ses avantages et inconvénients)

Le chapitre II s'intéresse au vieillissement du polyéthylène :

Dans le cadre de cette étude, l'accent a été porté sur l'étude des phénomènes intervenant lors du vieillissement (l'irradiation UV et l'exposition au soleil) ou de la sollicitation mécanique d'un polyéthylène(PEHD100).

En s'appuyant sur un matériau polyéthylène haut densité, l'influence d'une irradiation UV et d'une sollicitation mécanique sur nos échantillons a pu être étudiée.

Le troisième chapitre décrit les matériaux et techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation du matériau à étudier.

Dans le quatrième chapitre, est présenté le comportement du PEHD100 lors de vieillissements naturel (exposition à l'air lumineux) et artificiel (irradiation UV et gel et dégel. Ainsi, nous aborderons une étude concernant les essais mécaniques de traction et résilience.

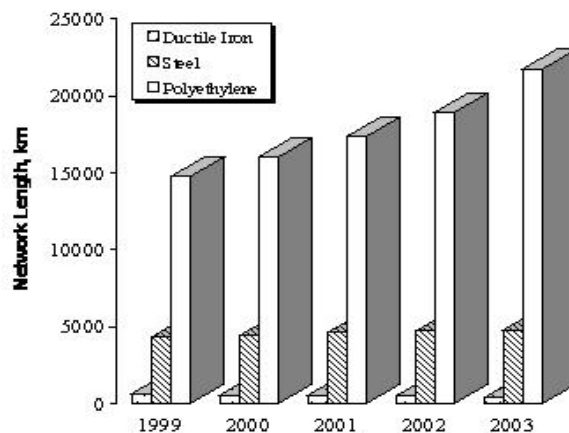
Nous avons étudié la variation des propriétés mécaniques en traction et en résilience en fonction du vieillissement (naturel et artificiel) à travers la paroi du tube.

# Chapitre I

## Etude bibliographiques sur les polymères

### I.1.Introduction

Au cours des dernières décennies, les domaines d'utilisation des matériaux polymères se sont considérablement diversifiés. Bien que l'industrie de transformation des polymères ne mobilise que quelques pour cents de la production pétrolière et gazière, elle représente un immense tonnage au point d'être susceptible de polluer l'environnement [1]. Des statistiques récentes montrent que plus de 90% des systèmes de distribution de gaz nouvellement installés dans le monde entier sont exclusivement faits en polyéthylène en raison de son coût relativement faible, sa facilité d'installation et de sa durabilité à long terme vis-à-vis de la dégradation due aux effets de l'environnement, par rapport aux systèmes à base de cuivre et d'acier [2,3]. En 2003, parmi les 44 millions de tonnes de PE produites dans le monde entier, approximativement 40% étaient des PEHD. Plus de 90% de la production de PE est consommée par six principales applications, y compris 50% pour des films et des feuilles, approximativement 25% pour les produits moulés et juste 6% pour des pipes. Ces données illustrent le développement entrepris par le PE en tant que remplacement potentiel des métaux et des matériaux semblables pour des applications techniques spécifiques dans les pièces de rechange, les éléments de machine et les enduits comme indiqué dans la figure I.1. Les applications des pipes sont très diversifiées car il est possible de les employer pour la construction des réseaux pour transporter des fluides sous pression tels que l'eau potable et le gaz naturel ou pour l'irrigation agricole et aussi dans l'industrie pétrochimique. La partie réservée pour la distribution de gaz naturel est importante et est en augmentation constante. Dans un pays comme l'Algérie, l'utilisation des pipes en plastique est en croissance très rapide tandis que les pipes en acier et en fonte sont en nette régression car ils deviennent coûteux et difficiles à maintenir (figure I.1) [4].



**Figure I.1 :** Evolution de l'installation des pipes en PE dans l'industrie de distribution de gaz en Algérie [4]

## I.2. Matériaux polymères

Une matière plastique est un mélange contenant une matière de base, susceptible d'être moulée ou qui a été moulée. La matière de base est en général un mélange de macromolécules ou hauts polymères organiques ou semi-organiques à caractère résineux, résultant le plus souvent d'une réaction naturelle ou artificielle de polycondensation ou de polymérisation [5].

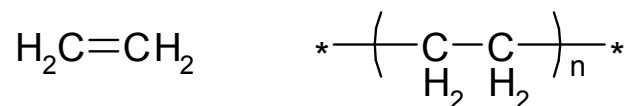
Les matériaux de synthèse comportent les plastiques proprement dits (ou plastomères) diffusés le plus souvent à l'état de produits moulés, les fibres textiles issues des polymères, les élastomères, à l'exclusion du caoutchouc naturel. Les matières plastiques elles-mêmes regroupent les plastiques de synthèse et les plastiques artificiels : cellulosiques (ces derniers sont devenus d'un usage marginal). On peut estimer que les plastiques ou fibres artificielles sont issues de produits polymérisés par la nature.

### I.2.1. Définition

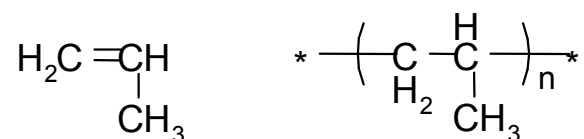
Les polymères sont constitués d'un grand nombre d'unités fondamentales, appelées monomères. Ce sont des molécules organiques dont le noyau est essentiellement constitué d'un atome de carbone (ou de silicium dans le cas des polymères siliconés). On distingue les polymères issus d'éléments naturels tels 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 [6].

### I.2.2. Exemple de polymères usuels :

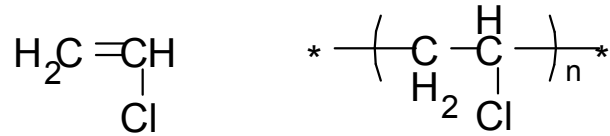
- ✓ Le polymère le plus utilisé est le polyéthylène (**PE**).



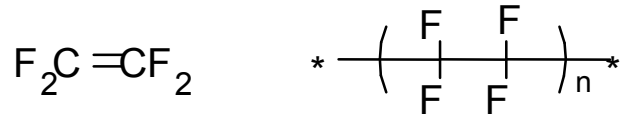
- ✓ Le deuxième polymère fort utilisé est le polypropylène (**PP**).



- ✓ Le polychlorure de vinyle (**PVC**).



- ✓ Le polytétrafluoroéthylène (PTFE).



### I.2.3. Différents types de polymères :

Il existe deux types de polymères :

- ✓ Les homopolymères.
- ✓ Les copolymères.

#### I.2.3.1. Les homopolymères :

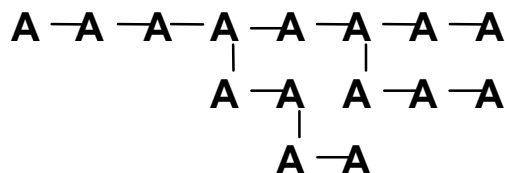
Les homopolymères sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité. Parmi les homopolymères, on peut citer le polyéthylène.

Il existe, au sein des homopolymères, différentes familles, Parmi les différents types d'homopolymères, nous trouvons :

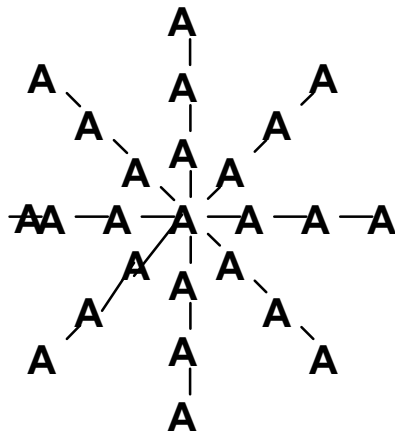
- ✓ les homopolymères linéaires.



- ✓ les homopolymères branchés.



- ✓ Les homopolymères étoilés.

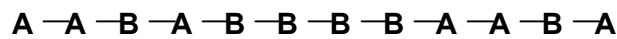


**I.2.3.2. Les copolymères :**

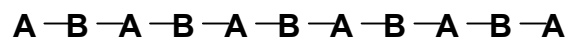
Les copolymères sont des polymères qui possèdent plusieurs unités. Comme pour les homopolymères, les copolymères peuvent se classer dans différentes familles. On parle alors de modes de copolymères.

Parmi les différents modes de copolymères, nous trouvons :

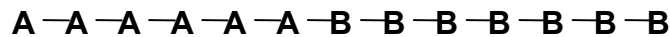
- ✓ le mode statistique :



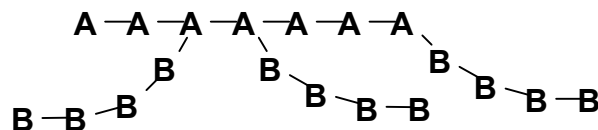
- ✓ le mode alterné :



- ✓ le mode séquencé :



- ✓ le mode greffé :



Les polymères, qu'ils soient homo ou copolymères, peuvent être réticulés. Un polymère réticulé est un polymère dont certaines de ses chaînes sont reliées entre elles par des ponts chimiques covalents.

La plupart des polymères doivent être réticulés avant leur utilisation. En effet, un polymère est un liquide et pour le maintenir en place, il faut le réticuler [7].

#### **I.2.4. Classification des polymères**

Parmi les classifications possibles des polymères, on rencontre parfois une classification par origines de ceux-ci. On distingue alors:

- ✓ Les polymères naturels, tels que les os, le cuir,
- ✓ les polymères artificiels, pour lesquels on modifie chimiquement les polymères naturels tout en préservant le squelette moléculaire lors de la modification,
- ✓ les polymères synthétiques, issus de la chimie macromoléculaires [8].

#### **I.2.5. Familles des polymères**

La classification des plastiques est fondée sur la distinction entre thermoplastique et thermodurcissable, qui correspond bien aux réalités industrielles puisque les méthodes de mise en œuvre sont différentes. A ces deux familles s'ajoute celle particulière des élastomères.

##### **I .2.5.1. Thermoplastiques**

Très nombreux, ils sont les plus utilisés. Ils se ramollissent à la chaleur. Ils peuvent, en théorie, être refondus et remis en œuvre un grand nombre de fois (thermoplasticité). Par chauffage successifs, on peut en modifier l'état et la viscosité.

Exemples : polyéthylène, polypropylène, polystyrène, polychlorure de vinyle.

C'est de loin la famille la plus utilisée : ils représentent près de 90 % des applications des matières plastiques. Ils sont moins fragiles, plus faciles à fabriquer (machine à injecter et cadences élevées) et permettent des formes plus complexes que les thermodurcissables.

Ils existent sous forme rigide ou souple, compact ou en faible épaisseur, sous forme de feuille très mince (film .), de revêtement, expansé ou allégé.

##### **I .2.5.2. Propriétés principales**

Avantages : Ils peuvent, en théorie, être refondus et remodelés un grand nombre de fois tout en conservant leurs propriétés. Insensibles à l'humidité, aux parasites, aux moisissures (sauf polyamides) ils peuvent être fabriqués dans une gamme de couleurs très étendue.

Inconvénients : fluage élevé, coefficient de dilatation linéaire élevé, entraînant un retrait important au moment du moulage, combustible, sensibles aux ultraviolets, électrostatiques, qui "attirent les poussières".

### **I .2.5.3. Thermodurcissables**

Leur caractéristique principale réside dans le fait qu'ils ne se ramollissent pas et ne se déforment pas à la chaleur. Une fois créés, il n'est plus possible de remodeler les formes par chauffage.

Une fois créés il n'est plus possible de les remodeler par chauffage. Au moment de la mise en œuvre, ils ramollissent dans un premier temps, puis durcissent de manière irréversible sous l'action prolongée de la chaleur. On parle alors de cuisson ou réticulation [8].

### **1 .2.5.4. Propriétés principales**

Ils présentent une bonne tenue aux températures élevées ( $> 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), aux attaques chimiques, une meilleure résistance au fluage que les thermoplastiques (conservent une meilleure stabilité dimensionnelle dans le temps), une bonne rigidité pour un prix de matière première peu élevé et faible retrait au moulage.

L'inconvénient principal de ces matériaux tient au fait d'une mise en œuvre moins pratique et plus lente que les thermoplastiques.

### **1 .2.5.5. Elastomères**

On peut les considérer comme une famille supplémentaire de polymères qui se caractérisent par une très grande élasticité.

Exemples : Silicones, caoutchouc naturel. Ils sont obtenus par synthèse chimique, comme les plastiques, et possèdent des propriétés comparables à celles du caoutchouc naturel, le néoprène (1930) fut le premier caoutchouc de synthèse.

Applications : pneumatiques, courroies, tapis, tuyaux, amortisseurs, joints d'étanchéité, revêtements divers, pièces mécaniques, chaussures.

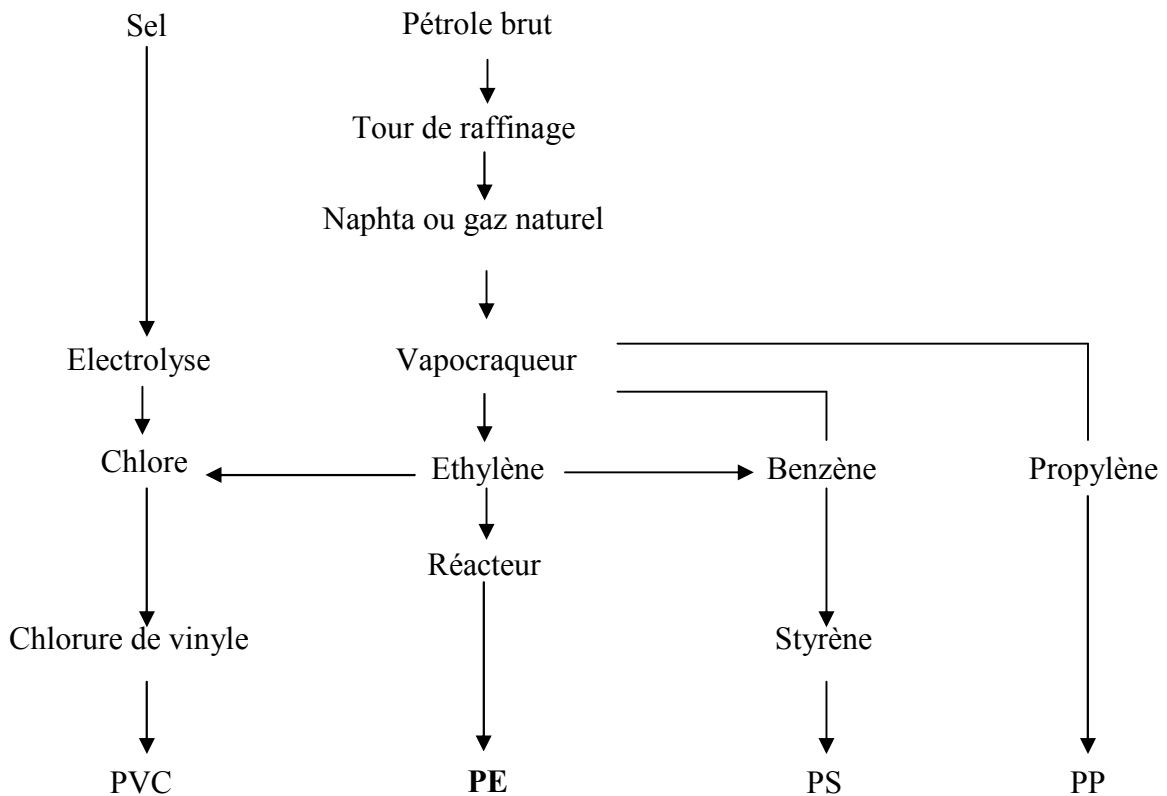
### **1 .2.5.6. Propriétés principales**

La propriété la plus remarquable est l'élasticité ou la capacité à s'allonger sans se rompre (A% très élevé, jusqu'à 1000 %). A l'opposé le module d'élasticité longitudinal E reste très petit ( $< 10\text{ N/mm}^2$  : près de 200 000 pour les aciers) traduisant une faible rigidité [8].

### **1 .2.6. Fabrication et transformation des polymères**

Actuellement les matières plastiques sont essentiellement produites à partir de la pétrochimie, le cycle suivant est le plus souvent déployé figure I.2.





**Figure I.2 :** Grandes étapes de la fabrication des plastiques [6].

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 [6]. Le passage du monomère au polymère (combinaisons de monomères) se fait de trois façons :

- ✓ polymérisation
- ✓ polycondensation
- ✓ polyaddition

### 1.2.7. Structures moléculaires

D'une façon générale, les propriétés physiques d'une matière première sont données par l'intensité et l'ordonnement des groupements moléculaires (forces de liaison). Aussi, le matériau sera d'autant plus résistant que les chaînes seront longues et les points de raccordements nombreux. Les atomes extérieurs par contre, définissent les propriétés chimiques du matériau, Par conséquent :

Les chaînes peuvent être linéaires et denses, conférant au produit une certaine rigidité ou ramifiée, moins dense et souple.

Les réseaux tridimensionnels sont en quelque sorte des chaînes réticulées par pontage donnant une meilleure tenue de la structure en température.

Il existe deux classes de polymères : les polymères amorphes et cristallins qui donnent également des caractéristiques différentes voir Tableau I.1.

polymère	Caractéristiques	molécule	Classe
PS –SAN ABS PMM PC PPO - PSU PPS PVC (état intermédiaire)	-Faible retrait, stabilité dimensionnelle, tenue au fluage et au choc -Résistance mécanique dépendante de la température -Difficile à étirer (peu de fibre ou de film) -Plage de ramollissement, grande fluidité -Cycle rapide	Inorganisées : chaînes très ramifiées, désordonnées ou pelotes	Amorphe
PEHD PP – PET PBT – PA POM - PFE	-Tenue chimique (en particulier aux hydrocarbures et solvants) -Résistance à la fatigue dynamique -Bonne propriétés d'écoulement (possibilité de fibre ou de film) -Point de fusion franc -Faible coefficient de friction -Moindre déformation sous température	Organisées : alignées, ordonnées, symétriques	Cristalline

**Tableau I.1** : Caractéristiques des polymères selon l'organisation de la molécule [4].

### I.3. Le Polyéthylène Haute Densité

#### I.3.1. Introduction :

Les tuyaux plastiques ont été utilisés pour la première fois par les Allemands, au milieu des années 1930, dans des réseaux sanitaires d'évacuation. Leur emploi est maintenant très diversifié et largement répandu dans les pays industrialisés. Comme les plastiques diffèrent sensiblement les uns des autres, le concepteur et l'utilisateur devraient, avant d'arrêter leur choix, connaître les avantages et les limites de chacun. Une large gamme de plastiques peut être moulés ou extrudés pour réaliser des tuyaux et des raccords de tuyauterie.

Les tuyaux en plastique et ceux en métal ont de multiples propriétés en commun, mais l'étendue de ces propriétés diffère. Ainsi, beaucoup de principes et de méthodes de conception et de mise en œuvre valables pour d'autres matériaux de tuyauterie ne sont pas applicables aux tuyaux plastiques [9].

Les polyéthylènes (PE) possèdent l'une des structures chimiques les plus simples de tous les polymères. Ce sont des matériaux thermoplastiques semi cristallins qui représentent un enchaînement de groupe (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) [10]. Ils sont obtenus par polymérisation d'éthylène gazeux. Ce dernier est polymérisé en présence d'un comonomère (butène, pentène, hexène, octène...etc.). Divers procédés sont utilisables pour cette polymérisation, au nombre desquelles nous citerons :

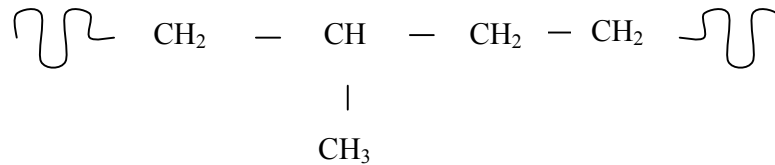
La déshydratation de l'alcool éthylique sur l'alumine, l'hydrogénation de l'acétylène et le cracking des hydrocarbures aliphatiques se trouvant dans le naphta (pétrole brut) et les gaz naturels, cette dernière s'effectue à haute température, vers 800°C, l'éthylène doit être soigneusement purifié, pour le débarrasser de diverses impuretés gazeuses comme :

CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, S...qui pourraient jouer le rôle d'inhibiteurs de polymérisation, en rompant les chaînes de polymère, au fur et à mesure de leur formation [11, 12].

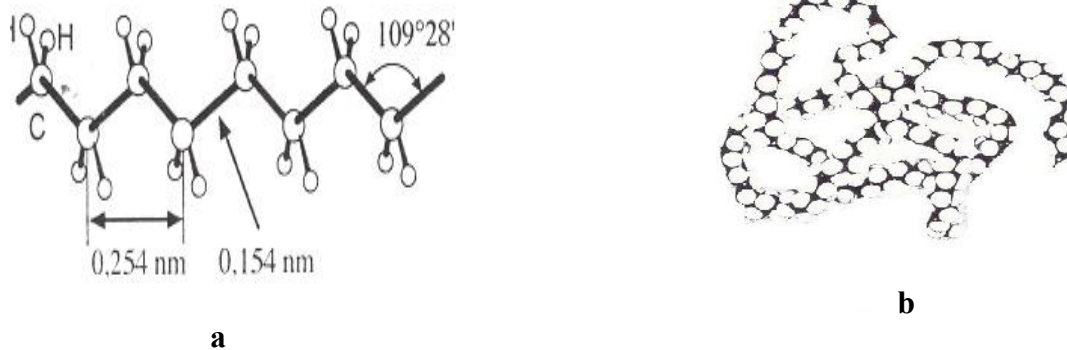
D'après la norme ASTM D-1248, les polyéthylènes sont classés comme suit : les PE qui ont les densités comprises entre 0.910 g cm<sup>-1</sup> et 0.925 g cm<sup>-1</sup> sont de type I ; polyéthylène à basse densité (LDPE). La rangée de 0.926 à 0.940 est le type II, polyéthylène moyenne densité (MDPE). Les rangées de 0.941 à 0.959 sont classifiées sous le type III et +0.960 comme type IV, sont appelées polyéthylène haute densité (HDPE) [12].

Cette classification est devenue fondamentale dans l'industrie des tubes. Dans ce thème, nous sommes intéressés par les polyéthylènes de haute densité. Ces polyéthylènes (PEHD) sont des polymères non ou très peu branchés, courts ou longs, fabriqués surtout à basse

moyenne pressions par amorçage ionique. Ils sont représentés par la formule chimique suivante [13].



La figure I.3 .a, b : représente le modèle d'un segment macromoléculaire de polyéthylène de haute densité; la chaîne est dans la réalité environ dix fois plus longue. Les atomes d'hydrogène (petits cercles) sont liés latéralement aux atomes de carbone (grands cercles), ce qui confère une allure en zigzag à la macromolécule [14].












**Figure I.3 :** Structure macromoléculaire du polyéthylène linéaire (PE-HD) [14] a) Schéma de la structure d'une chaîne et disposition spatiale des atomes, b) modèle d'un segment macromoléculaire.

En l'absence de contraintes, le polyéthylène haut densité peut supporter une température de 110 à 120°C, stérilisation par exemple, cette température décroît sous charge et augmente avec la réticulation. Le passage de la température de transition vitreuse est d'autant moins sensible que le polyéthylène est plus cristallin.

La fusion des polyéthylènes est étalée car la température de fusion augmente avec la masse volumique, les PE brûlent avec une flamme bleutée et ils « gouttent ». La sensibilité dimensionnelle est indépendante de la reprise d'humidité très faible <0.2% [15].

### I.3.2. Principales Propriétés du PEHD

Le tableau I. 2 représente les principales propriétés du PEHD.

	<b>Résistance chimique</b>	<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.</p> <p>Insoluble dans la totalité des solvants organiques et inorganiques à 20°C, il est le mieux adapté pour la résistance au H<sub>2</sub>S</p>
	<b>Solidité aux chocs</b>	<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>
	<b>Absence de toxicité</b>	<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>
	<b>Faible conductivité thermique</b>	<p>Toutes les matières synthétiques sont mauvaises conductrices de chaleur et donc bonnes isolantes.</p> <p>Conductivité du PEHD : 0,37 Kcal/mh°C = 0,43W/mK.</p>
	<b>Condensation</b>	<p>Grâce à leur faible conductibilité thermique, les conduites en PEHD condensent moins que celles en acier ou en fonte.</p>
	<b>Matériau recyclable</b>	<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>
	<b>Surfaces lisses</b>	<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>
	<b>Résistance à l'abrasion</b>	<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>
	<b>Isolant électrique</b>	<p>Le PEHD est une matière non-conductrice d'électricité. Sa valeur ohmique est de 10<sup>15</sup> W/cm</p>









	<b>Résistance aux U.V.</b>	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.
	<b>Bonne élasticité</b>	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.
	<b>Dilatation</b>	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.
	<b>Résistance au gel</b>	Les siphons, gouttières et autres éléments en PEHD, pris dans la glace, se prêtent à la déformation et retrouvent sans dommage leur forme initiale au dégel. Le polyéthylène supporte sans dommage des températures atteignant - 40 °C
	<b>Eaux usées radioactives</b>	Les conduites en PEHD peuvent convenir à des effluents légèrement radioactifs (à étudier en fonctions de données précises).
	<b>Adapte aux ambiances marines</b>	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.
	<b>Tenue à la température</b>	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.
	<b>Encastrer dans le béton</b>	L'emploi du PEHD est permis, pour la mise en oeuvre directement dans le béton. Cette technique implique l'utilisation d'assemblages noyés, effectués obligatoirement par polyfusion Bout à Bout ou manchon électrosoudable, (même les assemblages collés du PVC ne sont pas autorisés encastrés). La dilatation du matériau est alors absorbée par lui-même

Tableau I. 2 : principales propriétés du PEHD [16].

