

Université du 8 mai 1945 – Guelma
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie Mécanique



Mémoire de master

Présenté par : **Boulahasyasser**

Master

Option : CONCEPTION ET PRODUCTION INDUSTRIELES

=====

***Etude des Propriétés mécaniques du
PEHD 80 est PVC après le vieillissement***

=====

Sous la Direction de :

Dr.A. Belbah

Année universitaire 2014/2015

III.1. INTRODUCTION

Il est nécessaire d'acquérir une meilleure connaissance des phénomènes impliqués dans le vieillissement et la durabilité des PEHD. La nécessité d'assurer des performances pendant des durées de vie conduisent à connaître les phénomènes impliqués dans le vieillissement des canalisations en PEHD et en PVC et à prédire leur durée de vie. Cette prédiction doit reposer sur une connaissance et la compréhension des mécanismes de vieillissement à l'œuvre lors du vieillissement réel.

La première étape de mon travail correspond au départ à la réalisation des essais de vieillissement sous différents modes à savoir les UV, à basse température (-20°C), à l'eau chaude à 60°C, à l'eau distillée et enfin l'eau de mer.

La seconde étape consiste à étudier le comportement au choc de ces deux matériaux après vieillissement.

Ce travail de master a pour objectif de compléter la connaissance de ces deux étapes, en identifiant et quantifiant les mécanismes impliqués dans le vieillissement. Il a pour objectif de vouloir comparer du vieillissement réel à des vieillissements accélérés en laboratoire.

III.2. Partie expérimentale

Ce travail porte sur l'étude comparative des mécanismes de vieillissement PEHD80 et du PVC et de leurs conséquences sur sa structure cristalline et sur ses propriétés mécaniques.

III.2.1. Matériaux étudiés

Pour notre étude les matériaux considérés sont des tubes en polyéthylène de haute densité PEHD80 et en PVC, de diamètres extérieur 36mm et intérieur 26mm et 5mm d'épaisseur, destinés à la distribution de gaz naturel supportant une pression nominale en service de 4 bars et aussi à la distribution de l'eau ils sont de fabrication Française (Poly Gaz) Figure (III.1).



Figure III.1 : Tube en PEHD

III.2.2. Essais mécaniques

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 :

- l'abaissement de la température.
- l'augmentation de la dimension des pièces (forme, Ex : tube ou barre pleine)
- l'augmentation de la vitesse de déformation.

Les essais mécaniques sont l'étape indispensable pour accéder aux grandeurs caractéristiques des matériaux en passant par la ténacité. Le moyen le plus ancien pour caractériser la fragilité d'un matériau est l'essai de résilience sur une éprouvette entaillée ou non.

L'essai mécanique adapté est la résilience. Cet essai est destiné à caractériser la fragilisation du métal sous l'action d'un choc soit pour la mesure des propriétés mécaniques du matériau.

III.2.3. Préparation et forme des éprouvettes

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.

Les éprouvettes les plus fréquemment utilisées pour l'essai de résilience aujourd'hui sont les types ISO179-1 (figure III.2).

L'éprouvette est entaillée en forme de V avec des dimensions standardisées (80x10x4) mm.

Les éprouvettes ont été découpées par un emporte-pièce à l'unité é GNL SKIKDA.

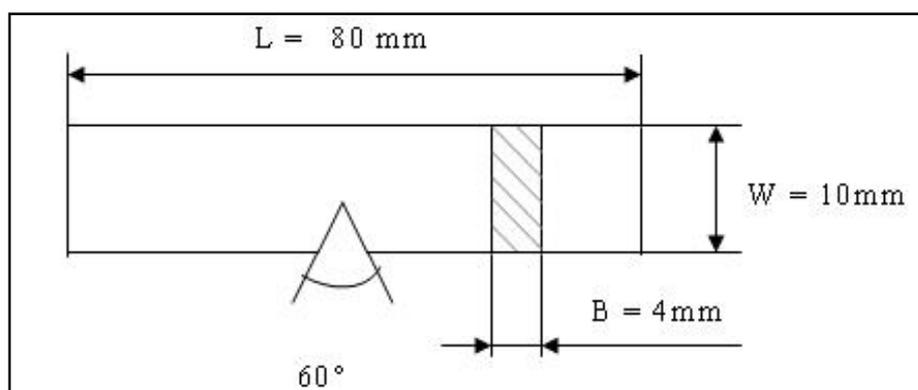


Figure III.2: éprouvettes standardisées ISO179-1

III.2.4. Protocole de vieillissement

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.

Effectuer des essais de vieillissement dans des conditions contrôlées représentatives du vieillissement naturel ou artificiel, donc comparables à ce qui se produirait lors de l'utilisation du matériau à l'extérieur sur de très longues périodes. Pour simuler le vieillissement les échantillons ont été placés dans différents milieux et cinq modes de vieillissement ont été sélectionnés.

En particulier, pour cette étude, les échantillons de PEHD ont été vieillis dans l'eau distillée, l'eau de mer, l'eau chaude et sous UV artificiel et en fin à basse température -20°C . Des tests mécaniques sous choc permettront d'établir une corrélation entre l'évolution des propriétés mécaniques au cours du vieillissement et celle de la structure cristalline du polymère.

III.2.5.Appareillage pour vieillissement

III.2.5.1. Lampe UV

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

L'influence de l'exposition ultraviolette sur plusieurs propriétés physico-chimiques a déterminée en fonction du temps d'exposition[59].

Parmi les facteurs de vieillissement, les effets d'exposition aux radiations Ultraviolettes ont notamment été étudiés[60].



Figure. III.3: Représentant la lampe d'ultraviolet

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 de visible. L'utilisation de ce type de lampe, mimant les conditions réelles d'exposition, est donc favorable à la réalisation de vieillissements artificiels accélérés [61].

III.2.5.2.Caractéristique des lampes UV

Solution économique pour vos analyses par fluorescence. Elle peut recevoir 1 ou 2 lampes manuelles UV type VL-6(6 w) et dans les trios longueurs d'onde suivantes : 254-312-365nm ou mixte.

III.2.6. Vieillissement des échantillons

Afin d'étudier le vieillissement du polyéthylène haute densité et du PVC, les échantillons réalisés suivant la méthode décrite dans le précédent paragraphe sont irradiés dans une enceinte avec une longueur d'onde monochromatique dans la gamme des ultraviolet (365 nm ; correspondant respectivement aux UVB) et une température de 40 °C. La longueur d'onde correspondant aux UVB va nous permettre de nous rapprocher d'un vieillissement naturel. L'irradiation des échantillons est réalisée sur une face de façon à avoir une dégradation la plus homogène possible.

Pour notre cas, une étude de vieillissement a été menée sur des éprouvettes confectionnées à partir de tubes en PEHD 80 et PVC. Plusieurs essais ont été effectués sur ces éprouvettes dont le but d'observer la différence de comportement dans les différents états de vieillissement a été effectué dans les conditions qui suivent.

Nous nous sommes intéressés à la dégradation du PEHD 80 vieilli et non vieilli. Pour cela des éprouvettes ont soumises à différents mode de vieillissement :

- Vieillissement dans l'eau chaude à température 60°C pendant 10, 20, et 30 heures
- Vieillissement sous la lampe ultraviolette pendant 10, 20, et 30 heures avec une longueur d'onde 365nm
- Vieillissement dans l'eau distillée pendant 10, 20, et 40 jours
- Vieillissement dans l'eau de mer pendant 10, 20, et 40 jours
- Vieillissement sous température -20°C pendant 10, 20, et 40 jours

Ce chapitre a pour objectif de décrire le comportement mécanique du polyéthylène haut densité PEHD 80 et du PVC ayant subi différents vieillissement.

Plusieurs essais de résilience ont été effectués dont le but de faire une étude comparative du comportement mécanique des deux matériaux.

III.2.7.Essai de résilience

Le vieillissement des échantillons a été suivi par une caractérisation appelée résilience ou résistance au choc sur un mouton pendule Charpy. Pour chaque essai deux éprouvettes ont été testées, éprouvette tube de gaz et l'autre de l'eau aussi avec entaille et sans entaille. Et à

partir des valeurs mesurées on calcule l'énergie absorbée et on en déduit la résilience de la paroi du tube.

III.7.1. Machine d'essai de résilience

Les essais de résilience ont été réalisés au laboratoire de Sciences des Matériaux.

III.7.2. Principe de l'essai de résilience

L'essai consiste à rompre d'un seul coup de mouton pendule une éprouvette non entaillée ou entaillée en son milieu et reposant sur deux appuis. On détermine l'énergie U absorbée dont on déduit la résilience est l'énergie nécessaire pour produire la rupture de l'éprouvette, exprimée en Joule/cm^2 figure (III.3), mouton de Charpy.



Figure III.4 : Machine d'essai de choc Charpy

Pour effectuer un essai, on écarte le bras jusqu'à ce que le marteau atteigne sa position initiale H 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 $U = mg(H_0 - H_1)$

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

$$K=U/B.W$$

K : Résilience en (j/cm^2)

B : l'épaisseur de l'éprouvette

W : largeur de l'éprouvette

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.

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 PEHD80 l'essai Charpy permet de mesure cette caractéristique.

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

III.3. Résultats et discussion

Nous nous sommes intéressés à la dégradation du PEHD80 et PVC exposés à un vieillissement naturel d'une part(eau de mer, eau chaude.), et à un vieillissement accéléré sous (lampe UV, eau distillée et température de gel) d'autre part.

Nous signalons que toutes les mesures de résilience ont été effectuées sur des éprouvettes rectangulaires de longueur $L = 80 \text{ mm}$, largeur $b = 10 \text{ mm}$ et d'épaisseur $e = 4 \text{ mm}$, conforme à la norme **NF. ISO179-1**.

Pour chaque série, trois éprouvettes sont soumises au test de résilience.

A partir des valeurs mesurées on calcule l'énergie absorbée et on en déduit la résilience de la paroi du tube (peaux et âme).