### I.3.3.. Types de polyéthylène

Suivant les procédés de polymérisation d'éthylène, on obtient deux types distincts de polyéthylène:

- ✓ Les procédés à haute pression : fournissant le polyéthylène à basse densité (PEBD)
- ✓ Les procédés à basse pression : fournissant un polymère légèrement plus dense, le polyéthylène à haute densité (PEHD).

Les propriétés les plus importantes de ces types sont rassemblées dans le Tableau I.3.

Propriétés	PEBD	PEHD
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	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) (MPa m <sup>1/2</sup> )	1-2	2-5
Température de transition vitreuse T <sub>g</sub> (°K)	270	300
Température de ramollissement T <sub>s</sub> (°K)	355	390
Chaleur massique (J Kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	2250	2100
Conductivité thermique (W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	0.35	0.52
Coefficient de dilatation thermique (M K <sup>-1</sup> )	160-190	150-300

**Tableau I.3 :** Propriétés mécaniques et thermiques des polyéthylènes [12].

Les propriétés des polyéthylènes dépendent des paramètres structuraux comme la cristallinité, la masse volumique et la distribution des masses molaires, de la conception de la pièce et des conditions d'utilisation comme la durée des charges appliquées, la nature des contraintes de sollicitation et la température. L'introduction de branchements courts dans la chaîne carbonée, favorisant l'encombrement stérique, abaisse la masse volumique du HDPE et sa cristallinité.

### I.3.4. Mise en œuvre du 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.3 sont des équipements de mise en œuvre les plus utilisés et au travers desquelles, la plus grande quantité de matières thermoplastiques est mise en 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 [10].

De manière à améliorer les propriétés physiques (mécaniques, thermiques...), les propriétés chimiques et la mise en œuvre, on introduit des additifs dans les polymères

#### **I.3.5. 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 [17].

#### **I.3.6. 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.

#### **I.3.7. 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).



**I.3.8. Les stabilisateurs :**

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 % [17].

**I.3.9. 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

**I.3.10. 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.

**I.3.11. Les retardateurs de flamme :**

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.

**I.3.12. Les agents antistatiques :**

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

**I.3.13. L'extrusion**

L'extrusion est une technique de fabrication continue (figure I.4) 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'extrudât. Le produit extrudé est refroidi puis coupé en longueur.

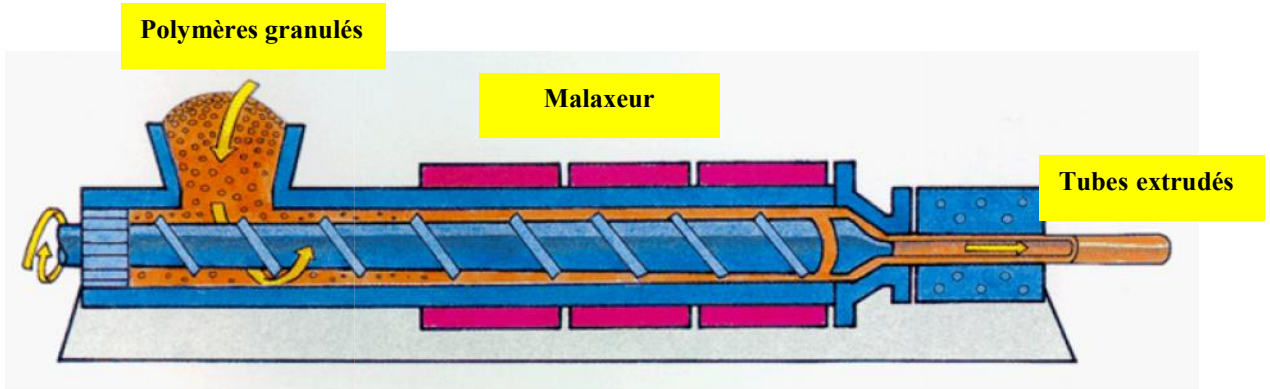


Figure I.4 : Représentation d'une machine d'extrusion des tubes [18].

#### I.3.14. Le calandrage :

Une autre technique pour la fabrication (figure I.5) de feuilles est le calandrage. Ici, la matière préchauffée passe entre plusieurs calandres, c'est-à-dire de grands rouleaux métalliques qui forcent la masse plastique à prendre la forme d'une feuille de l'épaisseur voulue. Cette technique est proche du laminage de la tôle. Les feuilles peuvent recevoir en même temps un relief, quand la dernière calandre est gravée.

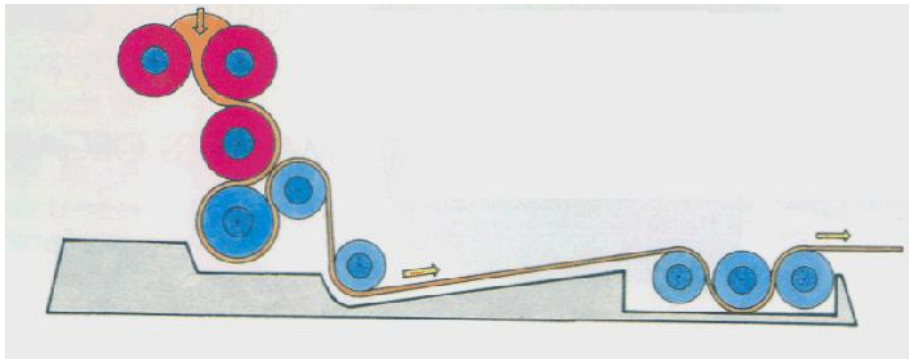


Figure I.5 : procédé de calandrage.

#### I.3.15. L'injection :

L'injection est une technique de production (figure I.6) de pièces détachées en plastique. Comme pour l'extrusion, la matière plastique est fondue et homogénéisée dans un cylindre chauffé. La vis est de plus utilisée comme piston pour injecter la masse fondue dans un moule fermé. Après refroidissement, ce moule est ouvert et la pièce plastique en est ôtée [19] :

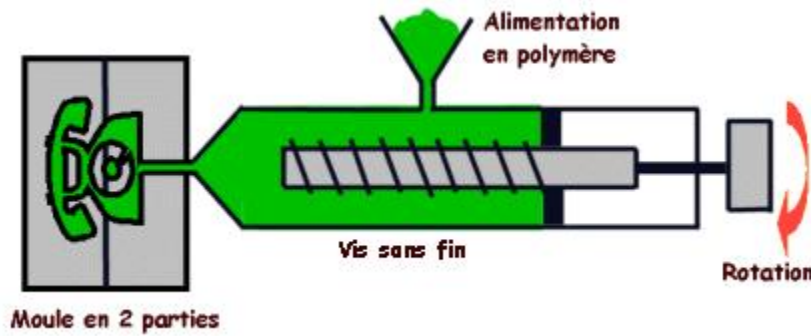


Figure I.6 : presse de l'injection [19].

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.

La température d'extrusion de 200° (entrée) à 240°C (filière) [20].

### I.3.16. 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 [21].

### I.3.17. Marquages normalisés:

Un bon tube porte les indications suivantes :

- le nom de l'usine, la marque ou un signe permettant d'identifier le fabricant.
- les dimensions nominales :  $\varnothing$  ext. épaisseur de la paroi et pression (figure I.7).
- la matière plastique et l'application par exemple : PE80 - eau potable.
- l'année et la semaine de fabrication.

La désignation est constituée par une suite d'informations [27].

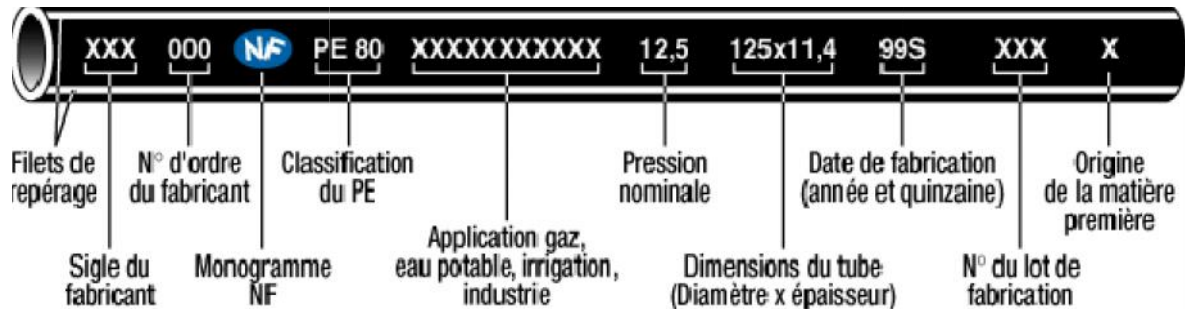


Figure 1.7 : différents informations pour la désignation d'un tube [22].

#### I.4. Conclusion.

Le polyéthylène est un produit remarquable, utilisé avec succès dans le couple de frottement des implants articulaires, grâce à d'excellentes propriétés mécaniques.

Malheureusement, ce produit peut être altéré au cours de sa préparation, en particulier lorsqu'il est stérilisé par irradiation. Les standards internationaux ne concernent que le produit brut et ne protègent donc pas de l'utilisation d'un produit déficient.

Dans l'organisme, le polyéthylène risque de subir une oxydation. De toute façon, il finit par s'user malgré l'utilisation de couples de frottement performants.

Les différents paramètres de l'usure ne sont pas tous contrôlés. La réaction de l'organisme aux produits d'usure est très complexe, susceptible de grandes variations d'un individu à l'autre, d'un produit à l'autre, voire d'une hanche à l'autre chez un même individu. De nombreuses recherches sont en cours dans le but d'élucider les mécanismes du descellement d'origine biologique, et pour finalement le contrôler.

# Chapitre II

## Vieillissement des polymères

### II.1. Introduction

Le vieillissement d'un matériau peut être défini comme un processus qui modifie les propriétés physico-chimiques de celui-ci et, pour ce qui concerne la prévention des risques professionnels, le rend finalement dangereux lors de l'utilisation.

Le vieillissement de produits est un phénomène très complexe résultant d'une dégradation photochimique, thermique, chimique ou mécanique du matériau ou, le plus souvent, d'une combinaison de celles-ci. Un vieillissement prématuré présente un risque accru pour les utilisateurs de produits dont la qualité principale est la résistance mécanique et/ou le comportement viscoélastique. Parmi les facteurs de vieillissement, les effets d'exposition aux radiations ultraviolettes ont notamment été étudiés [22].

Les tests de vieillissement des matériaux peuvent être réalisés, soit à l'exposition directe au soleil, soit en conditions d'exposition artificielle ou naturel [23].

### II.2. Types de vieillissement

#### II.2. 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 parfois par un changement 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.

Les essais de vieillissement en lumière naturelle sont par définition très longs et difficilement comparables car les conditions d'essais ne peuvent pas être contrôlées. Par conséquent, des méthodes et des équipements de tests en condition d'exposition artificielle ont été développés.

De même, des tests de vieillissement naturel par le soleil, mais en condition accélérée, ont également été mis en place. Ces essais, dénommés EMMA et EMMAQUA, utilisent un ensemble de miroirs (10, 20 voire 50) pour concentrer la lumière solaire sur l'échantillon. Néanmoins, la corrélation entre le vieillissement naturel et ce test est délicate à établir [23].

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 [24].

### II.2.2. Vieillessement artificiel

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

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

La présence de ces adjuvants peut avoir un effet favorable (lubrifiant vis-à-vis des moisissures, verre alcalin dans les polyesters, colorants ioniques dans la fissuration du polyéthylène ou défavorable au vieillissement plastifiants dans le PVC) [25].

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

- ✓ la lampe à arc au xénon,
- ✓ la lampe ultraviolette fluorescente,
- ✓ la lampe à arc au carbone,
- ✓ la lampe à halogénure de métal.

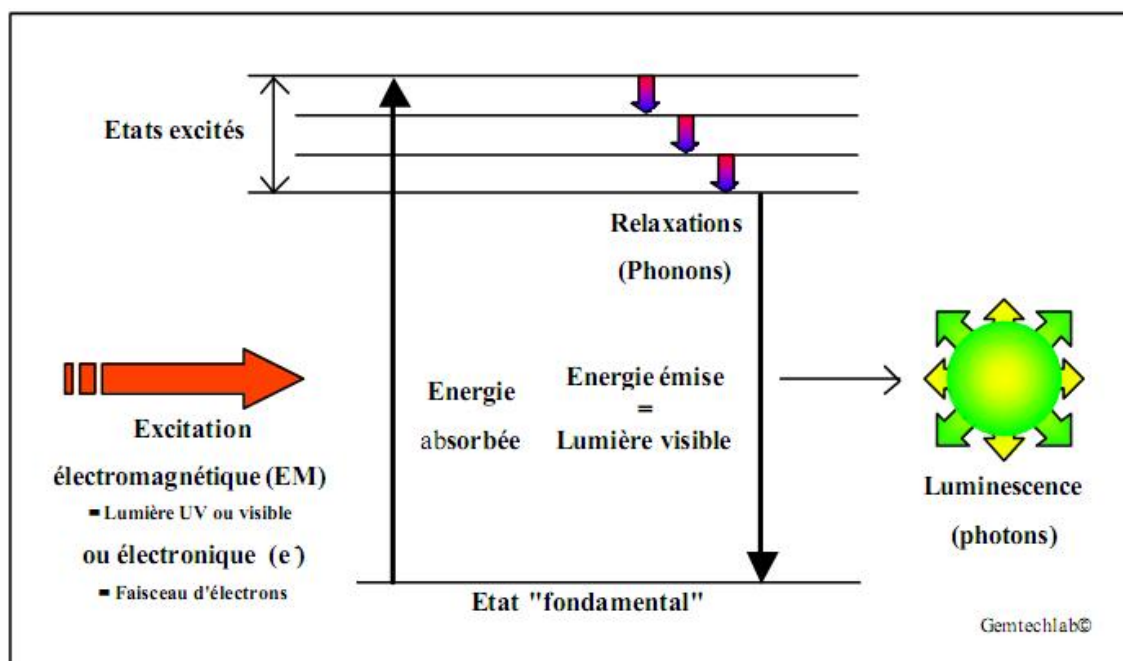
Parmi les tests les répandus, on trouve la lampe UV.

### II. 3. Lampe UV

Ce type de lampe, utilisé dans les tests de solidité des teintures à la lumière artificielle (ISO105-B02) présente une réponse spectrale proche du rayonnement solaire dans les domaines de l'ultraviolet et du visible. L'utilisation de ce type de lampe, mimant les conditions réelles d'exposition, est donc favorable à la réalisation de vieillissements artificiels accélérés [26].

Le principe du phénomène de luminescence en général est présenté sur la figure II.1 La fluorescence est une photoluminescence dans le visible excitée par un rayonnement

ultraviolet ou visible. La phosphorescence est une luminescence qui se poursuit après extinction de l'excitatrice [27].



**Figure II.1** : Principe général du phénomène de luminescence.

L'énergie apportée par l'excitation permet à un électron d'accéder à un niveau d'énergie supérieur. En revenant à son état initial, il restitue cette énergie sous forme non radiative (vibrations = phonons) ou sous forme de lumière (luminescence = photons) [27].

La fluorescence et phosphorescence des échantillons sont observées sous lampe ultraviolet avec UV courts ( $\lambda=254\text{nm}$ ) et longs ( $\lambda=365\text{nm}$ ). L'intensité, la couleur, la distribution et la durée de ces deux propriétés sont estimées à l'œil, et dépendent fortement de l'observateur, des conditions d'observations et même de la lampe utilisée :

Les filtres vieillissent rapidement et différemment selon les marques. Ces informations de fluorescence et phosphorescence sont données à titre indicatif [28].

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,



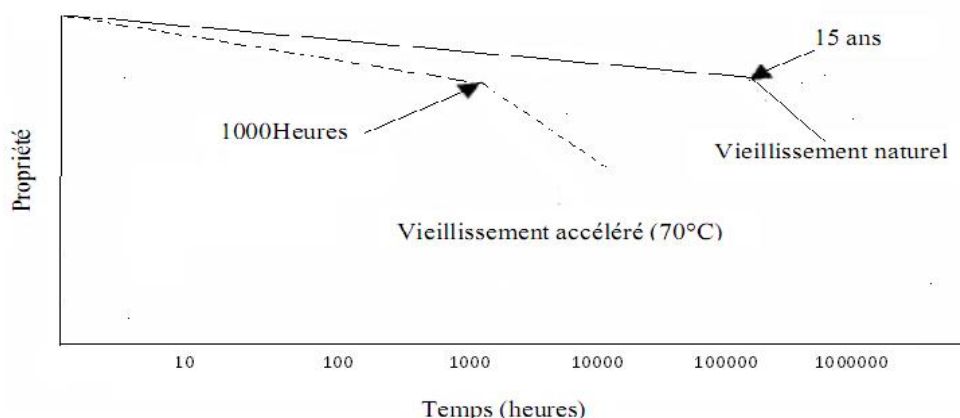
- SAE J 1885.

Les conditions appliquées pour ces tests sont décrites dans le tableau II.1 [29].

	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 [3].

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 [30].



**Figure II.2** : Courbe de vieillissement « échelle semi -logarithmique » [31].

En conséquence, une étude réaliste du vieillissement ne peut se concevoir qu'en utilisant des essais accélérés. C'est de ce point de vue que le vieillissement accéléré devient très délicat à maîtriser dans le cas des tubes polymères à usage domestique [32] en forçant les quantités de rayonnement ultraviolet (UV) reçues (pour rendre compte du rayonnement solaire).

Le choix d'un facteur d'accélération impropre peut provoquer et accélérer un phénomène différent de celui rencontré en conditions d'expositions naturelles.

Dans le cas de la photo-oxydation du PVC [33], la réaction s'analyse comme la somme de trois processus en compétition :

- ✓ formation de chaînes polyéniques par photolyse : pas d'oxygène nécessaire;
- ✓ photo-oxydation des séquences polyéniques;
- ✓ les atomes de chlore libérés en 1 réagissent sur les chaînes voisines pour générer des polyènes; par réaction radicalaire, l'oxygène oxyde les polyènes.

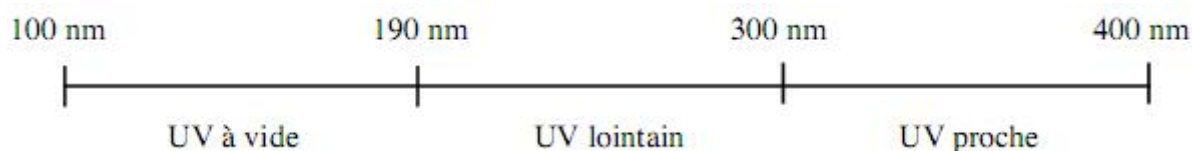
Ces trois processus peuvent être accélérés séparément, et donner bien entendu des résultats différents. Ainsi, suivant le choix du type d'accélération, (la longueur d'onde du rayonnement dans le cas d'un vieillissement UV), le vieillissement obtenu ne sera plus représentatif de conditions naturelles en termes de mécanisme de dégradation.

#### II. 4. Classification du rayonnement ultraviolet

Dans le spectre électromagnétique, le rayonnement ultraviolet se situe entre les rayons X mous et le rayonnement visible, ses propriétés physiologiques sont assez hétérogènes.

En fonction des propriétés physiques et des modes de production, ou en fonction de la propriété biologique, il existe plusieurs classifications des rayonnements UV.

UV à vide, lointains et proches, classification physique figure (II.3).



**Figure II.3 :** L'UV à vide, absorbé par l'air présente peu d'effets biologiques, sauf pour les sources intenses [34].

#### II. 5. Sources artificielles de rayonnements ultraviolets

Toute substance portée à plus de 2500 °K est émettrice de rayonnements ultraviolets.

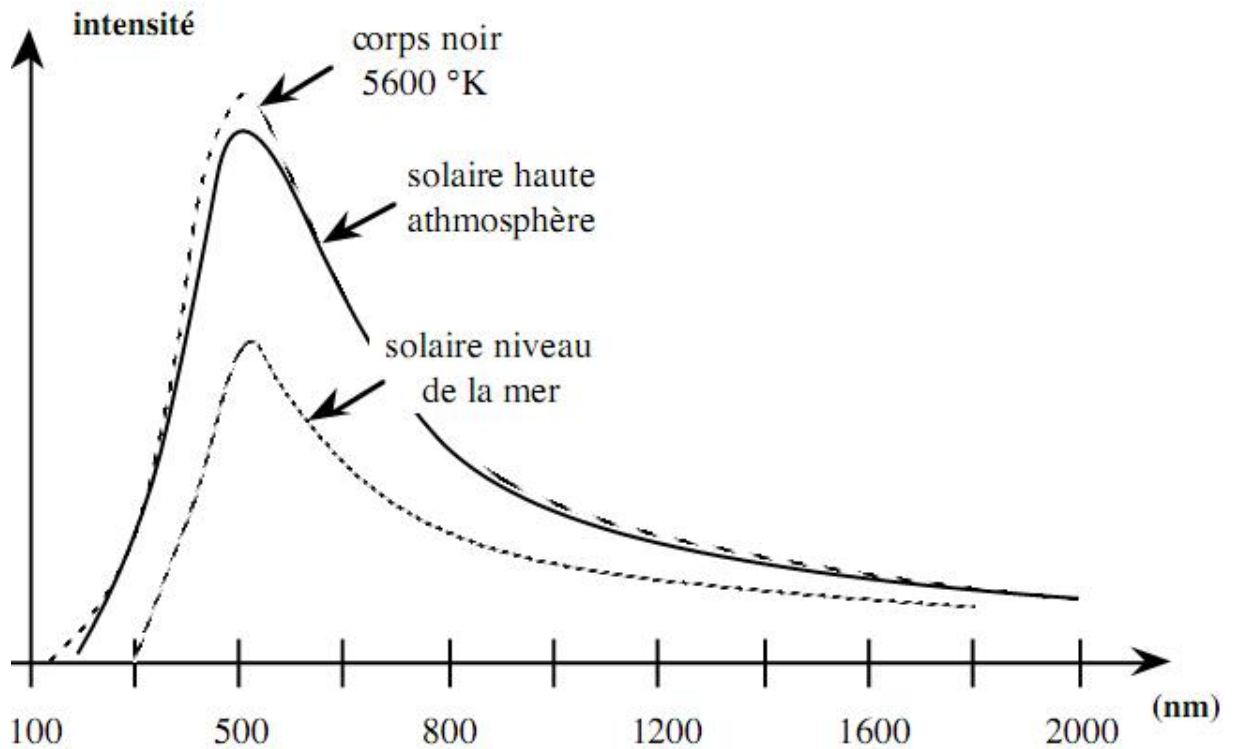
Cette température est atteinte par des décharges électriques dans un gaz, par incandescence, ou par fluorescence.

Les lampes à vapeur de mercure basse pression ( $P_{Hg} = 1 \text{ Pa}$ ) émettent essentiellement vers les longueurs d'ondes de 250 nm, ce sont des lampes germicides (spectre de raies).

La soudure à l'arc émet des UV, parfois responsables de pathologies professionnelles (coup d'arc).

### II. 5. 1. La source naturelle (le soleil)

Le soleil est la principale source de rayons UV figure II.4. La répartition spectrale au sol dépend de la latitude, de l'altitude, de la saison, du moment de la journée et de l'état atmosphérique (hydratation, concentration d'ozone).



**Figure II.4 :** Hors de l'atmosphère, le rayonnement solaire est équivalent à celui d'un corps noir dont la température absolue est d'environ 5600 °K [34].