La valeur maximale de l'énergie se situe au niveau de 25 N.m

$$U=H \text{ max}-H \text{ min.}$$

Afin de déterminer la variation de l'énergie et la résilience en fonction de la durée d'irradiation pour le polyéthylène PEHD80 et le PVC, nous avons représentés par des tableaux(III 2, 3, 4, 5), et des figures (III 5,6,7,8), les résultats expérimentaux obtenus.

Tableau III.1: Représente les valeurs d'énergie mesurée obtenues pour le tube de gaz PEHD80 sans entaille sous différents vieillissements.

| Temps | Non vieilli (N.m) | Eau distillée (N.m) | Eau de mer (N.m) | T = -20°C (N.m) |
|----------|----------------------|------------------------|---------------------|--------------------|
| 10 jours | 1 | 3.6 | 4 | 3.5 |
| 20 jours | 1 | 3.7 | 4.6 | 2.8 |
| 40 jours | 1 | 3.8 | 4.7 | 2.8 |

Le protocole expérimental visait à mesurer la résilience dans différents milieux.

Afin de déterminer la variation de l'énergie et la résilience en fonction de la durée d'irradiation pour le polyéthylène PEHD80 et le PVC, nous avons représentés par des tableaux (III.2,3,4,5,6,7,8,9), et des figures (III.5,6,7,8,9,10,11, et 12), les résultats expérimentaux obtenus.

Les tableaux (III.2,3,4, et 5), et les figures (III.5,6,7, et 8), suivants représentent les valeurs d'énergie (U) absorbé obtenues pour le tube PEHD80 et PVC sans entaille et avec entaille sous différent vieillissement

Tableau III.2 : Représente les valeurs d'énergie (U) absorbé obtenues pour le tube de gaz PEHD80 sans entaille sous différent vieillissement

| Période | U(j) | | | | | |
|----------|-------------|-----------|------------|---------------|-------------------|------|
| | Non vieilli | T = -20°C | Eau de mer | Eau distillée | Eau chaude à 60°C | UV |
| 10 jours | 24 | 22.5 | 23 | 23.1 | 22.8 | 22.5 |
| 20 jours | 24 | 21.2 | 22.8 | 22.9 | 22.5 | 22 |
| 40 jours | 24 | 20.4 | 22.6 | 22.6 | 21 | 20.8 |

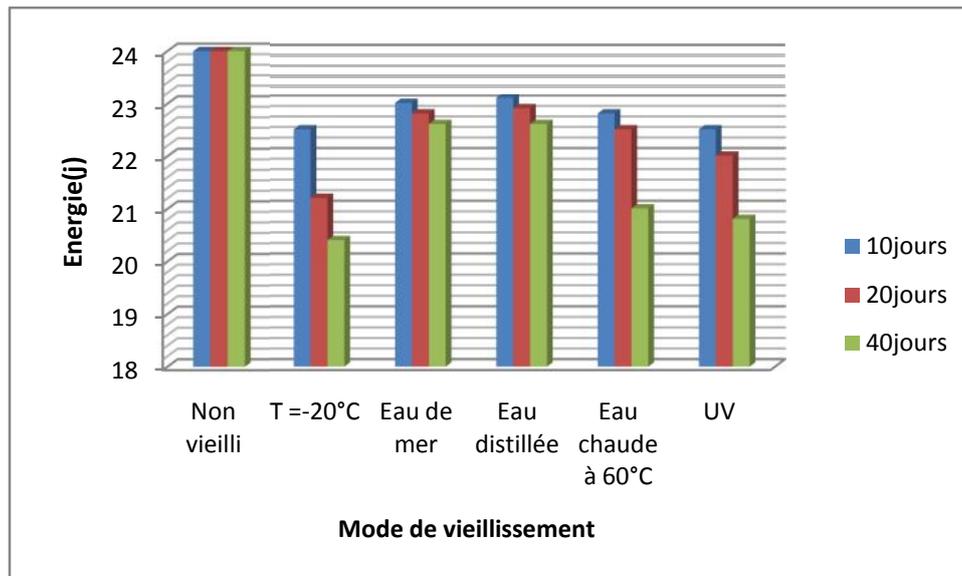


Figure III.5 : Histogramme représentant les valeurs d'énergie (U) obtenue pour les échantillons de tube de gaz PEHD80 sans entaille.