## II.6. Le vieillissement des matériaux polymères

Il existe différents mécanismes de vieillissement qui peuvent être classés en 2 familles :

### II.6.1. VIEILLISSEMENT CHIMIQUE

Le vieillissement chimique regroupe plusieurs phénomènes qui peuvent parfois être complémentaires entre eux, ce qui complique considérablement l'analyse. Ils se traduisent principalement par des phénomènes d'hydrolyse, d'oxydation, de lessivage ou de diffusion et peuvent conduire à une altération du squelette macromoléculaire suivant trois mécanismes distincts : Les coupures du squelette peuvent induire une baisse de la masse molaire du polymère, ce qui entraîne une chute des propriétés mécaniques :

- ✓ Une ou des réactions de réticulation peuvent se produire, notamment sur les

polymères qui possèdent des doubles liaisons dans la chaîne ou des groupements réactifs n'ayant pas encore réagis auparavant.

- ✓ Une ou des réactions sur les groupements latéraux peuvent intervenir par substitution d'un groupe sur un autre, par élimination des groupes au profit d'une double liaison ou d'une cyclisation.

Ils sont généralement classifiés suivant la cause externe qui les provoque un vieillissement thermochimique, photochimique, biologique [35].

## II.6.2. Vieillessement physique

Le vieillissement physique s'oppose au vieillissement chimique dans la mesure où aucune modification chimique des macromolécules n'intervient. Ce vieillissement se caractérise en général par des pertes ou des gains de masse, principalement dues à l'absorption ou à la disparition (évaporation et/ou dissolution dans le milieu liquide en contact) de petites molécules, et pouvant se traduire par des assouplissements ou des rigidifiassions des matériaux [36].

### II.6. 2.1. Vieillessement physique interne

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

Ce vieillissement est généralement constaté lors de la mise en oeuvre même des matériaux, ou lors de chocs thermiques. Ainsi, lors d'un refroidissement brutal du polymère d'un état fluide vers un état solide, les polymères se trouvent alors figés au sein d'une microstructure thermodynamiquement instable, et qui va évoluer lentement vers un état plus stable [37].

Il est possible de faire disparaître ces vieillissements par l'intermédiaire d'un recuit au-dessus de la température de transition vitreuse du matériau. Ce phénomène est assez facilement identifiable DSC, où l'on observe un pic endothermique au niveau de  $T_g$  en premier passage, pic qui disparaît lors d'un second passage. Ce phénomène est illustré sur la figure (II.5).

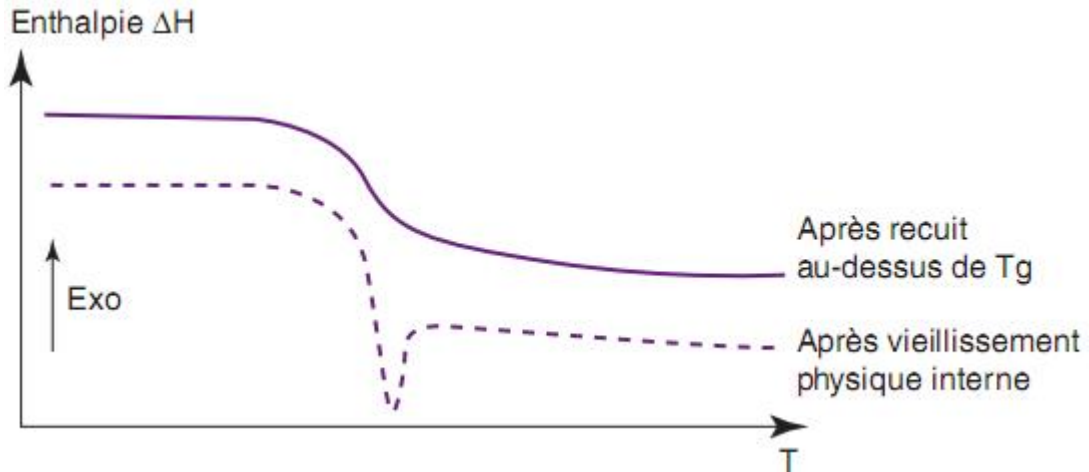


Figure II.5 : illustration par DSC du phénomène de relaxation interne [36].

II.6. 2.2. Vieillessement physique externe

Contrairement au vieillissement physique interne, le vieillissement physique externe s’accompagne de transferts de masse entre le matériau et le milieu extérieur [38], Ce type de vieillissement est schématisé sur la figure(II.6).

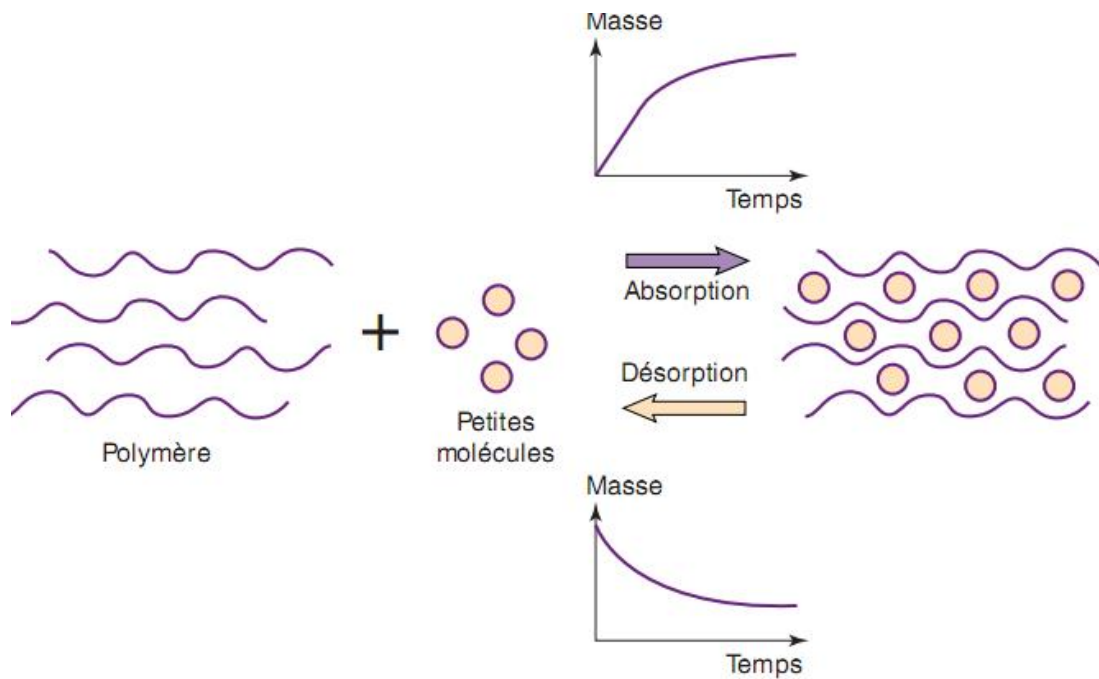


Fig. II.6 : Représentation schématique du phénomène de vieillissement physique externe [36].

Les phénomènes d’absorption sont généralement associés à des reprises de solvants des matériaux. Les phénomènes de désorption sont par contre attribués à des pertes de solvants

absorbés, mais également à des pertes de stabilisants ou de plastifiants, La perte de ces composés est parfois accentuée en fonction de la nature du milieu environnant.

A titre d'exemple. Dans le cas des PVC, les plastifiants sont partiellement solubles dans l'eau et peuvent être extraits en surface lorsque le matériau est immergé ,le matériau perd alors sa souplesse [39].

De même, si le PEHD présente des propriétés d'absorption désorption réversibles pour certains composés hydrocarbonés, ces mêmes solvants peuvent conduire à une extraction des agents anti-oxydants du polymère: le matériau perd alors sa résistance à l'oxydation [40].

## II.7. Travaux antérieurs sur le vieillissement des polymères

Les propriétés physico-chimiques et mécaniques des polymères 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 [22].

Le vieillissement thermique consiste à porter les polymères à haute température (260 °C) et à suivre l'évolution de leurs propriétés.

Le vieillissement thermique a été étudié en milieu inerte et sous un flux d'oxygène par DSC, en observant l'évolution des propriétés thermiques et en milieu oxygéné par rhéologie, en examinant les variations de modules viscoélastiques reliés aux masses molaires [41,42].

Deuxièmement, les vieillissements thermique et photochimique des thermoplastiques étudiés en présence d'oxygène ont révélé une dégradation suivant un mécanisme d'oxydation qui s'opère majoritairement par coupures de chaînes .Les déchets à recycler présentent un faible niveau de dégradation [43].

Une autre étude sur Le vieillissement thermique du PEG a été mise en évidence sous l'effet de la température et en présence d'oxygène [43]. En effet, le PEG peut subir une attaque oxydative radicalaire sous l'effet de la température (80°C par exemple) et de l'oxygène. Les méthodes spectroscopiques utilisées (IR, RMN-H1et RMN-C13) ont permis de mettre en évidence la formation de produits carbonylés. Il s'agit principalement des formiates et des esters macromoléculaires [43]. Des analyses par SEC ont montré que la dégradation du polymère entraîne une diminution des masses molaires moyennes et par

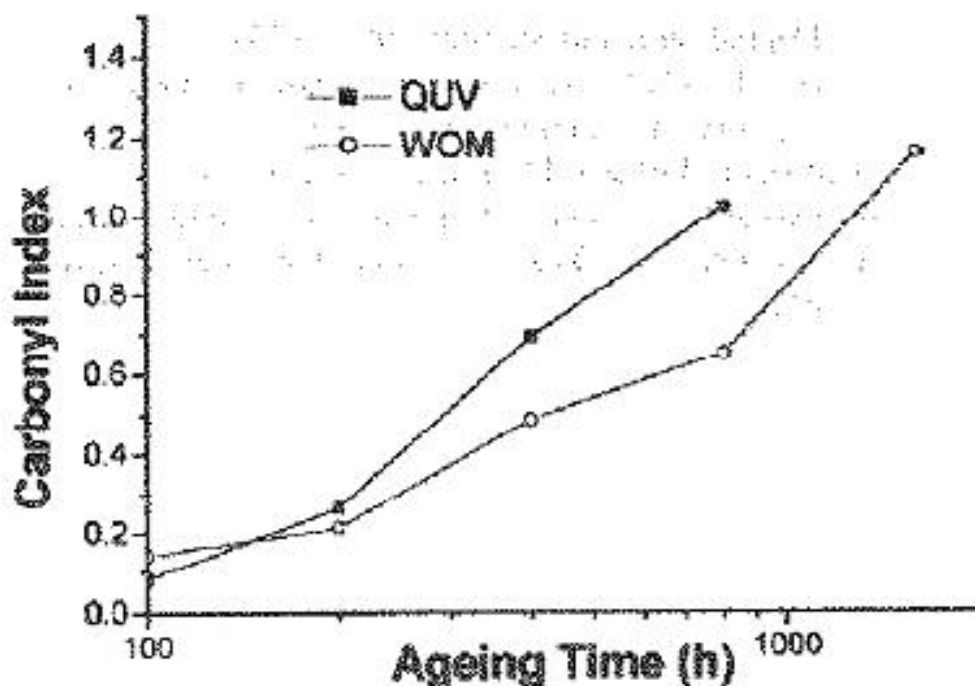
conséquent de nombreuses coupures des chaînes macromoléculaires. En revanche, aucune dégradation thermique sous vide du PEG n'a été observée [44].

L'étude du vieillissement thermique d'une poudre de PEO à 60°C a également été réalisée par [45]. Ces résultats montrent l'oxydation du polymère après 23 jours de période d'induction. Une importante diminution de la viscosité en solution a été observée, ce qui traduit de nombreuses coupures de chaînes. La formation d'esters et de produits carbonylés a été mise en évidence. Il a également été montré que le vieillissement thermique du PEO change considérablement la morphologie du polymère en passant d'une structure sphérulitique à une structure axialitique. Par conséquent, les propriétés physiques du polymère sont détériorées.

Afin d'étudier l'influence de l'intensité du rayonnement UV sur la vitesse d'oxydation, Gulmine et al. [46] se sont intéressés à la dégradation photochimique de trois types de PE (PEbd linéaire, PEbd et PEhd) à différentes intensités. Par analyse IR, ils ont mis en évidence que l'intensité avait un effet sur le temps d'induction à l'oxydation et sur la vitesse de formation des carbonyles. Ainsi, ils ont observé qu'une augmentation de l'intensité de 0,35W/m<sup>2</sup> à 0,60W/m<sup>2</sup> réduisait le temps d'induction à l'oxydation ( $t_i$ ) d'un facteur 4 et multipliait la vitesse de formation des carbonyles d'un facteur 2 après 800h de vieillissement.

Tavarez et al. [47] ont réalisé le même type d'étude sur des films de PEHD figure(II.7). Ils confirment cette tendance sur les carbonyles mais n'observent pas de variation de ( $t_i$ ) avec l'intensité. Phillipart et al. [48] ont analysé des films de PP photo-oxydés à différentes intensités sous enceinte UV de type SEPAP 12-24. L'analyse IR leur a permis de confirmer l'influence de l'intensité sur la vitesse de formation des carbonyles et d'estimer que cette dernière serait proportionnelle à  $\sqrt{I}$  à l'état stationnaire.

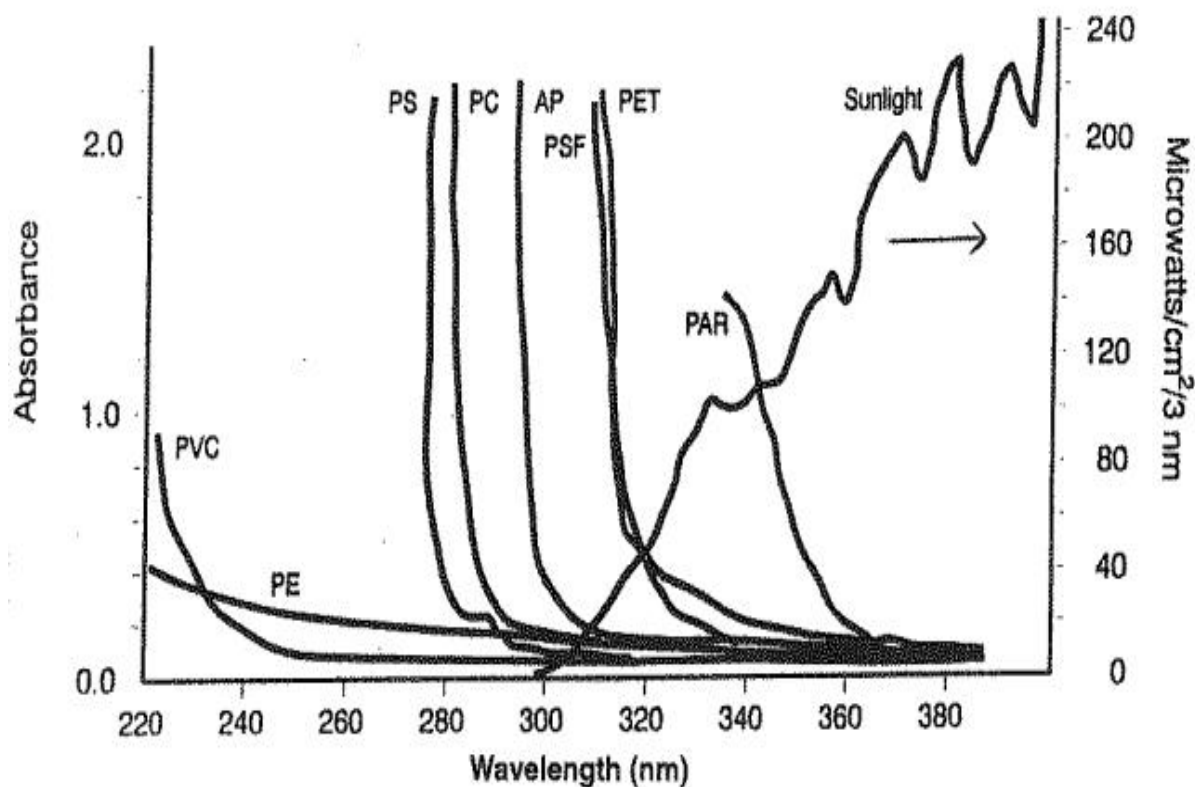
Avec I : l'intensité



**Figure II.7:** Variation de l'indice des carbonyles après vieillissement de films de PEbd en enceinte UV de type WOM ( $0,35\text{W/m}^2$ ) et QUV ( $0,60\text{W/m}^2$ ) dans l'air. [47]

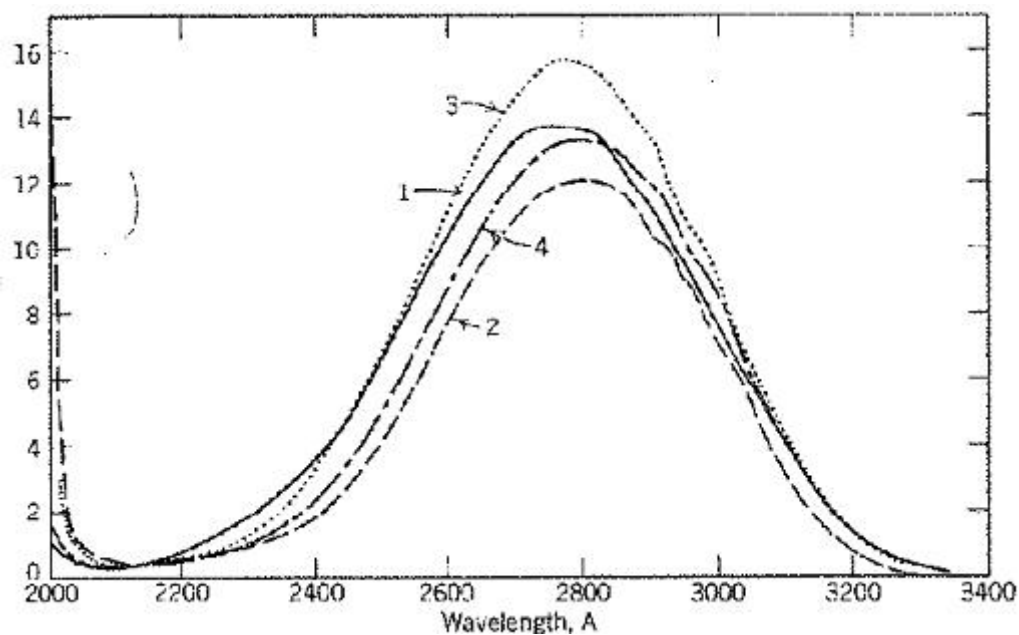
Liu et al. [49] se sont intéressés à l'influence des longueurs d'onde du rayonnement UV sur la cinétique de photo-oxydation. Ces auteurs observent une diminution de 50% de l'allongement à la rupture après 50h sous UVB et 240h sous UVA. De plus, ils précisent, sans toutefois donner de valeurs, que la formation en carbonyles est plus rapide sous UVB que sous UVA. A partir de ces observations, Liu et al. [49] concluent, à durée d'exposition égale, que l'exposition aux UVB conduit à une dégradation plus importante que l'exposition aux UVA.



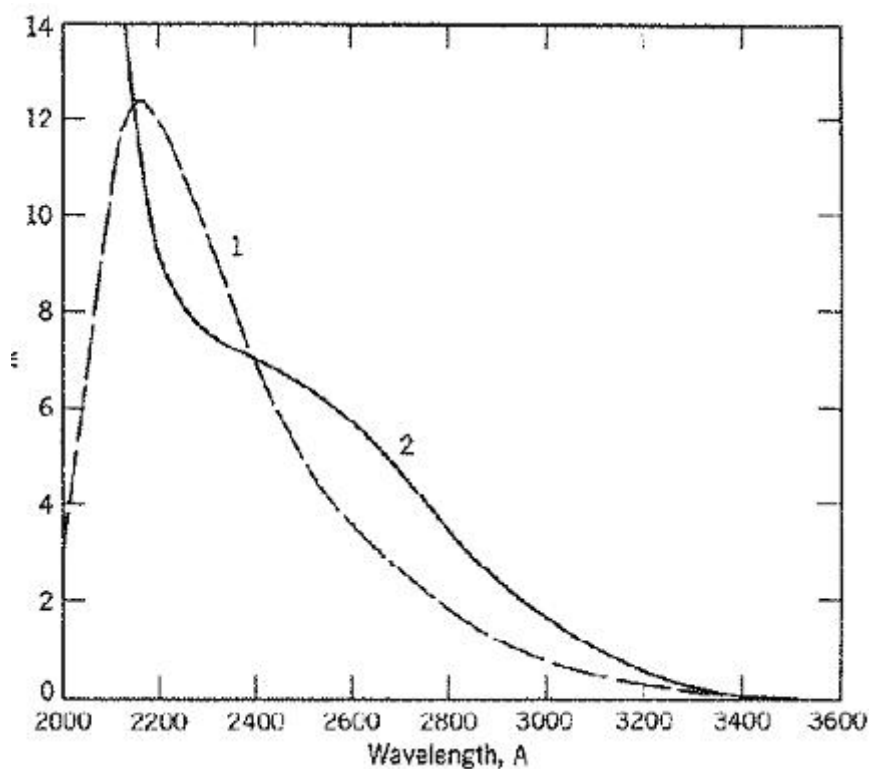


**Figure II.8:** Spectre d'absorption UV de films minces de polymère (de 0,05 mm d'épaisseur) dans le cas d'une exposition au spectre solaire (Juillet – 41° latitude) : AP : polyester aromatique ; PAR : polyarylate ; PC : polycarbonate ; PE : polyéthylène ; PET : polyéthylène téréphthalate ; PS : polystyrène ; PSF : polysulfone ; PVC : polychlorure de vinyle [50].

D'autre part, en s'appuyant sur l'absorption de films minces (de 0,05 mm d'épaisseur) dans le domaine des UV, Searle [50] précise que les polymères aliphatiques tels que le polyéthylène, le polypropylène ou le polychlorure de vinyle ne sont pas capables d'absorber les radiations solaires UV arrivant sur terre : c'est-à-dire saturés dans le domaine 400 – 300 nm (Figure II.8). La principale bande d'absorption de ces polymères se situerait, d'après cet auteur, en dessous de 220 nm. Le vieillissement photochimique de ces polymères résulterait de l'absorption des UV par des impuretés ou des produits de thermo-oxydation formés lors de la phase de polymérisation ou de mise en forme. A titre d'exemple, les Figures (II.9 et II.10) illustrent les spectres d'absorption de produits d'oxydation tels que les cétones et les peroxydes. Les bandes d'absorption des cétones et des peroxydes seraient respectivement comprises entre 330 et 220 nm et en dessous de 340 nm. Elles seraient donc en partie situées dans le domaine des UV.



**Figure II.9:** Spectre d'absorption de (1) l'acétone, (2) diéthyl cétone, (3) méthyl éthyl cétone, et du (4) méthyl n-butyl cétone à 25°C [50].



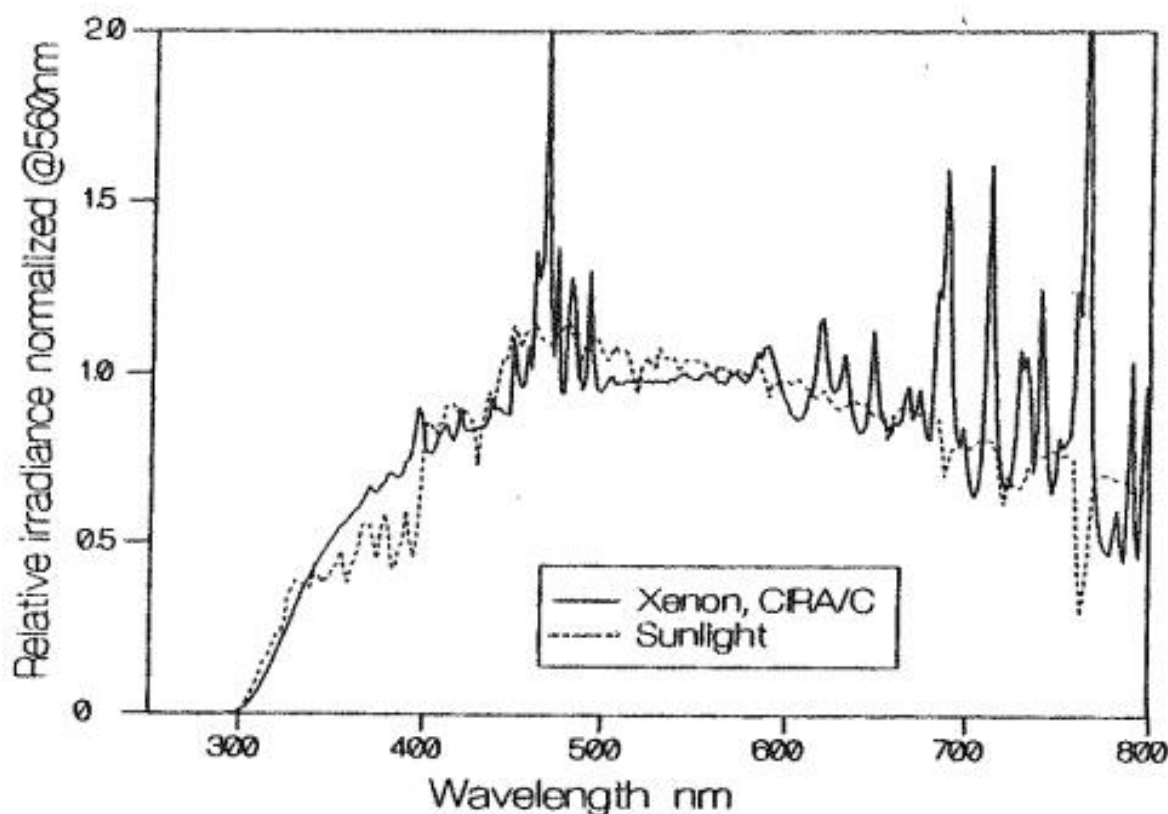
**Figure II.10:** Spectre d'absorption du (1) diméthyl peroxyde et du (2) di-ter-butyl peroxyde à 25°C [50].

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 [51] [52] [49] [53] [54]. Selon Searle [50],

chaque type de lampe à une distribution spectrale unique associant une intensité à chaque longueur d'onde. Les Figures (II.11 à II.113) présentent les propriétés d'émission des différentes sources lumineuses utilisées pour des essais de vieillissement accéléré en laboratoire, en comparaison avec les rayonnements solaires réagissant avec la surface de la terre. D'après cet auteur, seule la lampe à arc xénon reproduit convenablement les rayonnements solaires dans le domaine UV et visible.

De plus, il ajoute que les mécanismes de dégradation seraient fortement dépendants de la longueur d'onde et de l'intensité des rayonnements incidents.

De ce fait, il en conclut qu'une bonne reproduction du spectre solaire par la lampe UV serait indispensable à la reproduction du vieillissement naturel en laboratoire.



**Figure II.11:** Distribution de l'énergie spectrale mesurée auprès d'un arc xénon filtré CIRA/soda et à midi à Miami [50].

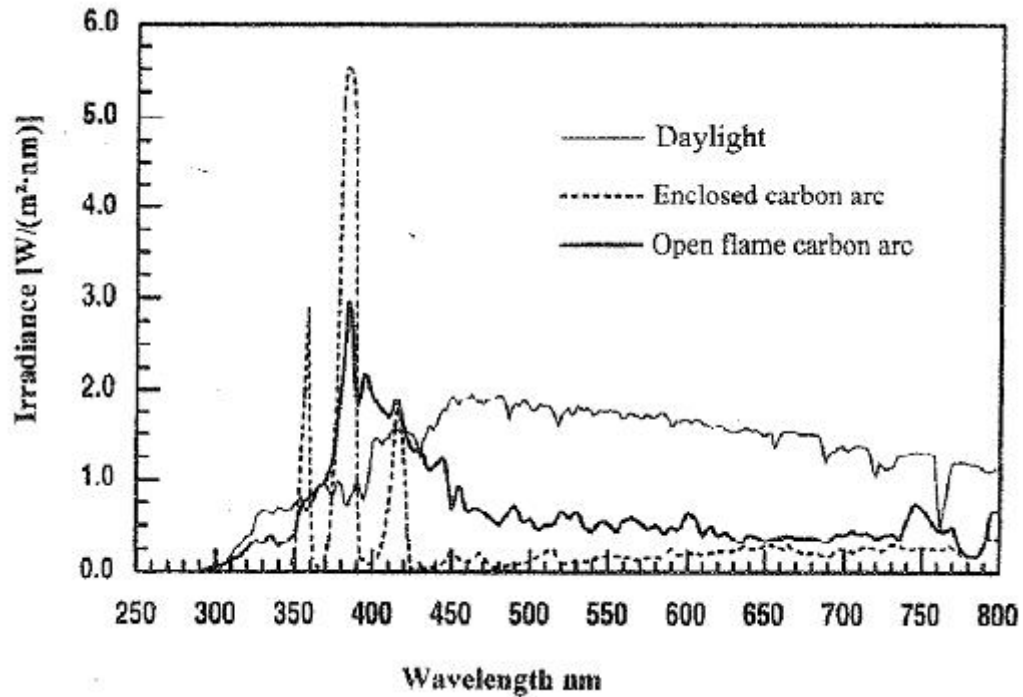


Figure II.12: Distribution de l'énergie spectrale mesurée auprès d'un arc carbone filtré Corex D et à midi à Miami [50].

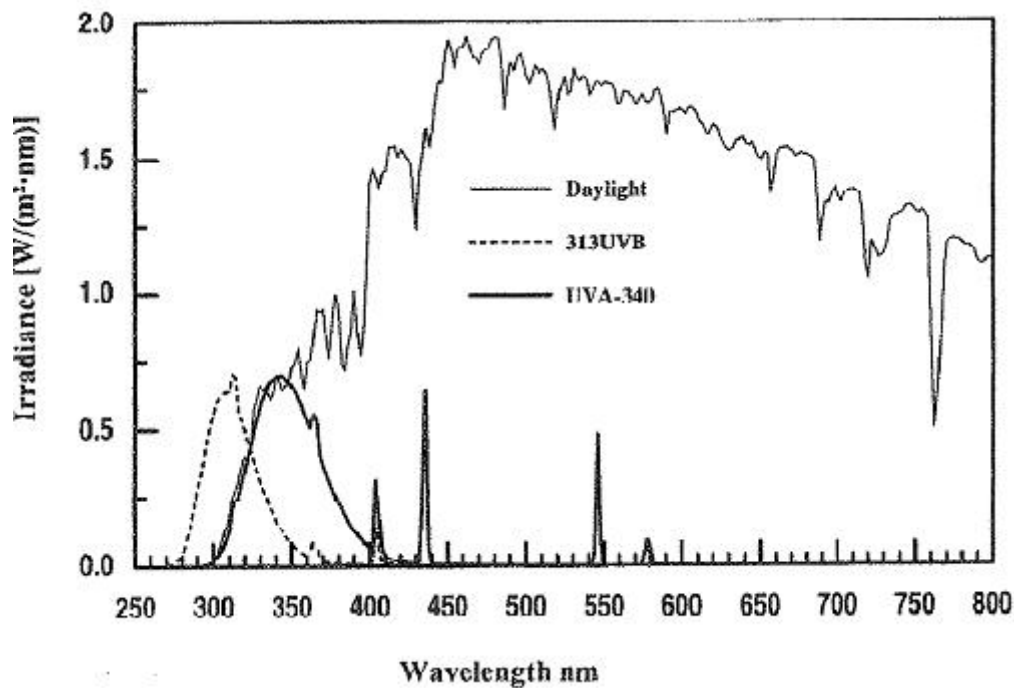
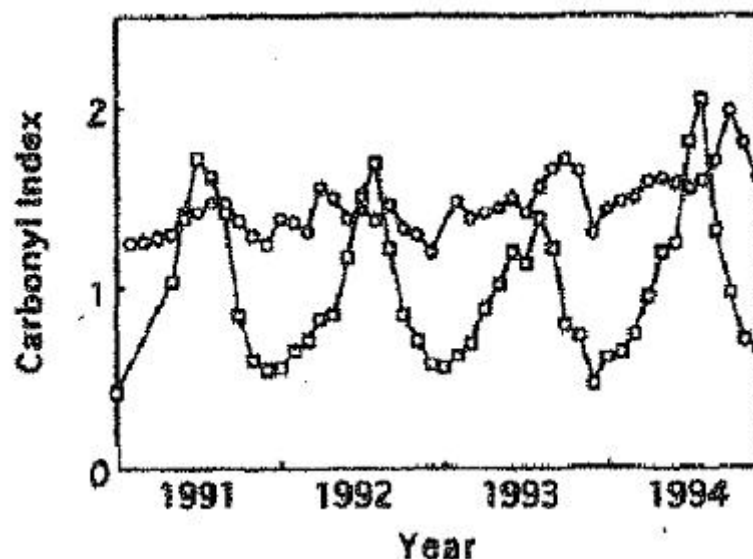


Figure II.13: Distribution de l'énergie spectrale mesurée auprès de lampe fluorescente UVB-313 et UVA-340 et à midi à Miami [50].

Satoto et al. [55] 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

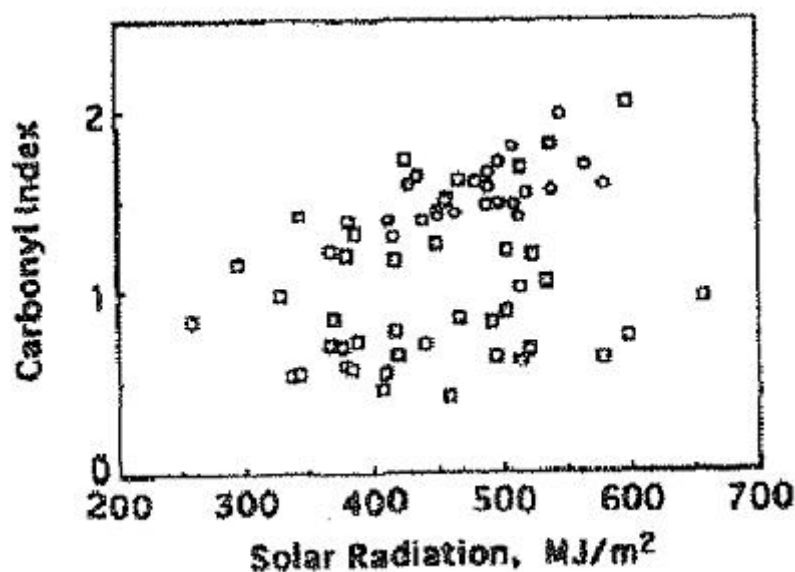
(Japon) où la température oscille entre 3°C et 25°C au cours de l'année et, pour l'autre part, à Bandung (Indonésie) où la température reste constante à 23°C +/- 2°C, met en évidence une différence en terme de vitesse de formation des carbonyles (Figure III.14).

Comme l'illustrent les Figures (II.14 et II.16), la vitesse de formation des carbonyles dépendrait de la température. Par contre, selon ces mêmes auteurs, il n'existerait pas de relation simple entre l'intensité du rayonnement solaire et la vitesse de formation des carbonyles (Figure II.14).

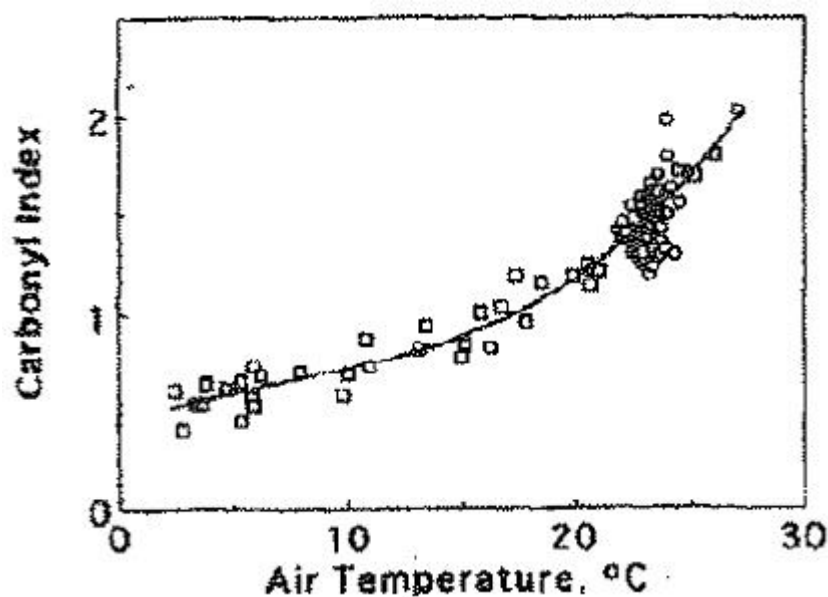


**Figure II.14:** Variations de l'indice des carbonyles dans des films de PEhd (de 0,20 mm d'épaisseur) exposés pendant 4 ans à (○) Bandung (Indonésie) et (□) Tsukuba (Japon).

[55]



**Figure II.15:** Corrélation entre l'indice des carbonyles et l'intensité d'irradiation solaire dans le cas de films de PEhd (de 0.20 mm d'épaisseur) exposés pendant 4 ans à (○) Bandung (Indonésie) et (□) Tsukuba (Japon). [55]



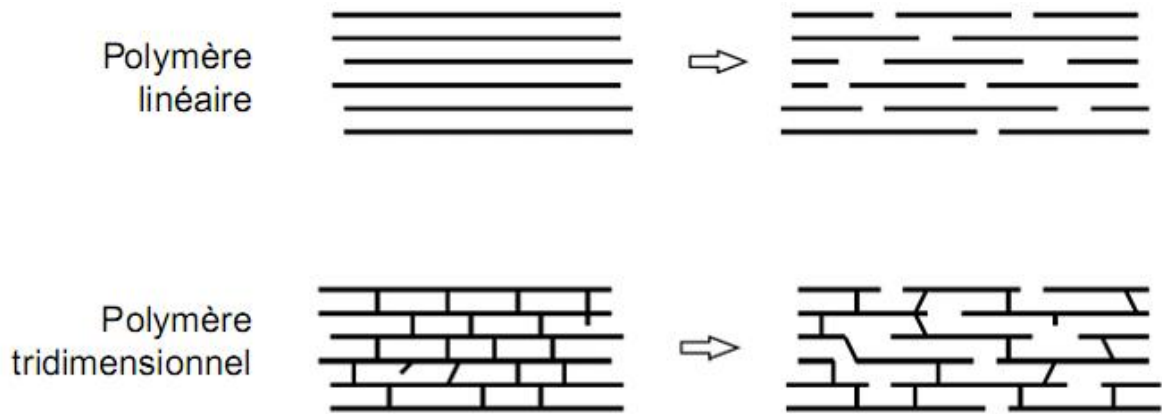
**Figure II.16:** Corrélation entre l'indice des carbonyles et la température moyenne mensuelle dans le cas de films de PEhd (de 0.20 mm d'épaisseur) exposés pendant 4 ans à (○) Bandung (Indonésie) et (□) Tsukuba (Japon). [55]

D'autres auteurs se sont intéressés à la validité du vieillissement accéléré en enceinte UV. Tidjani et Arnaud [56] 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 (SEPA 12-24), d'autre part. Ils ont observé l'apparition des mêmes bandes d'absorption dans les deux cas. Néanmoins, quantitativement, des différences apparaissent.

En effet, ces auteurs mesurent la même vitesse de formation des acides carboxyliques, des alcools et des esters dans les deux cas mais une vitesse de formation des vinyliques, des hydroperoxydes et des cétones plus rapide dans le cas du vieillissement accéléré. 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.

### II.7.1 Mécanisme de coupures de chaîne

Le mécanisme de dégradation se traduit par une diminution de la masse moléculaire moyenne du polymère, il peut être schématisé par la Figure II.17:

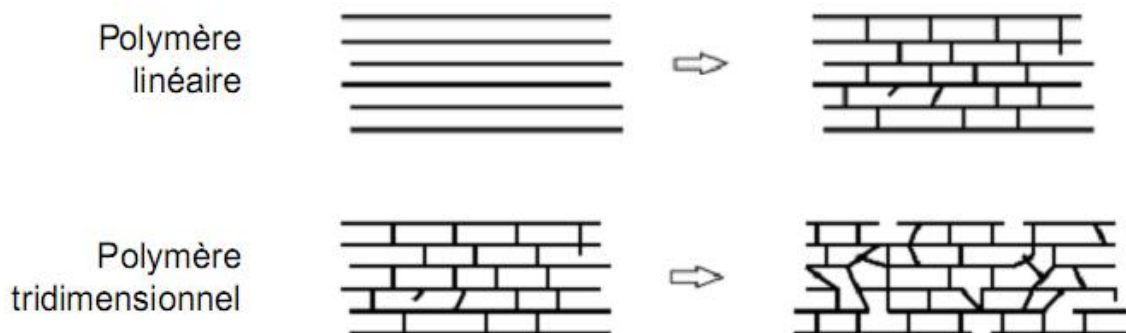


**Figure II.17:** Processus de coupures de chaînes macromoléculaires [57,58].

Différentes techniques d'analyses permettent de caractériser le processus de rupture de chaîne suivant le type de polymère. Dans le cas d'un linéaire tel que le polyéthylène, les méthodes classiques de GPC et de viscosimétrie donnent accès à la mesure de la masse moléculaire. Dans le cas de polymères tridimensionnels, les mesures de la température de transition vitreuse  $T_g$  (qui diminue avec le temps), et du gonflement (qui augmente) sont utilisables [57,58].

### II.7.2 .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.17).



**Figure II.18** Représentation schématique des processus de réticulation dans un polymère.

Ce mécanisme de dégradation se traduit par une augmentation de la masse moléculaire moyenne à cause de l'association des différentes chaînes [57,58].

Cependant ces deux mécanismes interviennent dans la plupart des cas simultanément, rendant ainsi l'étude de la photo-dégradation des polymères complexes [57,58]

**II.8.Conclusion**

Dans de nombreux secteurs d'activités, le vieillissement doit être maîtrisé sinon il constitue un obstacle important à l'utilisation des matériaux polymères. Il n'y a pas un vieillissement des polymères mais des vieillissements, ceux-ci peuvent avoir une origine physique, chimique et les différents mécanismes sont souvent liés ou induits les uns par les autres.

La conception d'un produit en matériau polymère doit prendre en compte les effets du vieillissement de la matière sur les fonctions premières.



# Chapitre III

## Techniques expérimentales

### III.1.1. Essais mécaniques

Plusieurs essais ont été effectués dont le but de faire une étude du comportement mécanique du PEHD100; cette caractérisation comporte deux parties:

- ✓ détermination du comportement en traction du PEHD100.
- ✓ détermination de sa résistance aux chocs.

Ces essais sont divisés en deux parties, une première avec des éprouvettes non vieilles et une autre avec celles vieilles, ceci pour permettre d'observer la différence de comportement entre ces deux états des polymères.

Afin d'étudier le vieillissement du polyéthylène haute densité, deux modes de vieillissement sont utilisés :

- ✓ Vieillissement sous irradiation U.V (artificiel), les éprouvettes sont irradiées avec une longueur d'onde de 365 nm, trois durées de vieillissement ont été étudiées : 10 heures, 20 heures et 30 heures,
- ✓ Vieillissement sous contraintes climatiques (naturel), les différentes éprouvettes ont été exposées directement au rayonnement solaire et aux intempéries pendant 125 jours.

### IV.1.2. Matériaux étudiés

Pour notre étude les matériaux considérés sont des tubes en polyéthylène de haute densité (PEHD100), de diamètres extérieur 200 mm et intérieur 176 mm et 11.5mm d'épaisseur destinés à la distribution de gaz naturel supportant une pression nominale en service de 4 bars figure (III.1).



**Figure III.1:** Tube en PEHD100 utilisée pour la distribution de gaz naturel.

## III.2. Essais de traction

### III.2.1. Banc d'essais

Les essais de traction sont réalisés sur une machine d'essai universel de type ZWICK 1120 conçu pour les polymères, d'une cellule de charge de 2,5KN. Elle est pilotée par ordinateur à travers un logiciel Test expert qui assure le traitement des valeurs mesurées et le contrôle de déroulement des essais Figure (III.2).



**Figure III.2:** Banc essais ZWICK 1120

### III.3. Essai de résilience

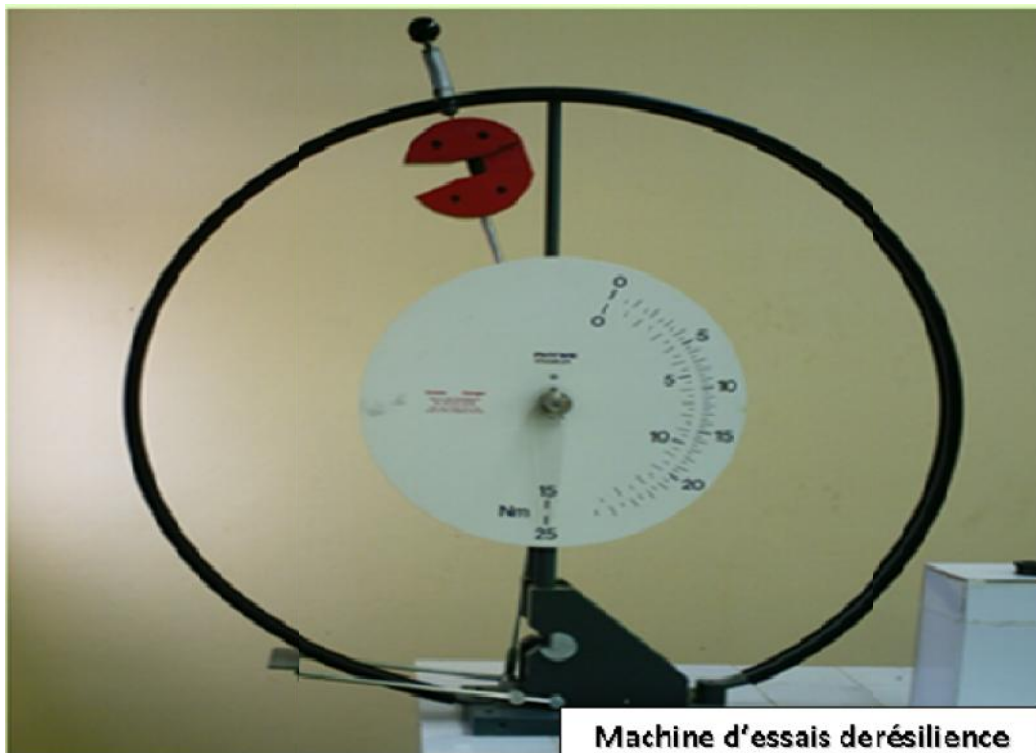
L'essai de résilience permet de mesurer la résistance au choc d'un matériau. La résilience correspond à l'énergie nécessaire pour provoquer la rupture d'une éprouvette de PEHD100 l'essai Charpy permet de mesurer cette caractéristique.

Initialement développé pour les essais de choc sur les métaux, l'essai Charpy est désormais très utilisé dans les laboratoires pour les caractérisations de routine des polymères et des matériaux composites.

Malgré sa simplicité, il pose de nombreux problèmes d'interprétation et de reproductibilité. L'instrumentation de cet essai par un capteur de force permet d'obtenir des informations supplémentaires, et peut palier certains des inconvénients du choc Charpy "traditionnel"[59].

#### III.3.1. Machine d'essai de résilience

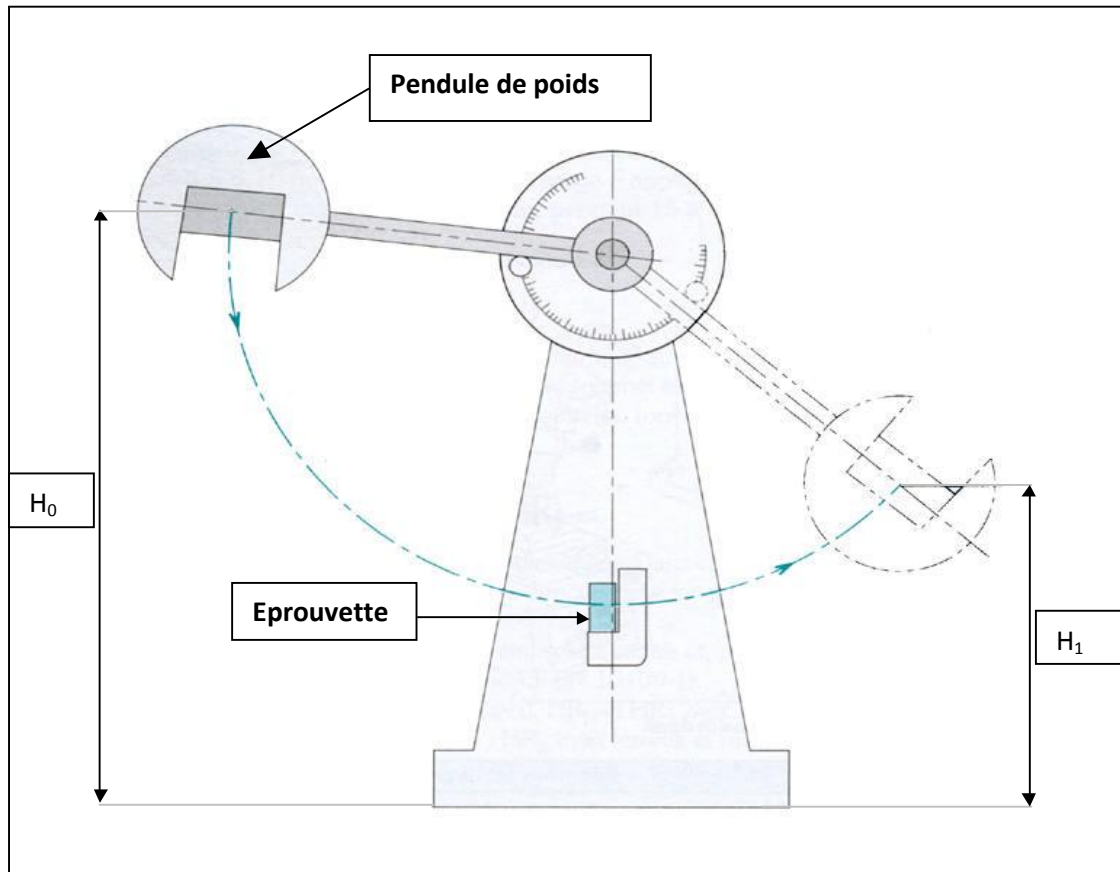
Les essais de résilience ont été réalisés au laboratoire de Sciences des Matériaux Un marteau de masse  $m$  est fixé à l'extrémité d'un pendule Figure (III.3). Ce pendule peut tourner dans le plan vertical autour d'un axe horizontal.