Tableau III.3: Représente les valeurs d'énergie (U) absorbé obtenues pour le tube de gaz PEHD80 avec entaille sous différent vieillissement

| Période | U(j) | | | | | |
|----------|-------------|-----------|------------|---------------|-------------------|------|
| | Non vieilli | T = -20°C | Eau de mer | Eau distillée | Eau chaude à 60°C | UV |
| 10 jours | 23.5 | 21.5 | 21.8 | 22.2 | 22.8 | 22 |
| 20 jours | 23.5 | 20.8 | 21.7 | 22 | 21.5 | 21.8 |
| 40 jours | 23.5 | 19.8 | 21.5 | 21 | 21.1 | 20.8 |

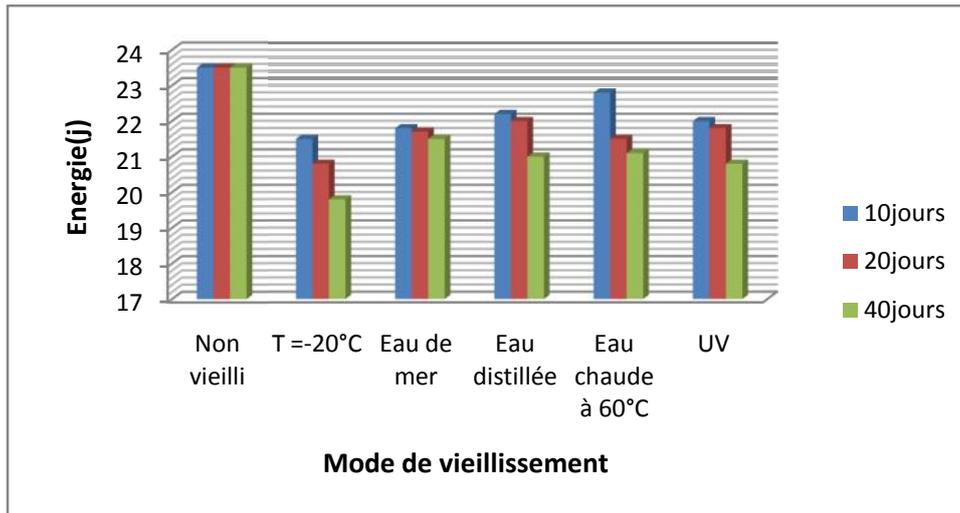


Figure III.6 : Histogramme représentant les valeurs d'énergie (U) obtenue pour les échantillons de tube de gaz (PEHD80) avec entaille.

Tableau III.4 : Représente les valeurs d'énergie (U) absorbé obtenues pour le tube de PVC sans entaille sous différents vieillissements

| Période | U(j) | | | | | |
|----------|-------------|-----------|------------|---------------|-------------------|------|
| | Non vieilli | T = -20°C | Eau de mer | Eau distillée | Eau chaude à 60°C | UV |
| 10 jours | 23.8 | 21.8 | 23 | 23.3 | 22.7 | 21.9 |
| 20 jours | 23.8 | 21 | 22.7 | 23 | 21.4 | 21.6 |
| 40 jours | 23.8 | 20 | 22.4 | 22.8 | 21.1 | 20.4 |

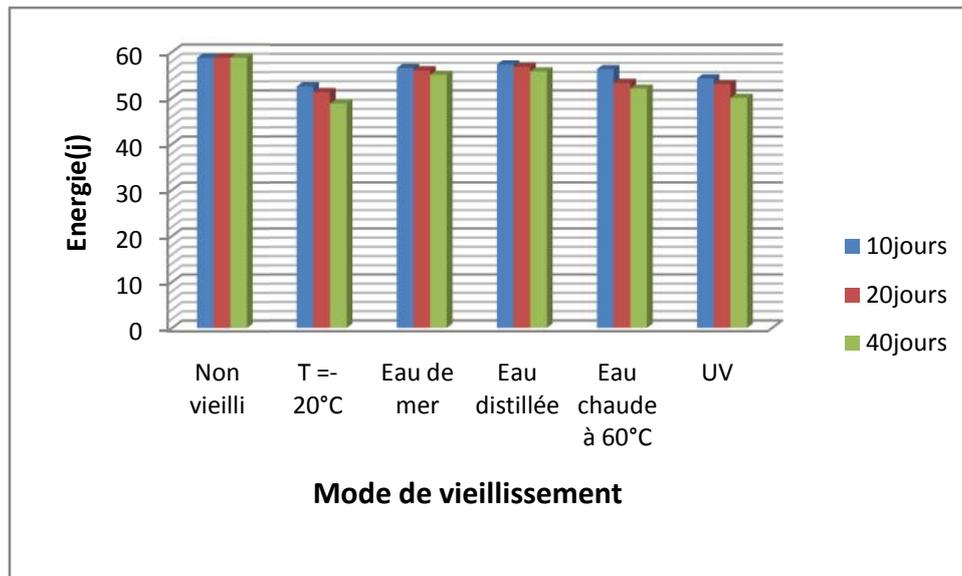


Figure III.7 : Histogramme représentant les valeurs d'énergie (U) obtenue pour les échantillons de tube PVC sans entaille.