**Figure III.3:** Machine d'essai de résilience

### III.3.2. Principe de l'essai de résilience:

L'essai consiste à rompre d'un seul coup de mouton pendule une éprouvette entaillée en son milieu et reposant sur deux appuis. On détermine l'énergie  $U$  absorbée dont on déduit la résilience. La résilience est l'énergie nécessaire pour produire la rupture de l'éprouvette, exprimée en Joule/cm<sup>2</sup> Figure (III.4).



**Figure III.4 :** Mouton de Charpy.

Pour effectuer un essai, on écarte le bras jusqu'à ce que le marteau atteigne sa position initiale  $P$  et on le lâche. Quand le pendule vient frapper l'éprouvette, il a une énergie cinétique qui est égale à l'énergie potentielle qu'il avait à sa position de départ  $mgH_0$ ,  $H$  étant la hauteur du marteau par rapport à sa position d'équilibre. Après la rupture, le marteau remonte. Dans son point culminant (hauteur  $H_1$ ), l'énergie cinétique résiduelle s'est de nouveau transformée en énergie potentielle  $mgH_1$ .

L'énergie  $U$  dépensée pour rompre l'éprouvette vaut alors  $U = m \cdot g \cdot (H_0 - H_1)$

$m$  : masse du mouton pendule

$g$  : accélération de la pesanteur (environ  $9.81 \text{ M} \cdot \text{S}^{-2}$ )

$H_0$  : hauteur du mouton pendule à sa position de départ

$H_1$ : hauteur du mouton pendule à sa position d'arrivée

$$K = \frac{U}{B \cdot W}$$

K : Résilience en (J/cm<sup>2</sup>)

B : l'épaisseur de l'éprouvette

W: largeur de l'éprouvette

La masse du mouton pendule et des hauteurs sont à prendre en compte pour le calcul de l'énergie absorbée.

Comme l'énergie cinétique emportée par les débris après la rupture est négligeable, c'est l'énergie de rupture que l'on indique comme résultat de l'essai de résilience.

#### III.4. Lampe UV

De nombreux facteurs mettant en cause l'exposition aux UV sont décrits :

- exposition brutale et intermittente
- utilisation des lampes [34].

L'influence de l'exposition ultraviolette sur plusieurs propriétés physico-chimiques a été déterminée en fonction du temps d'exposition [60].

Parmi les facteurs de vieillissement, les effets d'exposition aux radiations ultraviolettes ont notamment été étudiés [22].



Figure III.5: Lampe UV avec filtre.

Ce type de lampe, utilisé dans les tests de solidité des teintures à la lumière artificielle (ISO105-B02) présente une réponse spectrale proche du rayonnement solaire dans les domaines de l'ultraviolet et du visible. L'utilisation de ce type de lampe, mimant les

conditions réelles d'exposition, est donc favorable à la réalisation de vieillissements artificiels accélérés [26].

Les lampes sont livrées complètes avec tube UV et filtre.

Alimentation : 220 V/50 Hz.

L'intensité est mesurée à 15 cm du filtre.

Marque : Vilber Lourmat.

Elle peut recevoir 1 ou 2 lampes manuelles UV type VL-6 (6 W) et dans les trois longueurs d'onde suivantes : 254 - 312 - 365 nm ou mixte.

Les lampes avec filtre sont proposées dans les longueurs d'onde suivantes : 254, 312, 365 nm et mixtes.

Équipées de filtre long duré, elles permettent une luminance extraordinaire de la réponse fluorescente.

# Chapiter IV

## Etude expérimentale



Il est judicieux de choisir un polymère « industriel » souvent utilisé dans des applications techniques afin de vérifier si le comportement des polymères pouvait être extrapolé à d'autres matériaux de composition plus complexe.

Ce chapitre s'intéresse à l'étude de l'évolution des propriétés mécaniques du polyéthylène PEHD100 soumis à différents vieillissements naturel et artificiel.

Les tests de vieillissement des matériaux peuvent être réalisés, soit à l'exposition directe au soleil ou gel et dégel, soit en conditions d'exposition artificielle selon les normes suivants:

Les essais de vieillissement naturels (ISO 877:1994) : exposition à la lumière solaire directe ou sous vitre (peu accéléré) et vieillissement plus accéléré utilisant les miroirs de Fresnel avec la programmation possible de cycles humide/sec.

Les essais de vieillissement en laboratoire ou essais artificiels plus ou moins accélérés (ISO 4892-1:2005). Les cycles de lumière peuvent être continus englobant toutes les sources de lumière artificielle ou discontinus (cycles, jours/nuit) et avec des programmations d'humidité et de température.

Mais il existe bien d'autres normes correspondant à des applications particulières ou dépendantes des secteurs d'activité. On comptabilise 1300 normes internationales et nationales, méthodes d'essais et cahiers des charges relatifs au vieillissement des matériaux [60].

#### **IV.1.1. Essais de traction**

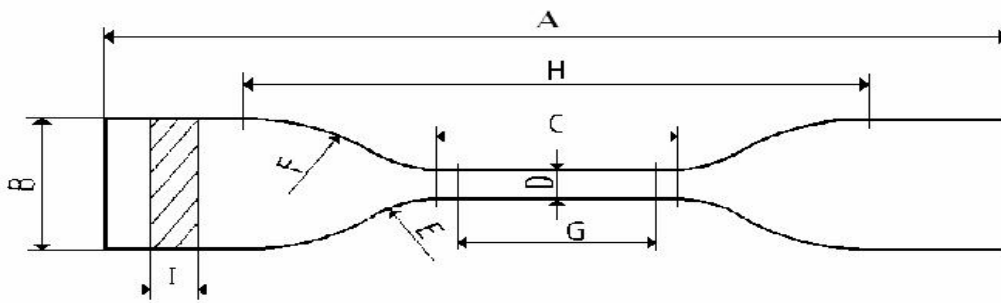
L'objectif est de :

- ✓ Connaître le comportement en traction du polyéthylène PEHD100 sous les effets de vieillissement naturelle et artificielle.
- ✓ Comprendre la relation contrainte – déformation.
- ✓ Déduire de l'essai les propriétés mécaniques accessibles.
- ✓ Les essais mécaniques nous ont conduits dans un premier temps à nous intéresser aux courbes de contrainte-déformation.

#### **IV.1.2. Géométrie des éprouvettes**

Les éprouvettes de traction doivent être préparées conformément à la norme NF T 54-074, et de forme plate.

Les dimensions de l'éprouvette normalisée sont reportées sur la figure IV.1.



**Figure IV.1:** Dimension des éprouvettes normalisées.

A: Longueur totale minimale	120
B: Largeur des extrémités	$25 \pm 1$
C: Longueur de la partie calibrée	$33 \pm 2$
D: Largeur de la partie calibrée	$6 \pm 0.4$
E: Petit rayon	$14 \pm 1$
F: Grand rayon	$25 \pm 2$
G: Distance entre repères	$25 \pm 1$
H: Distance initiale entre mors	$80 \pm 5$
I: Epaisseur	celle du tube mais $\leq 13\text{mm}$

### IV.1.3. Préparation des éprouvettes de traction

La première étape consiste à réduire l'épaisseur de tube jusqu'à 4 mm, cette opération est réalisée sur un tour Figure (IV.2).



**Figure IV.2:** Montage du tube pendant une opération de chariotage et copeaux obtenus.

L'exécution de l'opération est réalisée sur un tour universel de type TOS SN 40C dotée d'un moteur électrique d'une puissance de 6.6 KW. La deuxième étape consiste à découper des anneaux qui vont servir pour les l'éprouvettes transversal, puis en découpe des bandes de dimension égales le long de la circonférence de tube. Les éprouvettes sont usinées de façon à éviter de trop fortes concentrations de contraintes et obtenues par découpage en utilisant un emporte pièce.

La géométrie des éprouvettes et l'emporte pièce sont illustrés Figure (IV.3).



**Figure IV.3:** Emporte-pièce et éprouvettes obtenues.

La section est constante sur une longueur suffisante pour obtenir un état de contrainte homogène pendant l'essai. Aux deux extrémités sont usinées des têtes d'amarrage avec des rayons de courbures suffisamment grands pour éviter des concentrations de contrainte excessives.

#### **IV.1.4.Déroulement des essais de traction**

Dans la dernière partie de cette étude de cas, nous analyserons les propriétés mécaniques des couches d'un tube PEHD100 exposées au vieillissement artificiel UV pendant 10,20et 30heures. Pour cela, des éprouvettes parallélépipédiques d'environ 4mm d'épaisseur, 25 mm de largeur et 120 mm de longueur ont été découpées dans le sens de la longueur puis soumises à des tests de traction uniaxiale à une vitesse de déformation de 100mm/tr.

Des essais de traction sur trois (3) éprouvettes issues des couches (externes, milieux et internes) du tube PEHD100 ont été effectués jusqu'à la rupture du matériau à température de 29°C. Ces essais ont été effectués au laboratoire de Mécanique de l'Université de Annaba, à une vitesse de déformation constante 100mm/min conformément à la norme NFT51-074. Les éprouvettes sont réalisées selon la norme NFT51-014.

#### IV.1.5. Essai de vieillissement artificiel des échantillons sous une lampe UV

Afin d'étudier le vieillissement du polyéthylène haute densité, les échantillons sont irradiés dans une enceinte avec une longueur d'onde monochromatique dans la gamme des ultra violet 365 nm et une température de 20 °C.

L'utilisation des UV permet de mettre en évidence certains mécanismes de vieillissement et le développement de produits de dégradation, et plus généralement aide à la compréhension des mécanismes de vieillissement. La longueur d'onde 365nm va nous permettre de nous rapprocher d'un vieillissement naturel. L'irradiation des échantillons est réalisée sur une seule face de façon de l'éprouvette.

La technique des UV pour le suivi du vieillissement des polymères et en particulier du polyéthylène haute densité s'est montrée très sensible dès les premiers temps d'irradiation.

A température 29°C, nous avons réalisé des essais de traction à vitesse constante sur des éprouvettes découpées. Dans un premier temps nous nous sommes attachés à déterminer l'évolution des paramètres habituels de traction avec la vitesse de déformation. il s'agit du module d'élasticité, E, de la contrainte et de l'allongement longitudinal au seuil plastique, de la contrainte de rupture.

#### IV.1.6. Résultats de traction obtenus sur des éprouvettes vieilles sous irradiation UV:

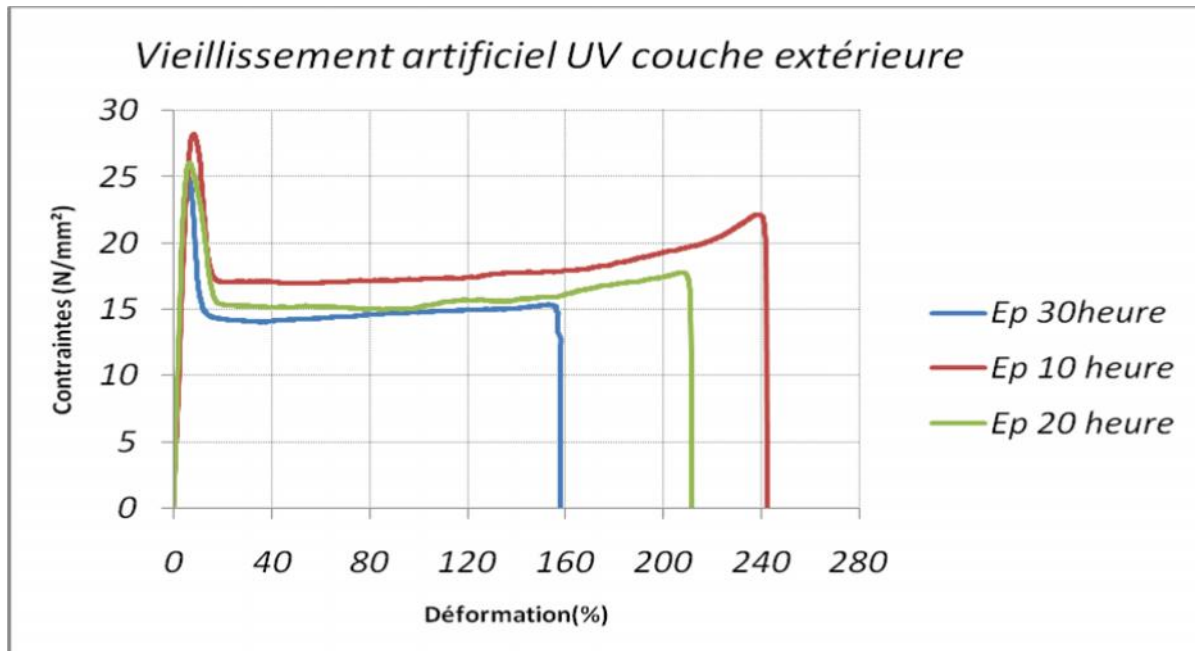
Nous nous intéresserons aux conséquences du vieillissement artificiel sous irradiation UV à l'échelle macroscopique. Pour cela, nous nous focaliserons sur les caractéristiques mécaniques et plus spécifiquement sur l'évolution des courbes contrainte / déformation afin d'apporter une explication à la fragilisation du polyéthylène, au vue des essais de traction réalisés sur le de PE100 après différentes périodes de vieillissement artificiel sous lampe UV.

Les tests de vieillissement sous irradiation UV ont été réalisés selon trois durées de vieillissement : 10 heures, 20 heures et 30 heures.

Les courbes de traction obtenues sur des éprouvettes en PEHD100 vieilles artificiellement montrent un comportement en grande déformation classiquement observé.

Les figures (IV.4), (IV.5) et (IV.6), illustrent le comportement en traction des couches (extérieure, milieu et intérieure) d'un tube PEHD100 à une température de 29°C et sous sollicitation uni-axiale à une vitesse de l'ordre de 100mm/min du PEHD 100.

Les résultats obtenus révèlent qu'une première phase élastique linéaire apparaît. Un adoucissement est ensuite observé suivi par un léger durcissement du comportement caractérisé par une importante déformation plastique avant d'atteindre la rupture.

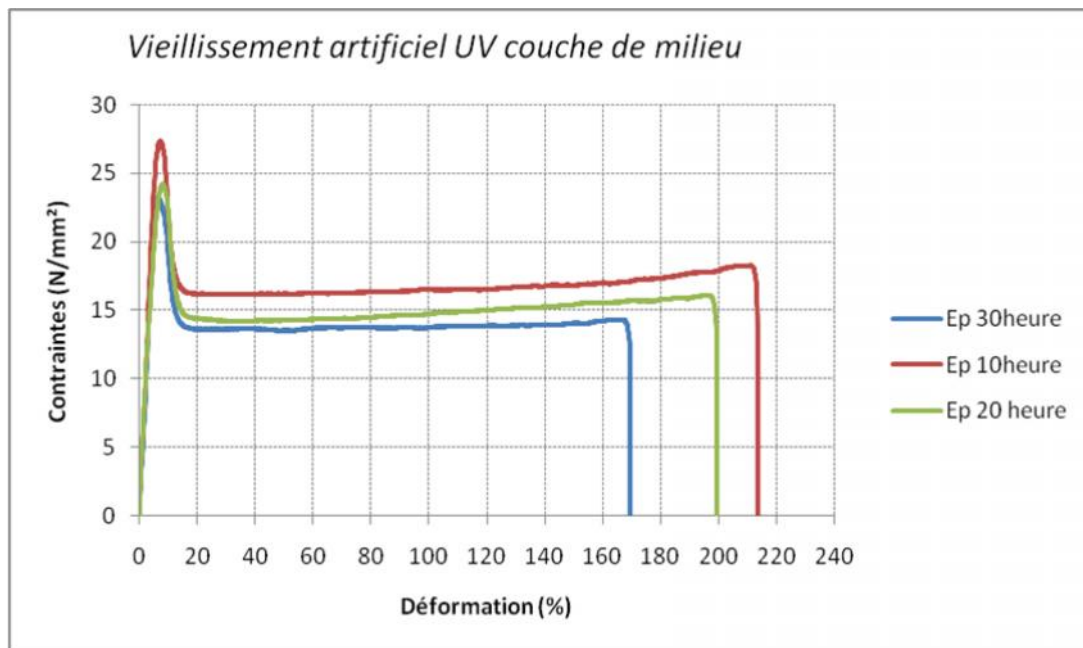


**Figure IV.4 :** Comportement mécanique expérimental en traction du PEHD 100, vieillissement artificiel couche extérieure (pour  $V=100\text{mm/min}$ ).

Les différentes caractéristiques mécaniques apparues suite à des durées d'irradiations de 10, 20 et 30 heures des couches extérieures sont indiquées dans le tableau (IV.1) qui suit :

Valeurs moyennes vieillessements artificiels des couches extérieures	$E(\text{N/mm}^2)$	$\sigma_m (\text{N/mm}^2)$	$\sigma_{rup} (\text{N/mm}^2)$	$\xi_e (\%)$	$\xi_{rup} (\%)$
Eprouvette extérieure (10 heures)	306.72	27.82	21.82	9.07	240.74
Eprouvette extérieure (20 heures)	303.80	25.83	17.35	7.10	210.10
Eprouvette extérieure (30 heures)	288.60	24.82	15.97	8.60	157.05

**Tableau IV.1 :** Valeurs expérimentales des propriétés mécaniques vieillissement artificiel (UV) pour 10, 20 et 30 heures du PEHD 100 couche extérieure.

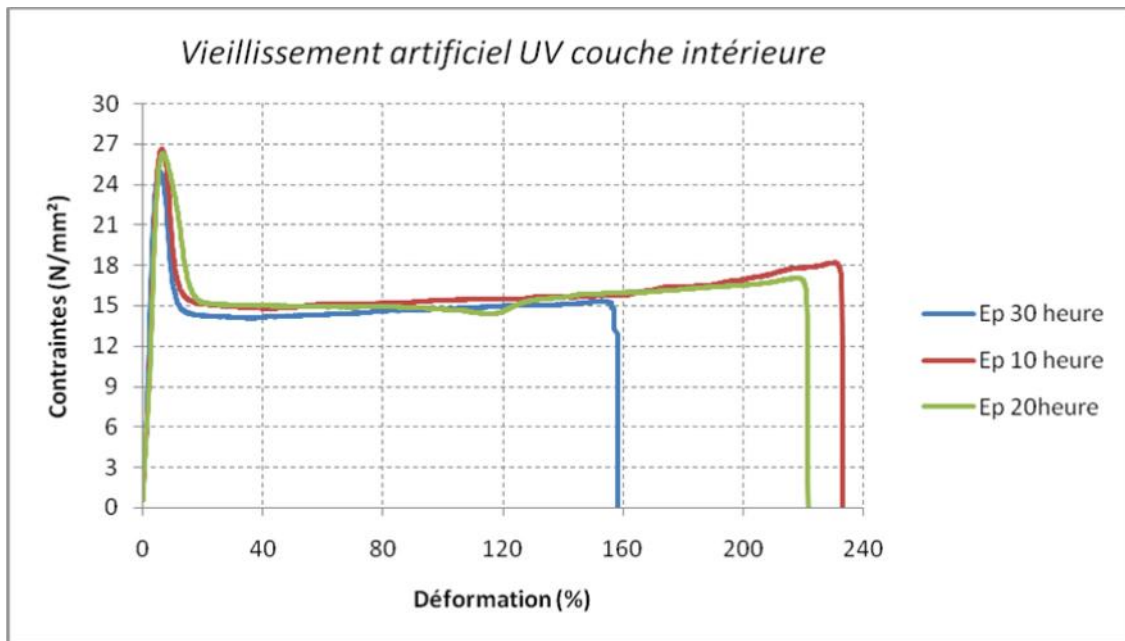


**Figure IV.5** Courbes de comportement mécanique expérimental en traction PEHD 100 vieillissement artificiel couche de milieu (pour  $V= 100\text{mm/min}$ ).

Les différentes caractéristiques mécaniques apparues suite à des durées d'irradiations de 10, 20 et 30 heures des couches des milieux sont indiquées dans le tableau (IV.2) qui suit :

Valeurs moyennes vieillissements artificiels des couches du milieu	$E$ (N/mm <sup>2</sup> )	$\sigma_m$ (N/mm <sup>2</sup> )	$\sigma_{rup}$ (N/mm <sup>2</sup> )	$\xi_e$ (%)	$\xi_{rup}$ (%)
Eprouvette du milieu (10 h)	351.42	27.20	17.95	7.74	212.24
Eprouvette du milieu (20 h)	274.60	24	15.50	8.74	198.40
Eprouvette du milieu (30 h)	255.19	23.58	13.90	9.24	168.4

**Tableau IV.2 :** Valeurs expérimentales des propriétés mécaniques vieillissement artificiel (UV) pour 10, 20 et 30 heures du PEHD 100 couche de milieu.



**Figure IV.6 :** Courbes de comportement mécanique expérimental en traction PEHD 100 vieillissement artificiel couche intérieure (pour  $V= 100\text{mm/min}$ ).

Les différentes caractéristiques mécaniques apparues suite à des durées d'irradiations de 10 ,20 et 30 heures des couches intérieures sont indiquées dans le tableau (IV.3) qui suit :

Valeurs moyennes vieillissements artificiels des couches intérieures	$E$ (N/mm <sup>2</sup> )	$\sigma_m$ (N/mm <sup>2</sup> )	$\sigma_{rup}$ (N/mm <sup>2</sup> )	$\xi_e$ (%)	$\xi_{rup}$ (%)
Eprouvette intérieure (10 h)	392.83	26.32	17.80	6.70	323.10
Eprouvette intérieure (20 h)	337.27	25.97	16.55	7.70	220.54
Eprouvette intérieure (30 h)	296.37	25.31	15.96	8.54	157.54

**Tableau IV.3 :** Valeurs expérimentales des propriétés mécaniques vieillissement artificiel (UV) pour 10,20 et30 heures du PEHD 100 couche intérieure.

Nous constatons un effet durcissant du vieillissement pour les éprouvettes irradiées pendant 30h, donc une diminution de la contrainte. Il apparaît également une diminution de la déformation à rupture avec le vieillissement, cependant le module d'Young a varié pour les trois couches extérieure, milieu et intérieure à des valeurs différents (288.60, 255.19 et 296.37 N/mm<sup>2</sup>).

Pour les faibles durées d'irradiation 10h les éprouvettes ne présentent pas de rupture mesurable avec le débattement de notre machine de traction, c'est seulement à partir de 20h d'exposition aux rayons UV que ce phénomène intervient. La valeur de la déformation à rupture tend à diminuer avec la durée d'exposition pour toutes les couches.

L'irradiation UV semble donc jouer un rôle majeur sur les chaînes macromoléculaires de notre polymère en limitant leur degré de mobilité. Lors du vieillissement, différents processus chimiques interviennent en modifiant l'arrangement des chaînes, en particulier des ponts peuvent se créer entre elles avec des nœuds de réticulation. Tout ceci a pour conséquence la rigidification de l'ensemble que l'on observe aisément à partir des courbes de traction [61].

A partir d'essais en traction uniaxiale nous nous sommes intéressés à comprendre les modifications physiques qui ont pu intervenir au sein des chaînes macromoléculaires de notre polymère PEHD100 durant l'irradiation.

La courbe contrainte déformation pour les trois couches (extérieur, milieu et intérieur) et pour les trois durées (10h, 20h et 30 heures), peut être découpée en trois phases figure (IV.7).



**Figure IV.7:** Eprouvettes après essais pour des durées de (10, 20 et 30 heures).

Étape I : Le début de la courbe présente une pente élevée quasi-linéaire à l'origine. Cette partie est appelée réponse viscoélastique [62].

Pour lesquels la limite élastique présente une transition arrondie progressive.

Étape II : La déformation devient irréversible. La striction se développe. Cette étape est associée en partie au déroulement des macromolécules sous l'effet de la déformation appliquée. Un autre phénomène s'est produit dès l'apparition de cette zone (développement



de la striction), caractérisé par une augmentation de la température, Ce phénomène est appelé : "auto échauffement"[41]. Il est dû principalement à l'écoulement rapide du matériau et le mouvement des molécules et des chaînes dans le sens de l'effort appliqué

Étape III : Dans le PEHD100, la striction se stabilise et l'épaisseur minimale 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 contrainte alors que la déformation de la rupture relative peut atteindre 163.07% pour le PEHD 100.

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.

Les tests en traction effectués sur ces éprouvettes en cours de dégradation ont permis de montrer qu'une irradiation U.V détériore les caractéristiques mécaniques du PEHD100. En effet après 30 heures d'irradiation le module de Young  $E$  a chuté de 306.72 à 288.60 (N/mm<sup>2</sup>) pour la couche extérieure, 351.42 à 255.19 (N/mm<sup>2</sup>) pour la couche de milieu et 392.83 à 296.37 (N/mm<sup>2</sup>) pour la couche intérieure et la contrainte maximale  $\sigma_m$  avait chuté pour les trois couches extérieure, milieu et intérieure simultanément (21.82 à 15.97, 17.95 à 13.90 et 17.80 à 15.96 N/mm<sup>2</sup>).

On remarque aussi que la déformation varie en fonction de la couche et principalement la couche extérieure.

La technique d'irradiation UV pour le suivi du vieillissement du polyéthylène haute densité s'est montrée très sensible dès les 10 premières heures d'irradiation.

#### IV.1.7. Discussion

Après avoir décrit les effets induits par un vieillissement sur les propriétés mécaniques du polyéthylène, nous tenterons d'explicitier l'origine de la fragilisation observée. Pour cela, rappelons les principales hypothèses de fragilisation des polymères linéaires, à savoir:

- ✓ Hypothèse 1 : La fragilisation interviendrait lorsque le réseau d'enchevêtrement est sévèrement endommagé, le polyéthylène passerait brusquement d'un comportement mécanique ductile à fragile [63].

- ✓ Hypothèse 2 : La fragilisation dépendrait directement de l'espace interlamellaire. Ainsi dès que cet espace deviendrait inférieur à 6-7 nm, le polyéthylène adopterait un comportement mécanique fragile [64].

Dans la littérature, différents auteurs interprètent ces résultats par la modification des chaînes macromoléculaires du polymère due à l'irradiation UV. Les rayons UV provoquent des ruptures de chaînes ayant pour conséquence l'augmentation de la cristallinité [65]. En effet, dans la phase amorphe, les chaînes voient leur longueur diminuer, les rendant plus mobiles [66], et favorisant ainsi le phénomène appelé cristallisation secondaire [67], illustré ici par l'augmentation du taux de cristallinité après 6 h d'exposition [61].

La rupture des chaînes macromoléculaires causée par le rayonnement UV conduit à des lamelles de plus petites dimensions ce qui joue sur la température de fusion et le taux de cristallinité.

Pour terminer ce chapitre, nous nous intéresserons aux conséquences du vieillissement gel et dégel à l'échelle macroscopique.

#### **IV.1.8. Vieillissement gel et dégel**

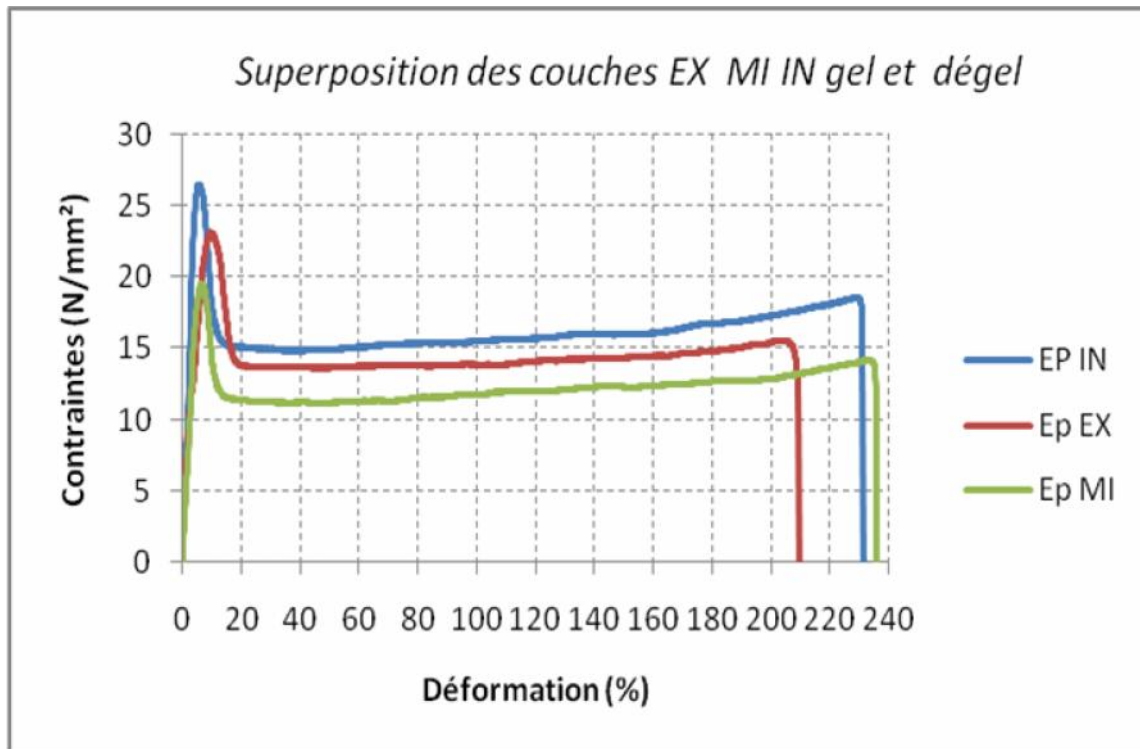
Pour cela, nous nous focaliserons sur les caractéristiques mécaniques et plus spécifiquement sur l'évolution des courbes contrainte / déformation afin d'apporter une explication à la fragilisation du polyéthylène.

Ainsi, dans la suite de ce chapitre, nous nous focaliserons exclusivement sur les évolutions des propriétés mécaniques du fait d'états initiaux différents.

Les éprouvettes ont été soumises à un vieillissement thermique respectivement à des températures alternées  $-10^{\circ}\text{C}$  et  $22^{\circ}\text{C}$  pendant 125 jours.

Au vue des essais de traction réalisés sur des couches d'un tube PEHD100 après 125 jours de vieillissement gel et dégel, on peut noter les modifications suivantes sur les courbes contrainte / déformation.

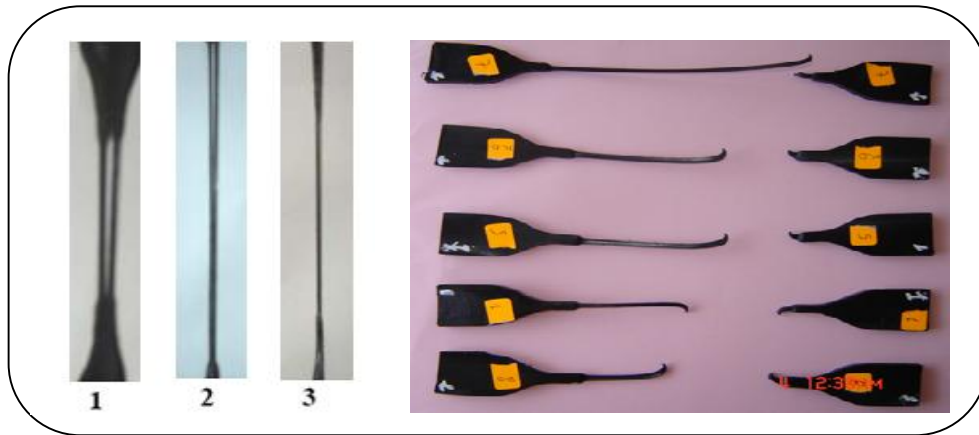
La figure IV.8 représente le comportement en traction des différentes couches où les éprouvettes ont subi un vieillissement gel et dégel.



**Figure IV.8 :** Courbes de comportement mécanique expérimental en traction PEHD 100 vieillissement gel et dégel couche extérieure milieu et intérieure à vitesse ( $V=100\text{mm/min}$ ).

Les tests de traction effectués à une vitesse de 100 mm/min montrent un comportement parfaitement ductile : allongement à la rupture supérieure 200 % dans les trois couches, avec presque une même allure des courbes c'est-à-dire que la courbe peut être divisée en trois zones. Cependant la variation principale se réside au niveau des contraintes à la rupture et au seuil d'écoulement ainsi que le module de Young et l'allongement à la rupture.

Le seuil d'écoulement figure IV.9 marque le moment où la striction s'est complètement développée et commence à se propager. Notons que contrairement à la formation de la striction qui constitue un mécanisme hétérogène, sa propagation se fait par le biais de mécanismes homogènes.



**Figure IV.9:** Eprouvettes après essais

Il est observé d'après les résultats regroupés dans le tableau (IV.4) que l'allongement à la rupture subit une diminution.

Valeurs moyennes gèle et dégel	E (N/mm <sup>2</sup> )	$\sigma_m$ (N/mm <sup>2</sup> )	$\sigma_{rup}$ (N/mm <sup>2</sup> )	$\xi_e$ (%)	$\xi_{rup}$ (%)
Eprouvette extérieure	209.94	22.82	15.34	10.87	206.54
Eprouvette de milieu	250.92	19.07	13.83	7.60	234.94
Eprouvette intérieure	410.16	26.25	18.21	6.40	230.40

**Tableau IV.4 :** Valeurs expérimentales des propriétés mécaniques du vieillissement artificiel (gèle et dégel) couche extérieure milieu et intérieure du PEHD 100.

Le module élastique initial, la contrainte et la déformation seuil ainsi que la contrainte et la déformation à rupture sont identifiés sur ces courbes.

Les modules d'élasticité sont calculés selon la norme ISO 527-1, le tableau (IV.4) regroupent les caractéristiques mécaniques expérimentales déduites des courbes de comportement contrainte déformation.

Ainsi, les couches intérieures, ayant subi un vieillissement alterné gel et dégel, semblent avoir conservées leurs propriétés mécaniques initiales alors que les autres couches soumises des vieillissements alternés, présentent un comportement mécanique de type fragile.

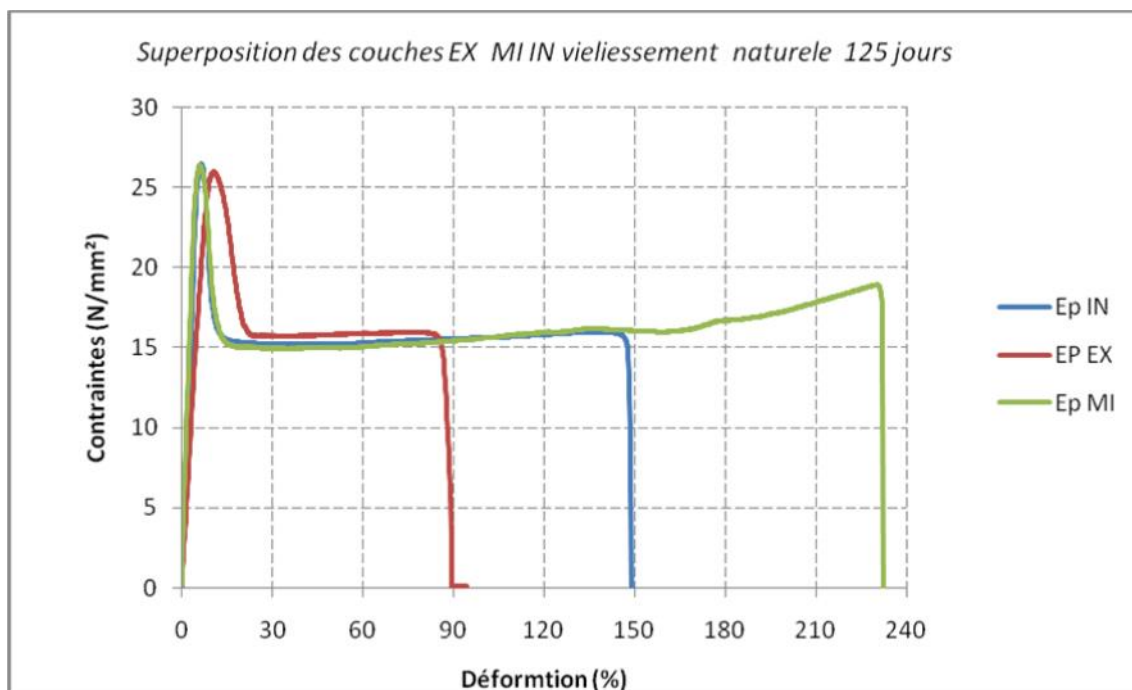
Après avoir diagnostiqué l'état de dégradation de couches exposées pendant 125jours

en milieu tempéré, nous poursuivrons avec une analyse des couches vieilles pendant une durée similaire sur site en milieu naturel.

#### IV.1.9. Vieillessement naturel exposé au soleil pendant 125 jours :

L'étude consiste à faire vieillir des éprouvettes en PEHD100 pendant 125 jours en exposition direct à la lumière du jour et à suivre l'évolution de leur résistance mécanique lors d'essais de traction.

Lors de l'essai de traction, le comportement des éprouvettes testées pour un vieillissement naturel de 125 jours des trois couches se traduit par une courbe reliant la contrainte à l'allongement relatif (%) comme l'illustre la figure (IV.10) qui suit :



**Figure IV.10:** Courbes de comportement mécanique expérimental en traction PEHD 100 vieillissement naturel (125 jours) couche extérieure milieu et intérieure (V=100mm/min).

L'exposition à la lumière du PEHD100 entraîne une évolution de ses propriétés. Ce phénomène affecte notamment les caractéristiques mécaniques, pour la contrainte à la rupture des différentes couches, il y a diminution de cette dernière d'une manière significative entre les trois couches (90%) pour la couche extérieure 150% pour l'intérieure et 235% pour la couche du milieu avec un changement du classement entre couches.

Le Tableau (IV.5) montre la variation des caractéristiques mécaniques en fonction des couches par une durée de vieillissement de 125 jours.

Valeurs moyennes vieillissements naturels	E (N/mm <sup>2</sup> )	$\sigma_m$ (N/mm <sup>2</sup> )	$\sigma_{rup}$ (N/mm <sup>2</sup> )	$\xi_e$ (%)	$\xi_{rup}$ (%)
Eprouvette extérieure (125 jours)	378.58	25.63	15.57	7.27	85.24
Eprouvette de milieu (125 jours)	385.52	26.10	18.64	6.77	231.27
Eprouvette intérieur (125 jours)	408.38	26.30	16.09	6.44	147.77

**Tableau IV.5 :** Valeurs expérimentales des propriétés mécaniques vieillissement naturel (125 jours) des couches couche extérieure milieu et intérieure (pour V= 100mm/min).

Les mêmes observations peuvent être faites pour ces courbes concernant la variation de la contrainte à la rupture et l'allongement à la rupture.

Cette diminution du module grâce au vieillissement, correspond à la rupture des liaisons chimiques et à la création de radicaux libres. La longueur d'onde d'un rayonnement solaire à partir de laquelle ce phénomène est observé dépend de la structure chimique du polymère [22]. La photolyse peut déclencher un processus de photo-oxydation de nature radicalaire, en chaîne.

Les propriétés mécaniques des polymères, sont étroitement liées à la microstructure, cette dernière dépend de :

La nature des chaînes, plus les chaînes macromoléculaires sont courtes, plus elles ont de facilité à glisser les unes par rapport aux autres. Dans le cas du PEHD 100, elle est constituée par des sphérolites à l'intérieur desquels sont disposées, suivant une symétrie radiale, des lamelles cristallines séparées par des régions de phase amorphe [56].

Le rayonnement ultraviolet solaire, la température et l'humidité sont des facteurs prépondérants dans le processus de vieillissement. A l'échelle moléculaire, ce sont principalement les mécanismes d'oxydation et les modifications de structure de polymères qui provoquent le vieillissement.

Après avoir diagnostiqué l'état de dégradation de couches exposées pendant 125 jours en milieu tempéré, nous poursuivrons avec une analyse de ces couches.

La couche du milieu a presque conservée ses propriétés mécaniques initiales alors que les autres couches soumises aux rayonnements UV solaire, présentent un comportement mécanique de type fragile, en accord avec les résultats du paragraphe IV.1.6.

**IV.1.10. Conclusion:**

Les essais de traction nous ont conduits dans un premier temps à nous intéresser aux courbes de contrainte-déformation. Nous constatons un effet durcissant du vieillissement sur le matériau et des différences entre les échantillons irradiés de différentes manières.

La cinétique des processus de vieillissement dépend non seulement des caractéristiques intrinsèques du polymère, principal constituant du produit, et de ses autres composants tels que la teinture ou les stabilisants, mais également des conditions d'utilisation.

Les résultats des tests de vieillissement artificiel doivent être interprétés avec prudence car les phénomènes observés lors du vieillissement naturel et ceux se produisant dans des conditions artificielles ne sont pas toujours concordants.

Les résultats des tests de vieillissement artificiel ne peuvent pas être utilisés pour connaître le comportement au vieillissement naturel.

La dégradation des caractéristiques mécaniques des polymères après une exposition de l'ordre de 125 jours est importante. Il est donc nécessaire de maîtriser précisément la composition du polymère utilisé et de caractériser son comportement après vieillissement par des tests de résistance mécanique.

Les tests de vieillissement en condition de gel et dégel réalisés, mettent en évidence une diminution de la résistance mécanique.

Les essais de traction effectués sur le polymère PEHD100 ont montré que la déformation varie en fonction de la couche.

Il apparaît également une diminution de l'allongement à rupture avec le type de vieillissement, cependant le module d'Young d'un cas à l'autre.

En présence d'air et de lumière, la photo-oxydation est le mécanisme de dégradation le plus important.

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 [68, 69]. 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.

### IV.2.1. Essai de résilience

Le but de cet essai est la détermination de l'énergie et la résilience.

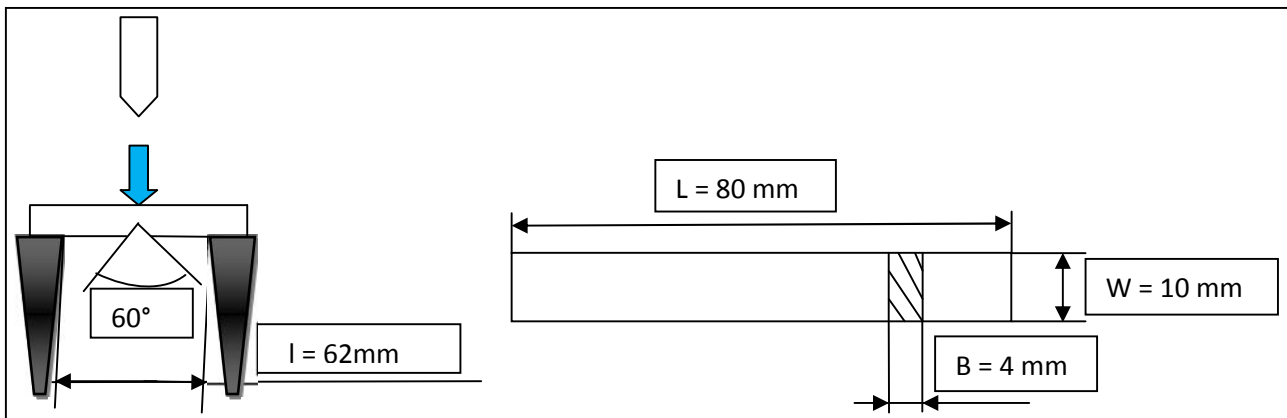
La connaissance des caractéristiques mécaniques déduites de l'essai de traction peut être insuffisante, puisque des ruptures peuvent être obtenues en dessous de la limite élastique dans des conditions particulières qui rendent le matériau fragile.

Les facteurs fragilisant sont :

- Le Vieillissement naturel et artificiel.
- la variation de la profondeur de l'entaille.

### IV.2.2. Norme des éprouvettes

Les éprouvettes les plus fréquemment utilisées aujourd'hui sont les types ISO179-1, L'éprouvette est entaillée en forme de V figure (IV.11) avec des dimensions standardisées (80x10x4).



**Figure IV.11:** éprouvettes standardisées ISO179-1.

Les éprouvettes de résilience ne peuvent pas être redressées et doivent être usinées sur les quatre faces, mais seulement autant qu'il est nécessaire pour obtenir une surface plane.

La première étape consiste à réduire l'épaisseur de tube jusqu'à 4 mm, cette opération est réalisée sur une machine de fraisage Figure(IV.12).





A) Machine de fraisage vertical.

B) Opération de l'usinage.

**Figure IV.12:** Préparation des éprouvettes de choc sur une machine de fraisage verticale type almo Fv15.

Les éprouvettes sont découpées suivant trois couches de l'épaisseur du tube sans entailles Figure (IV.13) et avec entailles Figure(IV.14), les entailles des éprouvettes sont spécialement préparées Figure(IV.15).



**Figure IV.13:** éprouvettes sans entailles avant essais.



**Figure IV.14:**épreuves entaillée en forme de V avant essais.



A) Dispositif de fixation. B) Machine de fraisage horizontal. C) Usinage de l'entaille.

**Figure IV.15:** préparation des entailles sur une machine de fraisage.

Les essais ont été effectués à température 24°C mesurée par un pyromètre à infrarouge Figure (IV.16).



**Figure IV.16:**Pyromètre à infrarouge.

### IV.2.3. Déroulement et position de l'éprouvette pendant l'essai

L'éprouvette repose sur un support et se trouve au point le plus bas sur la trajectoire du marteau Figure (IV.17).



Figure IV.17: Support de l'éprouvette.

### IV.2.4. Résultats et discussion

Nous nous sommes intéressés à la dégradation du PEHD100 exposé à un vieillissement naturel accéléré sous lampe UV d'une part, et alterné gel et dégel d'autre part.

### IV.2.5. Vieillissement artificiel sous lampe UV

Les échantillons testés sont des éprouvettes normalisées selon la norme ISO179-1 en polymère PEHD100 ayant subi un vieillissement par rayonnement UV sous une lampe de type VL-6 L (365 nm) pendant 30 heures figure (III.5),

Nous rappelons que les essais de résilience sur moyenne de quatre (4) éprouvettes issues des couches (externes, milieux et internes) du tube PEHD100 ont été effectués jusqu'à la rupture du matériau à température de 24°C. Les valeurs des énergies sont calculées à partir de l'équation :

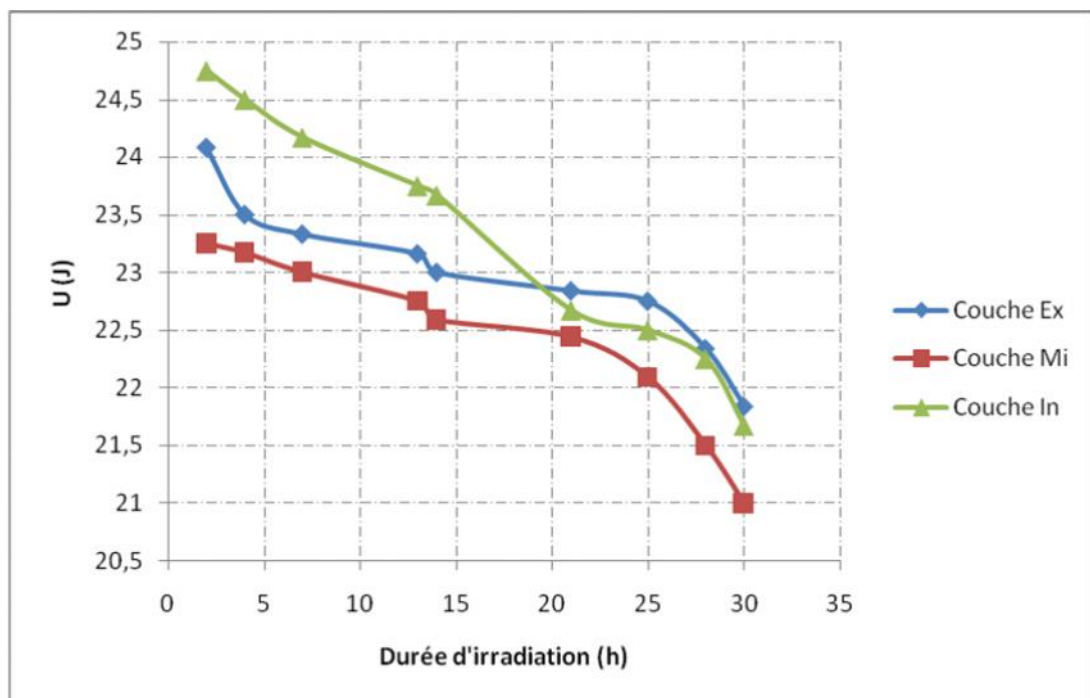
$$U=m.g (H0-H1)$$

Le Tableau (IV.6) représente les valeurs d'énergies  $U$  obtenues pour le tube PEHD100 en fonction de Durée d'irradiation 365 nm et de différentes couches.