Tableau III.5 : Représente les valeurs d'énergie (U) absorbées obtenues pour le tube PVC avec entaille sous différents vieillissements

| Période | U(j) | | | | | |
|----------|-------------|-----------|------------|---------------|-------------------|------|
| | Non vieilli | T = -20°C | Eau de mer | Eau distillée | Eau chaude à 60°C | UV |
| 10 jours | 23.5 | 21 | 22.6 | 22.9 | 22.5 | 21.7 |
| 20 jours | 23.5 | 20.5 | 22.4 | 22.7 | 21.3 | 21.2 |
| 40 jours | 23.5 | 19.5 | 22 | 22.3 | 20.8 | 20 |

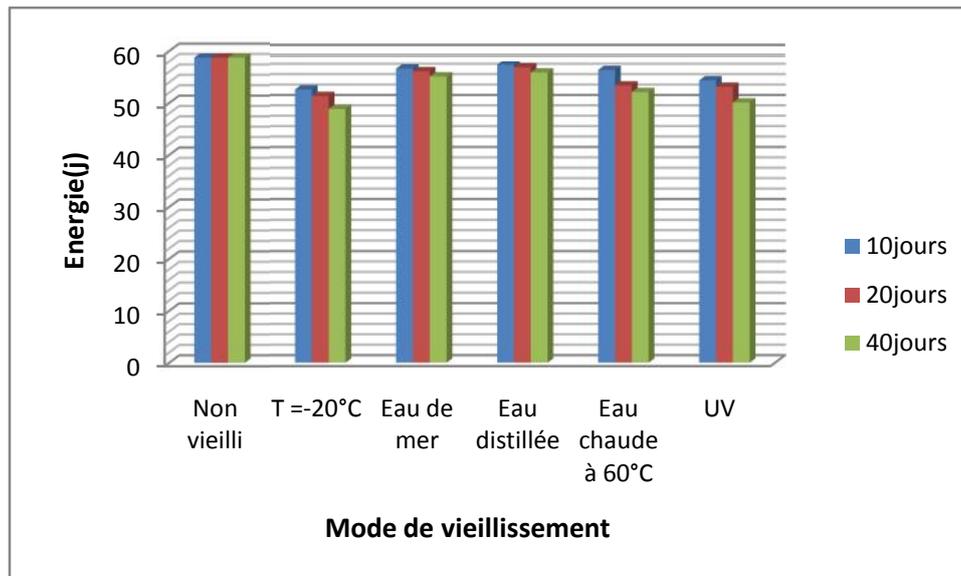


Figure III.8 : Histogramme représentant les valeurs d'énergie (U) obtenue pour les échantillons de PVC avec entaille.

Quel que soit le vieillissement, on obtient toujours le même type de courbe, la symétrie entre vieillissement naturel et accélérer est très nette.

On remarque que le vieillissement sous température -20°C est aussi pénalisant pour le matériau que les autres vieillissements. Le vieillissement en eau de mer a sensiblement les mêmes effets que le vieillissement en eau distillée. Toutes ces observations nous ont permis d'établir des prévisions sur le comportement du matériau PEHD80 et le PVC.

Les résultats obtenus mettent en évidence l'énergie après exposition à :

- en eau distillée le PEHD80 est le polymère le plus résistant et tenace,
- en eau de mer le PEHD80 a un comportement légèrement différent,
- en eau chaude à 60°C , le PEHD80 moins résistant par rapport à l'eau distillée.
- en la lampe d'ultraviolet, le PEHD80 présente une mauvaise stabilité,
- en température -20°C le PEHD80 est le moins résistant.

La vitesse de dégradation du PEHD80 est augmentée dans les échantillons avec entaille en tous les différents modes de vieillissement surtout en l'eau chaude.

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

influent sur le comportement mécanique, laissant suggérer des mécanismes de dégradation différents.

Après le calcul de la résilience à partir des valeurs de l'énergie en obtenues les résultats suivante :Les tableaux(III.6, 7, 8, et 9) et les figures(III. 9, 10,11, et 12), représentent les valeurs de résilience K obtenues pour le tube de gaz PEHD80 et de la PVC sans entaille et avec entaille sous différents modes du vieillissement.

TableauIII.6 :Représente les valeurs de résilience K obtenues pour le tube de gaz PEHD80 sans entaille sous différents vieillissements

| Période | K (j/cm ²) | | | | | |
|---------|------------------------|----------|------------|---------------|-------------------|-------|
| | Non vieilli | T =-20°C | Eau de mer | Eau distillée | Eau chaude à 60°C | UV |
| 10jours | 60 | 56.25 | 57.5 | 57.75 | 57 | 56.25 |
| 20jours | 60 | 53 | 57 | 57.25 | 56.25 | 55 |
| 40jours | 60 | 51 | 56.5 | 56.5 | 52.5 | 52 |