Durée d'irradiation(h)	Valeurs des' énergies U en (J)		
	Couche extérieure	Couche de milieu	Couche intérieure
2	24,08	23,25	24,75
4	23,5	23,17	24,5
7	23,33	23	24,17
13	23,16	22,75	23,75
14	23	22,59	23,67
21	22,84	22,44	22,67
25	22,75	22,09	22,5
28	22,34	21,5	22,25
30	21,84	21	21,67

**Tableau IV.6 :** Valeurs d'énergies U obtenues pour le tube PEHD100 en fonction de Durée d'irradiation 365 nm et de différentes couches.

La figure IV.18 représente la variation d'énergie U en fonction de Durée d'irradiation à 365 nm et de différentes couches obtenues pour le tube PEHD100.



**Figure IV.18 :** Variation d'énergie U obtenues pour le tube PEHD100 en fonction de Durée d'irradiation à 365 nm et de différentes couches.

La figure IV.19 représente Variation de résilience K pour le tube PEHD100 en fonction de Durée d'irradiation 365 nm et de différentes couches.

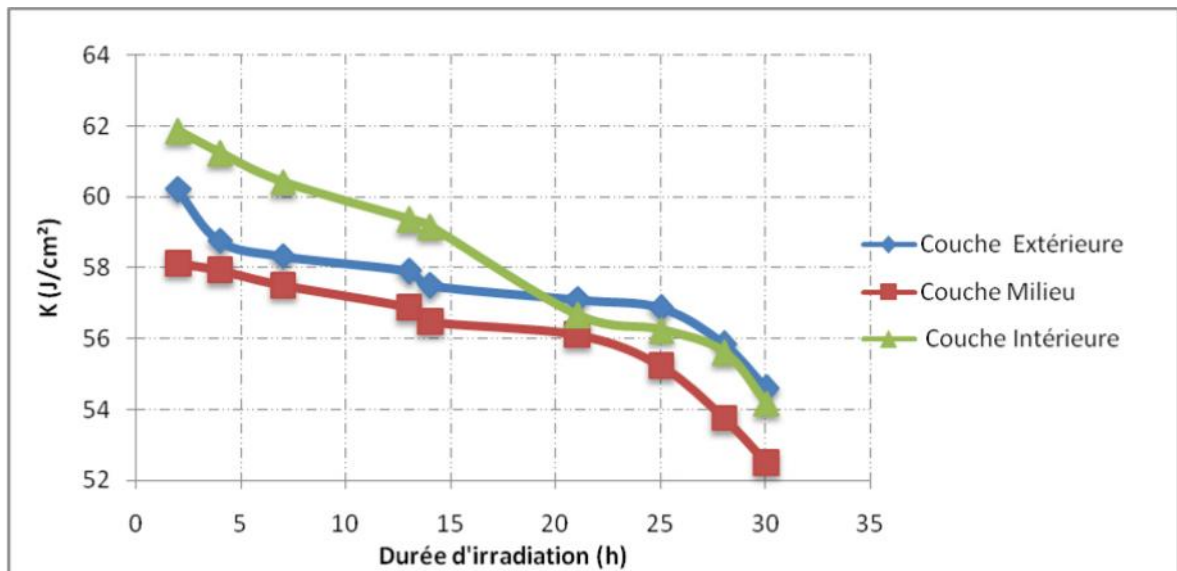
#### IV.2.6. Calcul de la résistance K

$$K \text{ (J/cm}^2\text{)} = U/B.W.$$

Le tableau (IV.7) représente les valeurs de résilience K obtenues pour le tube PEHD100 en fonction de durée d'irradiation (pour une longueur d'ondes de 365 nm) de différentes couches.

Durée d'irradiation(h)	Valeurs de la résilience k en (J/cm <sup>2</sup> )		
	Couche extérieure	Couche de milieu	Couche intérieure
2	60,2	58,12	61,87
4	58,75	57,92	61,25
7	58,32	57,5	60,42
13	57,9	56,87	59,37
14	57,5	56,47	59,17
21	57,1	56,1	56,67
25	56,87	55,22	56,25
28	55,85	53,75	55,62
30	54,6	52,5	54,17

**Tableau IV.7 :** les valeurs de résilience K pour le tube PEHD100 en fonction de durée d'irradiation (pour une longueur d'ondes de 365 nm) et des différentes couches.



**Figure IV.19 :** Variation de résilience K pour le tube PEHD100 en fonction de Durée d'irradiation 365 nm et de différentes couches.

Afin de déterminer la variation de l'énergie et la résilience en fonction de la durée d'irradiation pour le polyéthylène PEHD100, nous avons tracé des courbes à partir des

résultats expérimentaux obtenus pour trois couches (extérieure, milieu et intérieure) du tube PEHD100. Le vieillissement artificiel durant 30 d'exposition aux UV du PEHD 100 n'a montré aucune altération de l'aspect extérieur ou de la couleur du polymère.

Les figures (IV.18 et IV.19) mettent clairement en évidence l'influence de la couche suivant la paroi du tube.

L'éprouvette de la couche intérieure a subi un comportement différent des autres couches durant la dernière période d'exposition au rayonnement UV.

Un rayon lumineux est porteur d'énergie, celle-ci dépendant de la longueur d'onde associée. Si elle est suffisamment élevée, elle peut être à l'origine de la dégradation du polymère. Le rayonnement UV qui possède de faibles longueurs d'onde et donc une énergie élevée est particulièrement néfaste [60].

L'influence de la durée d'irradiation semble être importante, pour une durée de (2 à 20heures), l'énergie et la résilience augmente simultanément pour la couche intérieure, mais pendant (21 à 30 heures).

L'énergie et la résilience ont diminué simultanément pour la couche intérieure à ce moment là la couche extérieure a conservé à la même allure, tandis que la couche de milieu présente un bon comportement, ceci s'explique par la bonne ductilité de PEHD100 due à l'influence du gradient de température pendant le refroidissement du tube [60].

#### **IV.2.7. Vieillissement artificiel gel et dégel**

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons aux conséquences du vieillissement gel et dégel, à l'échelle macroscopique. Pour cela, nous nous focaliserons sur les caractéristiques mécaniques et plus spécifiquement sur l'évolution de la résistance au choc afin d'apporter une explication à la fragilisation du PEHD100.

Ainsi, dans la suite de ce chapitre, nous nous focaliserons exclusivement sur les évolutions des valeurs d'énergies en fonction de différentes entailles.

Au vue des essais de résilience sur des couches d'un tube PEHD100 après 125jours de vieillissement gel et dégel, les tableaux (IV.8, IV.9, IV.10, IV.11 et IV.12) représente les valeurs d'énergies U et K obtenues pour le tube PEHD100 en fonction des trois couches du tube PEHD100 en vieillissement artificiel gel et dégel entre 20°C et -10°C et de différentes entailles.

Couche Extérieure	W (mm)	B (mm)	A (mm)	S (mm <sup>2</sup> )	$\Phi$	BW $\Phi$ (mm <sup>2</sup> )	U (J)	K (J/cm <sup>2</sup> )
1	10	4	0,5	38	2,612	99,26	21,77	57,29
2	10	4	1,5	34	1,005	34,17	22,5	66,18
3	10	4	2,5	30	0,639	19,17	22,84	76,13
4	10	4	3,5	26	0,318	8,27	23,84	91,7

**Tableau IV.8 :** Variation de U et K de la couche extérieure du tube PEHD100 pour un vieillissement en gel et dégel avec différentes entailles.

Couche du milieu	W (mm)	B (mm)	A (mm)	S (mm <sup>2</sup> )	$\Phi$	BW $\Phi$ (mm <sup>2</sup> )	U (J)	K (J/cm <sup>2</sup> )
1	10	4	0,5	38	2,612	99,26	22,92	60,32
2	10	4	1,5	34	1,005	34,17	23,15	68,09
3	10	4	2,5	30	0,639	19,17	23,44	78,13
4	10	4	3,5	26	0,318	8,27	23,84	91,7

**Tableau IV.9 :** Variation de U et K de la couche de milieu du PEHD100 pour un vieillissement en gel et dégel avec différentes entailles.

Couche Intérieure	W (mm)	B (mm)	A (mm)	S (mm <sup>2</sup> )	$\Phi$	BW $\Phi$ (mm <sup>2</sup> )	U (J)	K (J/cm <sup>2</sup> )
1	10	4	0,5	38	2,612	99,26	21,42	56,37
2	10	4	1,5	34	1,005	34,17	22,44	66
3	10	4	2,5	30	0,639	19,17	22,77	75,9
4	10	4	3,5	26	0,318	8,27	23,44	90,15

**Tableau IV.10 :** Variation de U et K des trois couches du tube PEHD100 pour un vieillissement en gel et dégel avec différentes entailles.

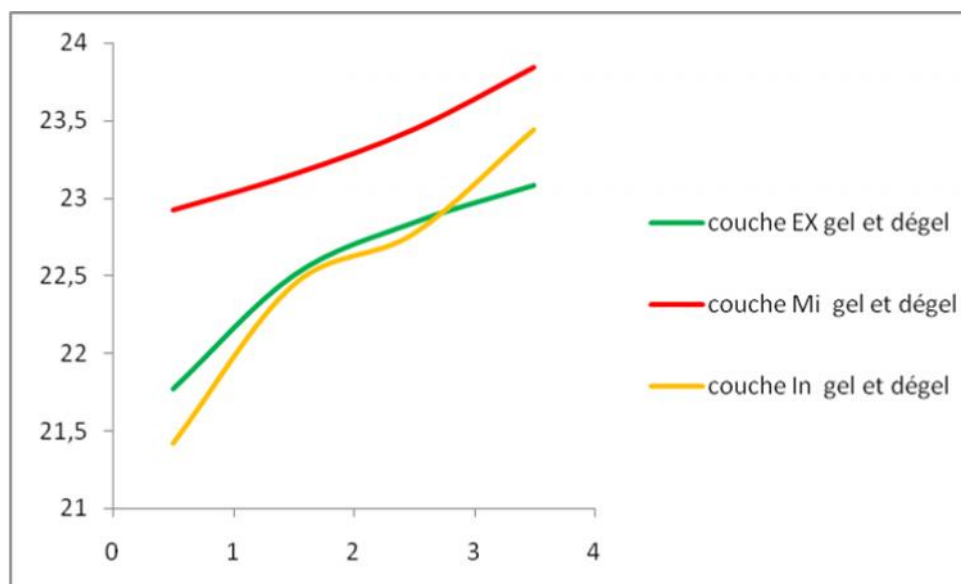
L'entaille en (mm)	Valeurs des' énergies U en (J)		
	Couche extérieure	Couche de milieu	Couche intérieure
0,5	21,77	22,92	21,42
1,5	22,5	23,15	22,44
2,5	22,84	23,44	22,77
3,5	23,08	23,84	23,44

**Tableau IV.11** : Variation d'énergie U des trois couches du tube PEHD100 pour un Vieillissement en gel et dégel avec différentes entailles.

L'entaille en (mm)	Valeurs de la résilience k en (J/cm <sup>2</sup> )		
	Couche extérieure	Couche de milieu	Couche intérieure
0,5	57,29	66,32	56,37
1,5	66,18	68,09	66
2,5	76,13	78,13	75,9
3,5	91,7	91,7	90,15

**Tableau IV.12** : Variation de résilience K des trois couches du tube PEHD100 pour un Vieillissement en gel et dégel avec différentes entailles.

Les tests de l'énergie U effectués sur des éprouvettes à entailles différentes et soumis à un vieillissement artificiel gel et dégel sont représentés sur la figure (IV.20).



**Figure IV.20** : Variation d'énergie U des trois couches pour le tube PEHD100 pour un vieillissement en gel et dégel avec différentes entailles.



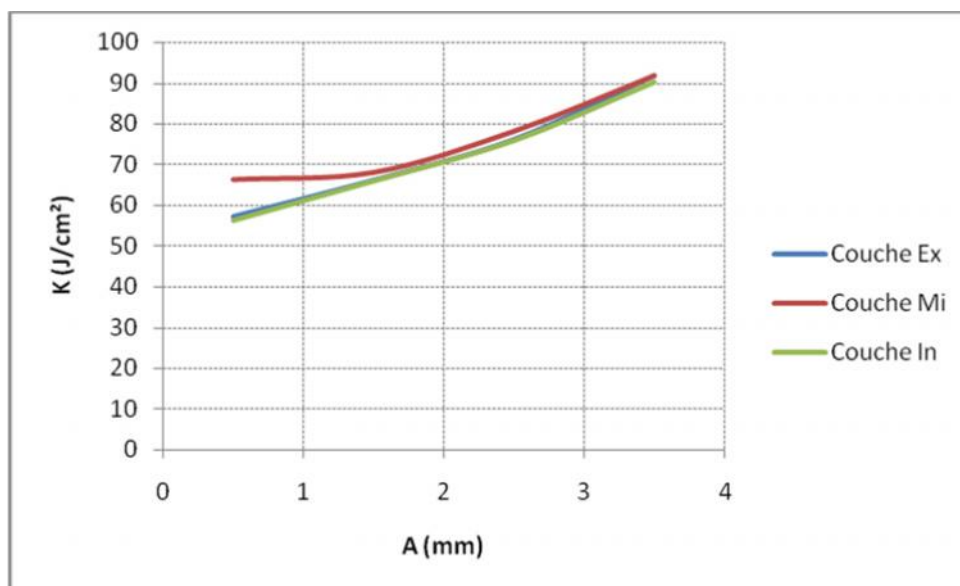
Nous avons tracé à partir des résultats expérimentaux d'essais réalisés des courbes pour quatre (4) entailles différentes (0.5, 1.5, 2.5 et 3.5) pour les couches (extérieure, milieu et intérieure).

Les essais effectués sur les deux couches (extérieure et intérieure) du PEHD100 montrent une allure des courbes à peu près semblables figure (IV.20) pour toutes les éprouvettes à entailles de (1.5 à 3).

A l'inverse, l'essai réalisé sur la couche de milieu montre bien que le comportement du matériau devient différent et la valeur mesurée est supérieure à celles des essais réalisés sur les deux autres couches (extérieure et intérieure). Ce comportement a été expliquée que le PEHD100 refroidit rapidement et moins cristallins sont moins sensibles au choc [70].

Pour ces polymères semi cristallins, il faut éviter les entailles préjudiciables à la résistance au choc.

Les tests de résilience effectués sur des éprouvettes à entailles différentes et soumis à un vieillissement artificiel gel et dégel sont représentés sur la figure (IV.21).



**Figure IV.21** : Variation de résilience K des trois couches pour le tube PEHD100 pour un vieillissement en gel et dégel avec différentes entailles.

Les essais effectués sur les deux couches (extérieure et intérieure) du PEHD100 figure (IV.10) montrent une allure des courbes à peu près semblable pour toutes les éprouvettes à entailles (0.5, 1.5, 2.5 et 3.5).

A l'inverse, l'essai réalisé sur la couche de milieu montre bien que le comportement du matériau devient différent et la valeur mesurée est nettement supérieure pour des faibles entailles (0.5 à 2) mais des taux de résilience faibles. Pour des entailles supérieures (2 à 3), les courbes ont tendance à se superposer mais les valeurs des résiliences augmentent.

#### IV.2.8. Vieillessement naturel exposé au soleil pendant 125 jours :

Nous nous intéressons aux paramètres influençant la cinétique du vieillissement naturel du polyéthylène PEHD100. Les tableaux (IV.13, IV.14, IV.15, IV.16 et IV.17) représentent les valeurs d'énergies U et K obtenues pour le tube PEHD100 en fonction des trois couches du tube PEHD100 vieillissement naturel (exposition au soleil) avec différentes entailles.

Couche Extérieure	W (mm)	B (mm)	A (mm)	S (mm <sup>2</sup> )	$\Phi$	BW $\Phi$ (mm <sup>2</sup> )	U (J)	K (J/cm <sup>2</sup> )
1	10	4	0,5	38	2,612	99,26	21,75	57,24
2	10	4	1,5	34	1,005	34,17	22,44	66
3	10	4	2,5	30	0,639	19,17	23,8	79,33
4	10	4	3,5	26	0,318	8,27	23,5	90,38

**Tableau IV.13 :** Variation de U et K de couche extérieure pour le tube PEHD100 en fonction de vieillissement naturel (exposition au soleil) avec différentes entailles.

La figure IV.22 représente un faciès de rupture d'une éprouvette de la couche extérieure entaillée en forme de V après impact



**Figure IV.22:** faciès de rupture de l'éprouvette de la couche extérieure entaillée après impact

Couche de milieu	W (mm)	B (mm)	A (mm)	S (mm <sup>2</sup> )	$\Phi$	BW $\Phi$ (mm <sup>2</sup> )	U (J)	K (J/cm <sup>2</sup> )
1	10	4	0,5	38	2,612	99,26	22,92	60,32
2	10	4	1,5	34	1,005	34,17	23,15	68,09
3	10	4	2,5	30	0,639	19,17	23,44	78,13
4	10	4	3,5	26	0,318	8,27	23,84	91,7

**Tableau IV.14 :** Variation de U et K couche de milieu pour le tube PEHD100 en fonction de vieillissement naturel (exposition au soleil) avec différentes entailles.

Couche Intérieure	W (mm)	B (mm)	A (mm)	S (mm <sup>2</sup> )	$\Phi$	BW $\Phi$ (mm <sup>2</sup> )	U (J)	K (J/cm <sup>2</sup> )
1	10	4	0,5	38	2,612	99,26	20	52,63
2	10	4	1,5	34	1,005	34,17	20,44	60,12
3	10	4	2,5	30	0,639	19,17	21,42	71,4
4	10	4	3,5	26	0,318	8,27	22,08	84,92

**Tableau IV.15 :** Variation de U et K de couche intérieure pour le tube PEHD100 en fonction Vieillissement naturel (exposition au soleil) avec différentes entailles.

Après s'être intéressé aux mécanismes de vieillissement artificiel gel et dégel, nous poursuivrons avec un paragraphe consacré au vieillissement naturel.

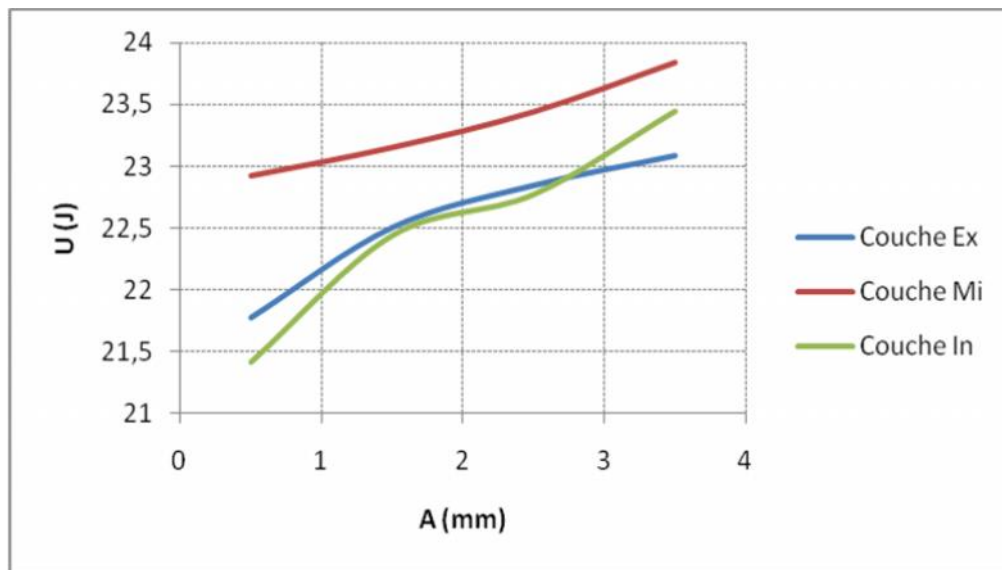
L'exposition du PEHD100 pendant 125 jours au soleil, à une température comprise entre 25°C et 35°C a mis en évidence une différence en termes de vitesse de vieillissement de la température et la vitesse de dégradation comme l'illustrent dans les tableaux (IV.16 et IV.17) et les Figures (IV.22 et IV.23).

L'entaille en (mm)	Valeurs des énergies U en (J)		
	Couche extérieure	Couche de milieu	Couche intérieure
0,5	21,75	22,25	20
1,5	22,44	22,74	20,44
2,5	23,08	23,17	21,42
3,5	23,5	23,58	22,08

**Tableau IV.16 :** Variation d'énergie U des trois couches pour le tube PEHD100 en fonction de vieillissement naturel exposition au soleil et de différentes entailles.

L'entaille en (mm)	Valeurs de la résilience k en (J/cm <sup>2</sup> )		
	Couche extérieure	Couche de milieu	Couche intérieure
0,5	57,24	58,55	52,63
1,5	66	66,88	60,12
2,5	79,33	77,23	71,4
3,5	90,38	90,7	84,92

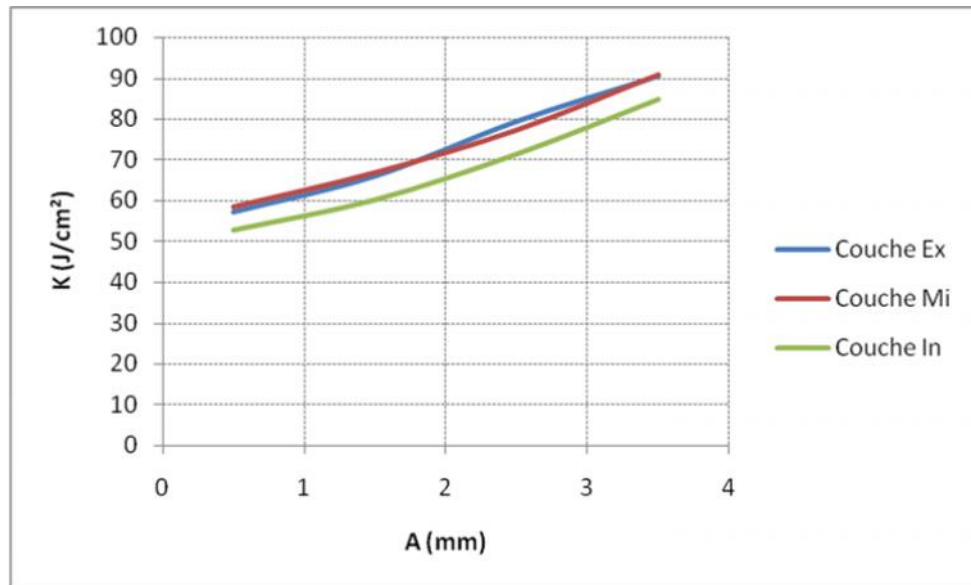
**Tableau IV.17 :** Variation de résilience K des trois couches pour le tube PEHD100 en fonction de vieillissement naturel (exposition au soleil) et de différentes entailles.



**Figure IV.23 :** Variation d'énergie U des trois couches pour le tube PEHD100 en fonction de vieillissement naturel (exposition au soleil) et de différentes entailles.

La figure(IV.22) représentant l'énergie en fonction de l'entaille enregistrée sur les trois couches du PEHD montre que le comportement de la couche du milieu est totalement différent.

L'essai réalisé sur la couche de milieu montre bien que le comportement du matériau devient différent et la valeur de l'énergie mesurée est supérieure à celles des essais réalisés sur les deux autres couches (extérieure et intérieure). Ce comportement a été mis en évidence par [A.DAHOUN] qui explique que le PE refroidit rapidement et moins cristallins sont moins sensibles au choc [70]. Etant donné que la couche extérieure se refroidit moins vite que les deux autres couches, donc les propriétés seront moins dures.



**Figure IV.24:** Variation de résilience K des trois couches du PEHD100 en fonction Vieillessement naturel (exposition au soleil) et de différentes entailles.

Les essais de résilience effectués sur les couches (extérieure et milieu) du PEHD100 figure (IV.23) montrent une allure des courbes à peu près semblable pour toutes les éprouvettes.

A l'inverse, l'essai réalisé sur la couche intérieure montre bien que le comportement du matériau devient différent et la valeur mesurée est nettement inférieure avec des taux de résilience faibles.