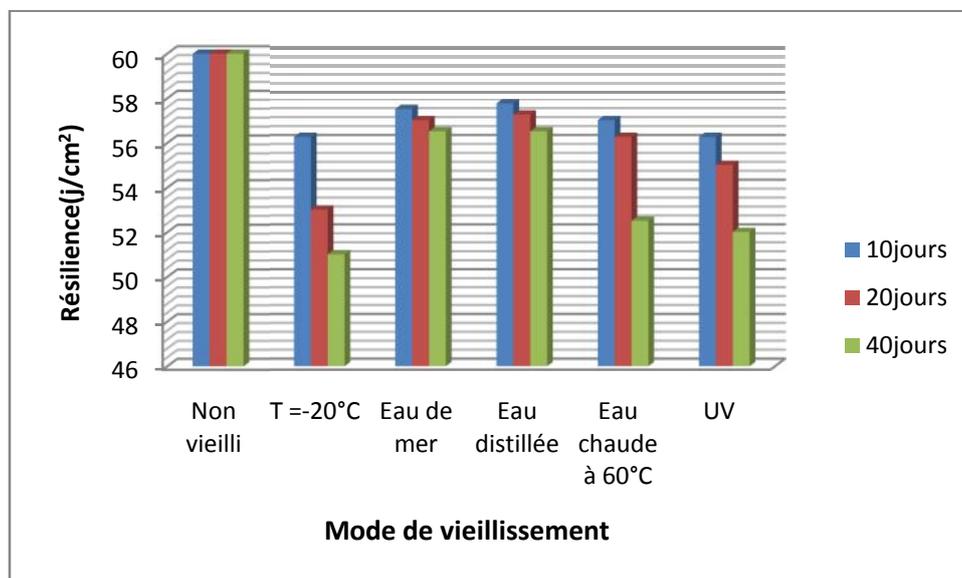


Figure III.9 : Histogrammreprésentant les valeurs de résilience K obtenues pour le tube de gaz PEHD80 sans entaille sous différents vieillissements

TableauIII.7 :Représente les valeurs de résilience K obtenues pour le tube de gaz PEHD80 avec entaille sous différents vieillissements

| Période | K (j/cm ²) | | | | | |
|----------|------------------------|----------|------------|---------------|-------------------|------|
| | Non vieilli | T =-20°C | Eau de mer | Eau distillée | Eau chaude à 60°C | UV |
| 10 jours | 58.75 | 53.75 | 54.5 | 55.55 | 57 | 55 |
| 20 jours | 58.75 | 52 | 54.25 | 55 | 56.25 | 54.5 |
| 40 jours | 58.75 | 49.5 | 53.75 | 52.5 | 52.75 | 52 |

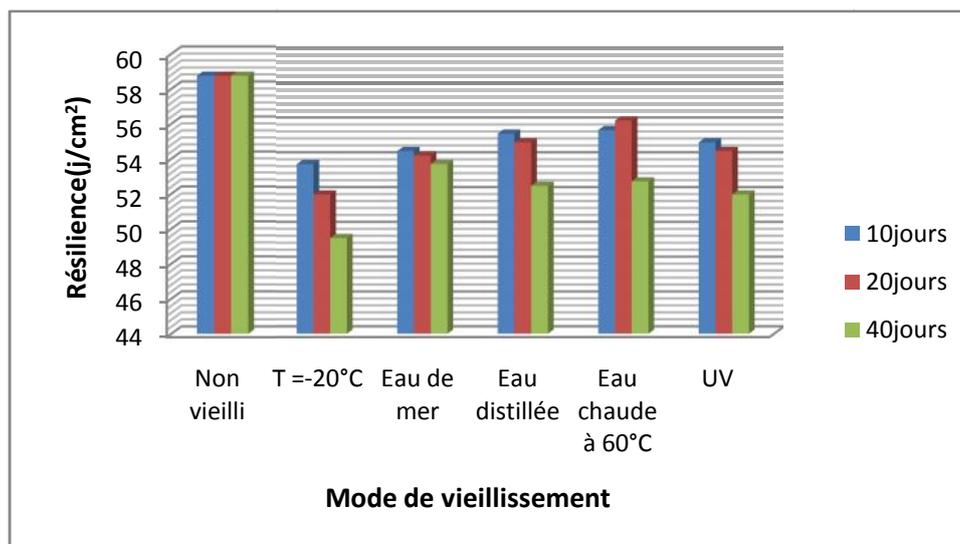


Figure III.10 : Histogramme représentant les valeurs de résilience K obtenues pour le tube de gaz PEHD80 avec entaille sous différents vieillissements

Tableau III.8 : Représente les valeurs de résilience K obtenues pour le tube de PVC sans entaille sous différents vieillissements

| Période | K (j/cm ²) | | | | | |
|----------|------------------------|----------|------------|---------------|-------------------|-------|
| | Non vieilli | T =-20°C | Eau de mer | Eau distillée | Eau chaude à 60°C | UV |
| 10 jours | 59.5 | 54.5 | 57.5 | 58.25 | 56.75 | 54.75 |
| 20 jours | 59.5 | 52.5 | 56.75 | 57.5 | 53.5 | 54 |
| 40 jours | 59.5 | 50 | 56 | 57 | 52.75 | 51 |

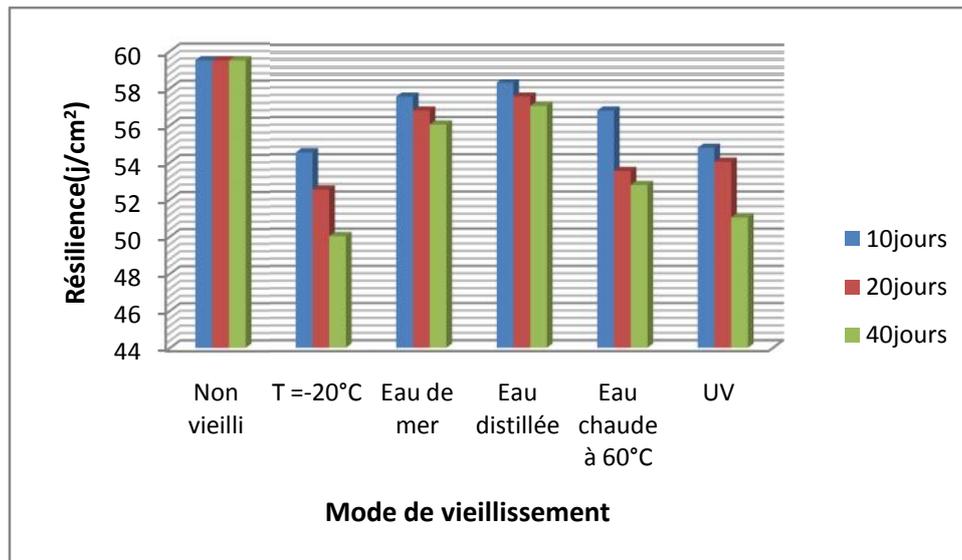


Figure III.11 : Histogramme représentant les valeurs de résilience K obtenues pour le tube de PVC sans entaille sous différents vieillissements

Tableau III.9 : Représente les valeurs de résilience K obtenues pour le tube de PVC avec entaille sous différents vieillissements

| Période | K (j/cm^2) | | | | | |
|----------|-----------------------|-----------|------------|---------------|-------------------|-------|
| | Non vieilli | T = -20°C | Eau de mer | Eau distillée | Eau chaude à 60°C | UV |
| 10 jours | 58.75 | 52.5 | 56.5 | 57.25 | 56.25 | 54.25 |
| 20 jours | 58.75 | 51.25 | 56 | 56.75 | 53.25 | 53 |
| 40 jours | 58.75 | 48.75 | 55 | 55.75 | 52 | 50 |

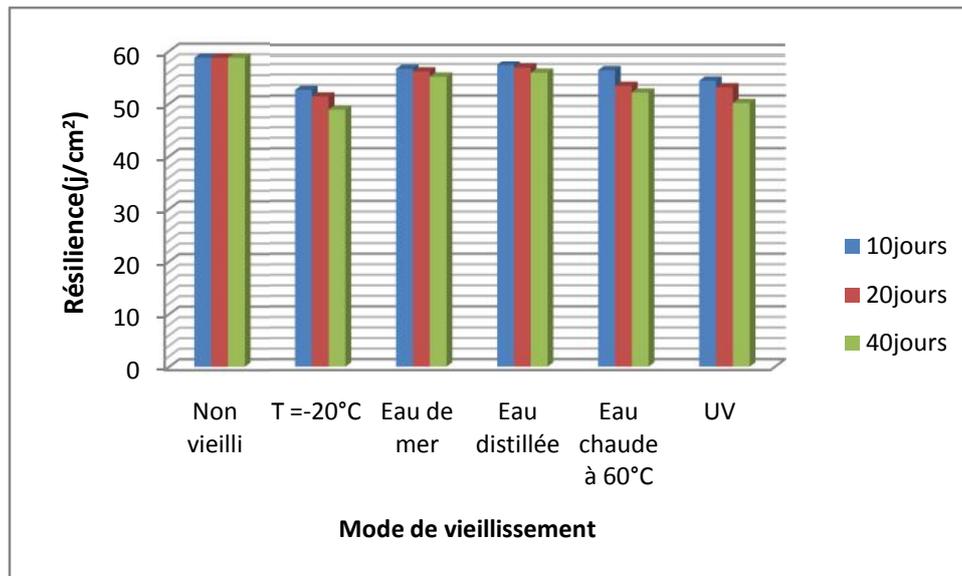


Figure III.12 : Histogramme représentant les valeurs de résilience K obtenues pour le tube de PVC avec entaille sous différents vieillissements

Dans les histogrammes ci-dessus le vieillissement artificiel UV du PEHD 80 et PVC n'a montré aucune altération chimique du polymère.

L'allure générale des figures (III.9, 10, 11, et 12), représentant la résilience en fonction des différents modes de vieillissement montre une nette diminution de cette résilience dans le cas du gel. Ce qui laisse penser que les mécanismes de dégradation pour les différents modes de vieillissement ne sont pas les mêmes.

De la même manière, le vieillissement dans l'eau de mer et l'eau distillée à température ambiante n'a pas produit de dégradation observable. En revanche, les résultats des essais montrent le rôle non négligeable que joue le vieillissement, puisque nous observons une rupture et une d'énergie décroissante.

Quel que soit le mode vieillissement la différence des valeurs d'énergie entre les échantillons avec entaille est non entaille est très claire.

Discussion

Lors du vieillissement, différents processus chimiques interviennent en modifiant l'arrangement des chaînes [70], en particulier des ponts peuvent se créer entre elles avec des nœuds de réticulation. Tout ceci a pour conséquence la fragilisation de l'ensemble que l'on observe aisément à partir des histogrammes de résilience.