En conclusion, l'exposition du PEHD100 à la lumière solaire, provoque une évolution généralement irréversible de leurs propriétés d'usage. Comme nous venons de le démontrer, il est possible de comprendre pourquoi cette évolution se produit et il est possible d'en analyser les conséquences.

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. Cette recherche ouvre donc de nouvelles voies qui permettront d'optimiser la durée de vie du matériau polymère dans les conditions d'utilisation qui sont celles de son environnement d'usage.

### IV.3. Comparaison et influence des modes de vieillissement

Les phénomènes de vieillissement sont semblables, avec une cinétique différente.

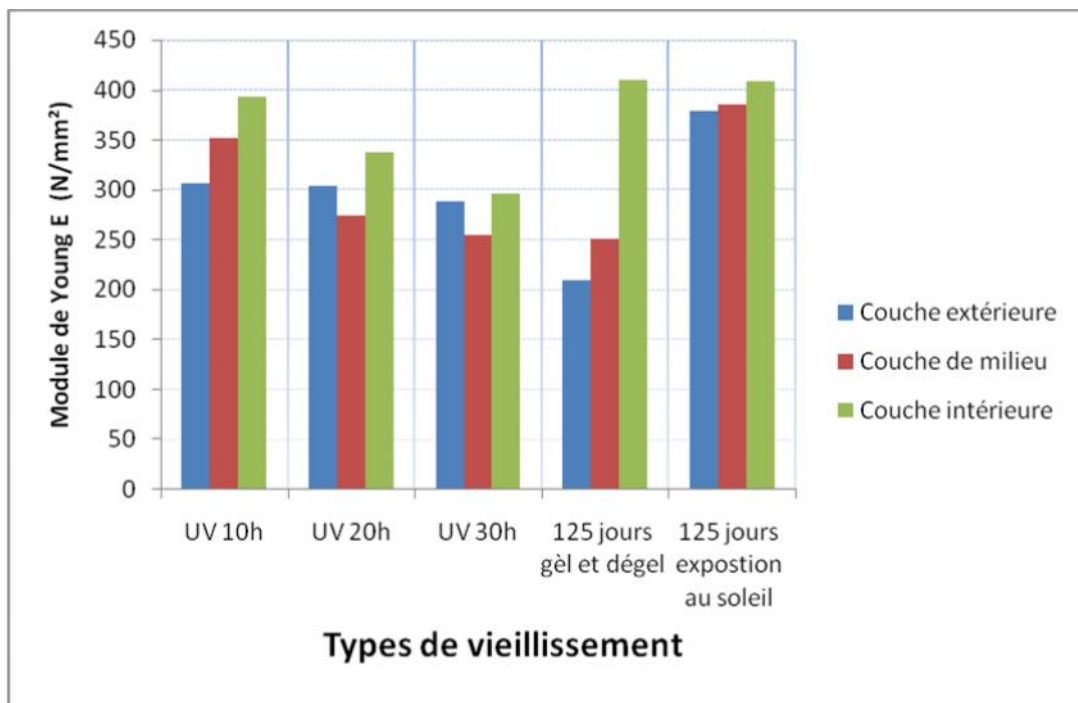
Nous pouvons donc en conclure que les effets du vieillissement sur notre matériau influent sur le comportement mécanique, laissant suggérer des mécanismes de dégradation différents.

La variation de module de Young pour les trois couches pour le tube PEHD100 en fonction de différents types de vieillissement est représentée dans le tableau (IV.18).

	Valeurs de module de Young E en (N/mm <sup>2</sup> )				
	Vieillissement UV			Vieillissement gèl et dégel	Vieillissement naturel
	10h	20h	30h	125 jours	125 jours
Couche extérieure	306.72	303.80	288.60	209.94	378.58
Couche de milieu	351.42	274.60	255.19	250.92	385.52
Couche intérieure	392.83	337.27	296.37	410.16	408.38

**Tableau IV.18 :** Variation de module de Young pour les trois couches pour le tube PEHD100 en fonction de différents types de vieillissement.

La variation de module de Young pour les trois couches du tube PEHD100 pour différents types de vieillissement est représentée la figure IV.25.



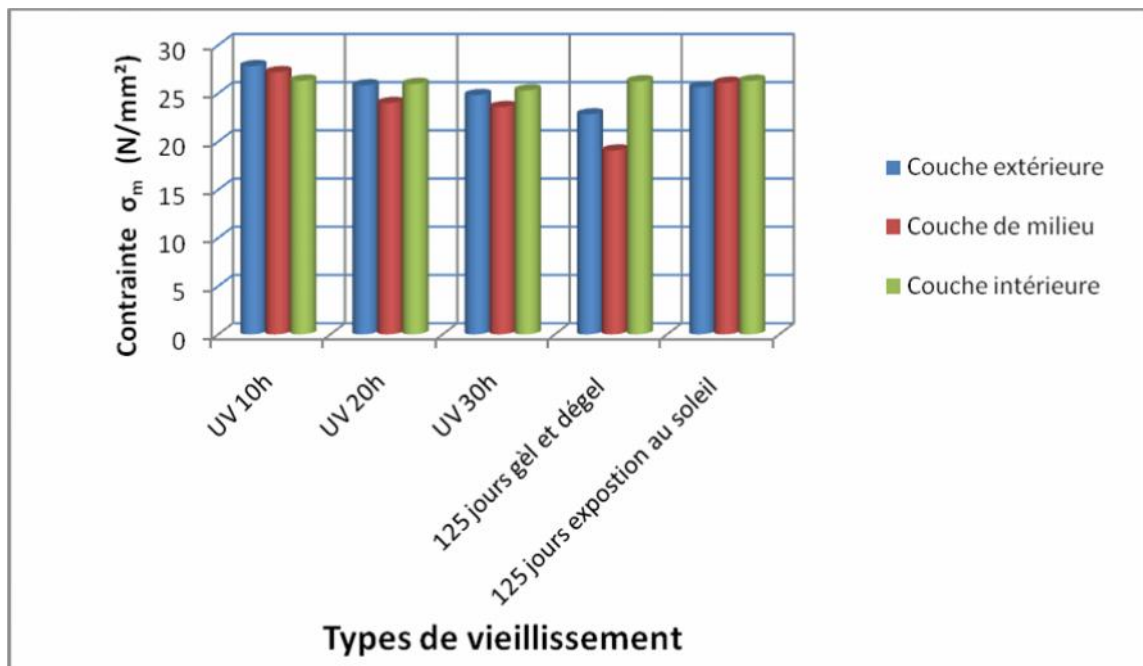
**Figure IV.25:** Variation de module de Young pour les trois couches du tube PEHD100 pour différents types de vieillissement.

La variation de la contrainte maximale des trois couches pour le tube PEHD100 en fonction de différents types de vieillissement est représentée dans le tableau (IV.19).

	Valeurs de la contrainte maximale $\sigma_m$ en (N/mm <sup>2</sup> )				
	Vieillissement UV			Vieillissement gél et dégel	Vieillissement naturel
	10h	20h	30h	125 jours	125 jours
Couche extérieure	27.82	25.83	24.82	22.82	25.63
Couche de milieu	27.20	24	23.58	19.07	26.10
Couche intérieure	26.32	25.97	25.31	26.25	26.30

**Tableau IV.19 :** Variation de la contrainte maximale des trois couches pour le tube PEHD100 en fonction de différents types de vieillissement.

La variation de la contrainte maximale des trois couches pour le tube PEHD100 en fonction de différents types de vieillissement est représentée dans la figure IV.26.



**Figure IV.26:** Variation de la contrainte maximale des trois couches pour le tube PEHD100 en fonction de différents types de vieillissement.

Les figures (IV.25 et 26) présentent la comparaison des résultats obtenus du module de Young et de la contrainte maximale en fonction des différents types de vieillissement.

Comme nous pouvons le constater, l'évolution du comportement est sensiblement différente dans le cas du vieillissement UV, du gel-dégel et l'exposition au soleil. L'allure

générale des histogrammes montre une nette diminution du module de Young, constatée au cours du vieillissement UV.

L'allure générale des histogrammes représentant la contrainte maximale en fonction des différents modes de vieillissement montre une nette diminution de cette contrainte dans le cas du gel-dégel et principalement pour la couche du milieu. Ce qui laisse penser que les mécanismes de dégradation pour les différents modes de vieillissement ne sont pas les mêmes.

Ce résultat semble indiquer que le matériau réagit différemment en fonction du type de vieillissement.

Ces résultats montrent le rôle clé de la représentativité du milieu dans la dégradation du matériau. Nous pouvons donc en conclure que les effets du vieillissement sur notre matériau influe sur le comportement mécanique, laissant suggérer des mécanismes de dégradation différents.

#### **IV.4. Conclusion**

Les essais de choc nous ont conduits dans un premier temps à nous intéresser aux courbes de l'énergie et la résilience en fonction de la durée D'irradiation UV et de la profondeur de l'entaille.

Nous constatons un effet durcissant du vieillissement sur le matériau et des différences entre les échantillons non irradiés et irradiés.

Le rayonnement ultraviolet, la température et l'humidité sont des facteurs prépondérants dans le Processus de vieillissement.

Les résultats des tests de vieillissement artificiel doivent être interprétés avec prudence car les phénomènes observés lors du vieillissement naturel et ceux produisant dans des conditions artificielles ne sont pas toujours concordants.

Par contre, les résultats des tests de vieillissement artificiel ne peuvent pas être utilisés pour connaître le comportement au vieillissement naturel.

La dégradation des caractéristiques mécaniques des polyéthylènes après une exposition de l'ordre de 125 jours très importants. Il est donc nécessaire de maîtriser précisément la composition du polyéthylène utilisé et de caractériser son comportement après vieillissement par des tests de résistance mécanique.

Néanmoins de nombreux auteurs ont rapporté des dégradations après exposition des polyéthylènes l sous rayonnements UV ( $\lambda > 300$  nm) [71] [72] [73].



# Conclusion générale

## Conclusion Générale

L'objectif de ce mémoire était d'une part, de contribuer à une meilleure compréhension des mécanismes de vieillissement naturel et artificiel du PEHD100, et d'autre part, d'établir une méthodologie permettant de diagnostiquer l'état de dégradation.

Le rayonnement ultraviolet, la température et l'humidité sont des facteurs prépondérants dans le processus de vieillissement.

Nous avons étudié le processus du vieillissement naturel, alterné gel-dégel et en enceinte UV pour un tube en PEHD100.

Les résultats obtenus ont montré la très grande sensibilité du vieillissement capable dès les premières heures de mettre en évidence des modifications des propriétés du PEHD100

Les essais de traction nous ont conduits dans un premier temps à nous intéresser aux courbes de contrainte-déformation. Nous constatons un effet durcissant du vieillissement sur le matériau et des différences entre les échantillons selon la durée irradiés.

Il apparaît également une diminution de l'allongement à rupture avec le type de vieillissement, cependant le module d'Young varie d'un cas à l'autre.

Les essais de traction effectués sur le polymère PEHD100 ont montré que la déformation varie en fonction de la couche.

Les essais de choc nous ont conduits dans un premier temps à nous intéresser aux courbes d'énergie et la résilience en fonction de durée d'irradiation aux UV, condition de gel et dégel, vieillissement naturel et la profondeur de l'entaille.

Lors des essais de résilience nous avons constaté les conclusions suivantes :

- ✓ Les propriétés mécaniques varient avec différentes couches. Les couches extérieures sont moins performantes que celles du milieu et de l'intérieur
- ✓ Les propriétés mécaniques sont aussi influencées de manière significative par les processus de fabrication.

La fragilisation serait causée par les coupures de chaîne amorphe.

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.

En conclusion, l'exposition de PEHD100 à la lumière solaire, provoque une évolution généralement irréversible de leurs propriétés d'usage. Comme nous venons de le démontrer, il est possible de comprendre pourquoi cette évolution se produit et il est possible d'en analyser les conséquences.

D'une manière générale, les cycles de gel et dégel ont influencé les propriétés mécaniques du PEHD. Le froid a produit une nette diminution de la résistance en traction et en UV a dégradé ces mêmes propriétés d'environ 25 %. Les modules sont significativement influencés par le gel et dégel principalement pour les couches extérieures et milieux.

La comparaison des résultats obtenus fait ressortir que les effets du vieillissement sur notre matériau influent sur le comportement mécanique, laissant suggérer des mécanismes de dégradation différents.

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. Cette recherche ouvre donc de nouvelles voies qui permettront d'optimiser la durée de vie du matériau polymère dans les conditions d'utilisation qui sont celles de son environnement d'usage.

# Références bibliographiques

## Références bibliographique

- [1] **M. Carrega.**, Les polymères de la molécule à l'objet, EDP Science, Cedex, France, 1999.
- [2] Gas Research Institute, Pipeline Statistics, Distribution and Transmission, Annual Mileage Totals, ([www.gri.org/pub](http://www.gri.org/pub)), Chicago 2002.
- [3] **C. Munier, E. Gaillard-Devaux, A. Tcharkhtchi, J. Verdu, J. Mater.**, Sci., 2002, 37, p.4159.
- [4] **R. Khelif .**, Etude et analyse de la rupture des tubes en polyéthylène pour le transport de gaz : optimisation par la fiabilité, Thèse de Doctorat, université de Annaba, avril 2006.
- [5] **R. Dekioug.**, Etude et relation de l'influence de la vitesse de déformation sur la dimension fractale et sur la ténacité dans le cas d'un Polycarbonate, Thèse de Doctorat, Université de Metz, France, juillet 1997.
- [6] **M. Reyne.**, Technologie des plastiques, HERMES, Paris, 1998.
- [7] Propriétés, synthèses, polymérisation, utilisation. Des cours de chimie, Site internet : [www.chimie-sup.fr](http://www.chimie-sup.fr)
- [8] **D.GRIDAINE.**, Structure et propriétés des polymères 2009-2010.
- [9] **N.BROWN., Ed .W.Brostow et R.D. cornelieusseau., Hanser.,** Munich yield behavior of polymers, in "failure of plastics"1986.
- [10] **H. H. Kausch, N. Heymans, C. J. Plummer, P. Decroly.**, Matériaux polymères : Propriétés mécaniques et physiques Principe de mise en œuvre. Lausanne 2001.
- [11] **E. Showaib, A., Moet.,** Mechanistic analysis of fatigue crack initiation in medium-density polyethylene, Journal of Materials Science, 1993,28, p.3617-3625,.
- [12] **J. Bost.**, Matières plastiques II, Technologie-plasturgie, Technique et documentation, Paris, 1982.
- [13] **R.L.Ayres.**, Basic structure-Property relationship for PE pipe resins, Tenth plastic fuel gas pipe symposium, AGA 1987.
- [14] **W Gottfried, F. B., Ehvenstein.**, Matériaux polymères, Structure, propriétés et application, Hermès, Paris 2000.
- [15] **C.A.Naudin.**, Nomenclature, Classification et formules chimiques des polymères, Technique de l'ingénieur, traité plastiques et composites, A 3035, février 1995.
- [16] **SAPE POLYTEK ©, Route de Saucats , Z.A. Jarry , 33610 CESTAS ,** Plan d'accès Tél. : +33 (0)5 57 97 90 10 - <http://www.polytek.fr/>

- [17] **J.P.TROTIGNON., J.VERDU, M. PIPERAUD., A. OBRACZYNSKI.,** Structures-propriétés, mise en œuvre et normalisation, précis de matière plastique, 2<sup>ème</sup> Edition, NATHAN. Paris, 1996.
- [18] **M Colombié .,** Pratique des matériaux industriels, propriétés, choix, utilisation, Volume 5, DUNOD, Paris, juillet 2000.
- [19] **A.BLAGA.,** CBD-157-F. Propriétés et comportement des matières plastiques (1975).
- [20] **J. Blunt.,** Matières plastiques, Extrait de la Revue DIM avril 1990.
- [21] **F. Ashby et D.RH. Jones.,** Matériaux 2, Microstructure et mise en œuvre, Dunod, Paris 1991.
- [22] **P'IFTH.,** Etude du vieillissement des produits textiles de type sangles, élingues et cordes toronnées, Rapport, 2004, pp .64.
- [23] **Clermont Ferrand.,** Méthodes d'essai de la durabilité des matériaux polymères pour la construction automobile, Journée d'étude du CNEP, 18 mars 2004.
- [24] **A.DAHOUN., C.G'SELL., A.MOULINARI et G.CANOVA.,** plastics behavior and deformation texture of poly (ether Ketene) under uniaxial tension and simple shear, Edition ASME New York 1993.
- [25] **B. BOSSU., P. DUBOIS et ,M. LECORDIER.,** CONTRIBUTION AU PROBLEME DE LACORROSION ET DU VIEILLISSEMENT DES PLASTIQUES, France.
- [26] **Frédérique Salpin.,** Laine et Colorants : fixation, quantification et vieillissement. Etude par spectrométrie Raman, THESE DE DOCTORAT, Soutenue le 14 mars 200
- [27] **McMILLAN P.F., HOFMEISTER A.M.,** Infrared and Raman Spectroscopy. In Spectroscopic methods in mineralogy and geology. Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America, 1988, vol. 18, p. 99-160.
- [28] **McMILLAN P.F., HESS A.C.,** (1988) Symmetry, Group Theory and Quantum Mechanics-. In Spectroscopic methods in mineralogy and geology. Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America, 18, pp. 11-62.
- [29] **ACHWAL W. B.,** Use of UV absorbers for minimizing photo degradation of disperse dyes as well as polyester fiber, Colourage, 1994, June, p. 21-22.
- [30] **Tang, L., Sallet, D., Lemaire, J.,** Macromolécules, 1981, 15, p.1437.
- [31] **J. Gutierrez, F. LE LAY. P. Iloarau.** Etude du vieillissement de composites verre résine en milieu marin., Paris, décembre 1992. p. 346-354.
- [32] **AGUIAR J.B.,** Durability of polymeric pipes in contact with domestic products, Construction and building materials, 1999. 13. p. 155-157.

- [33] **LENIAIRE J.**, Prédiction du comportement à long terme des matériaux polymères, *Journal de Chimie Physique*, 1998, 95.p. 1386.1395.
- [34] **Dr.S.COEAUVT.**, Effets biologiques des rayonnements non-ionisants.2005, p.49.
- [35] **J.VERDU.**, Traité des matières plastiques : Action de l'eau, *Techniques de l'ingénieur*, 1985 A3165.
- [36] **Philippe.B.**, Vers une prévision de la durée de vie des polymères géosynthétiques *Principes de base* , 2003 , 243 ,p. 47-69.
- [37] **STRLIK L.C.E.**, *Physical ageing in amorphous polymers and other materials*, Elsevier, Amsterdam, 1978.
- [38] **FREURE C., CHEN G., HORTON J.H.**, Examination of solvent interactions at the surface of poly(ethylene) terephthalate films using atomic force microscopy and infrared spectroscopy, *Surface Science*, 1999, 437, p. 231-238.
- [39] **LAMBERT .S., DUQUENNOI C., TCHARKHTCHIA.**, Utilisation des géomembranes en altitude:1,1999. p. 285-292.
- [40] **THOMAS R.W., KOERNER R.M.**, *Advances in HPDE Barrier walls* , 1996,14, p. 393-40.
- [41] **T.Grossetête,A.Rivaton,J.L.Gardette,C.E.Hoyle,M.Ziemer,D.R.Fagerburg,H.Clauber**, *Polymer*,41,3541,2000.
- [42] **A.Rivaton,B.Mailhot,J.Soulestin,H.Varghese,J.L.Gardette,Eur.Polym.J.**,respectueux de l'environnement pour l'utilisation de profilés dans le bâtiment. Thèse , Université Blaise Pascal, DÉCEMBRE 2006 38,p.1349.
- [43] **Han, S., Kim. C., Kwon. D.**, *Polymer Degradation and Stability*, 1995 47, p. 203.
- [44] **Han, S., Kim, C., Kwon, D.** *Polymer*,1997 38 (2), p.317.
- [45] **Scheirs, J., Bigger, S. W., Delatycki, O.**, *Polymer* 1991,32 (11), p2014.
- [46] **J.V. Gulmine., P.R. Janissek., H.M. Heise., et L. Akcelrud.**, Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering, *Polymer degradation and stability* , 2003,79(3), p.385–397.
- [47] **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*, 2003 81(2), p.367–373.
- [48] **J.L. Philippart, C. Sinturel, R. Arnaud, et J.L. Gardette.**, Influence of the exposure parameters on the mechanism of photooxidation of polypropylene. *Polymer degradation and stability*, 1999, 64(2):213–225.

- [49] 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* , 1995,49,p.151–161.
- [50] **N.D. Searle.**, Activation Spectra of Polymers and Their Application to Stabilization and Stability Testing, Handbook of Polymer Degradation chapter 16, Dekker, 2000. p. 605–643.
- [51] **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), 1997, p.55–59.
- [52] **H.D. Hoekstra., J.L. Spormaker., J. Breen., L. Audouin., et J. Verdu.**, UV-exposure of stabilized and non-stabilized HDPE films: physico-chemical characterization. *Polymer degradation and stability*, 1995, 49(2),p.251–262, 1995.
- [53] **L. Guadagno., C. Naddeo., V. Vittoria., G. Camino., et C. Cagnani.**, Chemical and morphological modifications of irradiated linear low density polyethylene (HDPE). *Polymer Degradation Stab.* 2001, 72p.175–186.
- [54] **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. *Polymer Degradation Stab.* 2000 , 67p.57–67.
- [55] **R. Satoto., W.S. Subowo., R. Yusiasih, Y. Takane., Y. Watanabe., et T. Hatakeyama.**, Weathering of high-density polyethylene in different latitudes. *Polymer Degradation Stab.* 1997, 56,p.275–279.
- [56] **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* , 1993,39(3),p.285–292,.
- [57] **White, J.R., et A.V. Shyichuk.**, Effect of stabilizer on scission and crosslinking rate changes during photo-oxidation of polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, 2007. 92(11), p. 2095-2101.
- [58] Gulmine, J.V. et L. Akcelrud, Correlations between structure and accelerated artificial ageing of XLPE. *European Polymer Journal*, 2006. 42(3): p. 553-562.
- [59] **D. THENON., J. DEVALLOIR.**, TRE INSTRUMENTATION D'UN CHOC CHARPY, Ecole des Mines de Douai, 2002, p.5.
- [60] **Dominique Appert.**, longévité des polymères, 9 octobre 2007, p.3.



- [61] **L. DOUMINGE.**, Etude du comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation ultraviolette ou sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence, Thèse de Doctorat, Université de La Rochelle, Mai 2010.
- [62] **I.Narisawa and A.F.Yee.**, Grazing and fracture of polymers, Ed **P.H.R.W.Cahn ,E.J.Kramer.**, Materials science and technology, New York 1993.
- [63] **B. Fayolle.**, Fragilisation des polymères induite par dégradation, aspect cinétiques. Habilitation à Diriger des Recherches, 2009.
- [64] **M.A. Kennedy., A.J. Peacock., et L. Mandelkern.**, Tensile properties of crystalline polymers: Linear polyethylene. *Macromolecules*, 1994, 27:p.5297–5310.
- [65] **Yang, R., et al.**, Effects of inorganic fillers on the natural photo-oxidation of high-density polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 2005. 88(2): p. 333-340.
- [66] **Guadagno, L., et al.**, Chemical and morphological modifications of irradiated linear low density polyethylene (LLDPE). *Polymer Degradation and Stability*. 2001. 72(1): p. 175-186.
- [67] **Craig, I.H., et al.**, Photo-induced scission and crosslinking in LDPE, LLDPE, and HDPE., *Polymer Engineering and science*, 2005. 45(4): p. 579-587.
- [68] **VERDU J.**, Vieillissement chimique des plastiques : aspects généraux, *Techniques del'Ingénieur, traité Plastiques et Compostes*, AM 3 151, p.14.
- [69] **VERDU J.**, Différents types de vieillissement chimique des plastiques, *Techniques del'Ingénieur, traité Plastiques et Compostes*, AM 3 152, p.14.
- [70] **A.DAHOUN., C.G'SELL, A., MOULINARI., G.CANOVA**, plastics behavior and deformation texture of poly (ether Ketene) under uniaxial tension and simple shear, Edition ASME New York 1993.
- [71] **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 (HDPE). *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91(3):437–443.
- [72] **J.R. MacCallum.**, Kinetics and Mechanisms of Photo-Oxidation Processes., *Developments in Polymer Degradation*, 1985, p191–205.
- [73] **V.L. Vakula., E.B. Orlov., N.A. Konstantinova., N.V. Kanatchikova., et V.V. Lavrentev.**, The effect of the actual contact surface on the auto-and adhesion bond formation during the welding of photo-aged polyethylene films. *Polymer Science USSR* , 1991, 13(8).