Les facteurs influençant le vieillissement sont :

A. La température

A.1. Vieillissement à l'eau chaude

Cette campagne d'essais, réalisée sur des échantillons vieillis en eau chauffée à 60°C nous a permis de connaître, après un certain temps de vieillissement l'influence du milieu.

Ces résultats montrent qu'un vieillissement sous en température ne semble pas influencer clairement au cours du temps, même si les écarts fluctuent entre valeurs, du moins sur l'échelle de temps considérée.

A 40 jours de vieillissement, l'énergie on est quasi identique à celle d'origine (22.7 à 21.4 J), D'autre part, nous savons que chaque énergie est reliée à un type de faciès de rupture particulier. Ce vieillissement n'a révélé qu'un seul type d'énergie.



Figure III.13 : photo échantillon vieilli Sous eau chaude de tube de gaz



Figure III.14 : photo échantillon vieilli Sous eau chaude de tube de PVC

Remarques

Ces premiers résultats suggèrent que le paramètre température, considéré de façon isolé, ne produit pas d'effet visible sur le vieillissement, tout au moins jusqu'à 40 jours de vieillissement. Cette hypothèse paraît confirmée à la fois sur le plan énergétique mais aussi par l'observation des faciès de rupture qui restent identiques.

A.2. température -20°C

L'un des paramètres de vieillissement le plus fréquemment varié est la basse température.

Facilement contrôlable, elle permet de comparer des évolutions de comportement en fonction du temps, lorsqu'il est choisi loin des points de transition vitreuse.

La température et l'humidité absorbée peuvent affecter les propriétés mécaniques de la matrice et l'évaluation des effets de ces conditions environnementales. Le froid voit les valeurs des énergies augmentées avec une chute de température, les effets sont beaucoup plus marqués, et la résilience est significativement affectée par la baisse de la température.

B. Le milieu

L'un des thèmes importants de cette étude est la compréhension des phénomènes de diffusion au sein du matériau. Le choix du milieu de vieillissement doit permettre de répondre à ce critère.

Tout d'abord dans l'eau de mer, milieu agressif par excellence et capable d'accélérer le vieillissement de façon importante pour la plupart des matériaux, ensuite, nous avons testé l'effet d'un milieu de l'eau distillée.

Sous la lampe UV semble donc jouer un rôle majeur sur les chaînes macromoléculaires de notre polymère en limitant leur degré de mobilité.

L'influence de l'exposition ultraviolette sur la résilience du PEHD80 et du PVC a été déterminée et les résultats obtenus, montrent une diminution progressive de l'énergie et de la résilience durant l'augmentation du temps d'irradiation ceci est traduit par la grande sensibilité du PEHD face au vieillissement[65].

L'influence de la Durée d'irradiation semble être importante[66, 67,68]. Pour une durée allant jusqu' aux 10 heures, l'énergie et la résilience ne sont pas affectés d'une façon significative, mais pendant des durées comprises à 20 heures, l'énergie et la résilience ont diminué simultanément, ceci s'explique par la bonne ductilité de PEHD80 et de PVC. Le rayonnement UV qui possède de moyennes longueurs d'onde et donc une énergie élevée est particulièrement néfaste [69].

Néanmoins de nombreux auteurs ont rapporté des dégradations après exposition des polyéthylènes sous rayonnements UV (>300 nm) [62,63, 64].

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[65].

A partir des histogrammes représentées, La valeur de la résilience tend à diminuer avec la durée d'exposition ceci est en accord avec un mécanisme de dégradation nécessitant un temps d'incubation avant de voir apparaître une modification plus prononcée du polymère.

Après 40 jours de vieillissement, l'énergie et la résilience sont nettement variées en fonction du mode de vieillissement.

Cependant, ce polymère est fortement sensible au vieillissement à basse température correspond dans son cas à une relaxation des chaînes moléculaire de la partie amorphe, et son effet sur les propriétés mécaniques se manifeste surtout au niveau de la résistance au choc.

III.3.1. Etude comparative du comportement de PEHD80 et le PVC après vieillissement avec entaille et sans entaille.

Pour cette comparative on a déterminé la résilience de deux éprouvettes de PEHD80 avec entaille et sans entaille est aussi deux éprouvettes de PVC avec entaille et sans entaille à 40 heures de vieillissement.

Les résultats obtenus destinés par les tableaux (III. 10, et 11), et les figures (III.14, et 15).

Tableau III.10 : Représente la résilience de PEHD80 et de PVC avec entaille après 40 heures

| | Non vieilli | T = -20°C | Eau de mer | Eau distillée | Eau chaude à 60°C | UV |
|-------------|-------------|-----------|------------|---------------|-------------------|----|
| Tube de gaz | 58.75 | 49.5 | 53.75 | 52.5 | 52.75 | 52 |
| Tube de pvc | 58.75 | 48.75 | 55 | 55.75 | 52 | 50 |

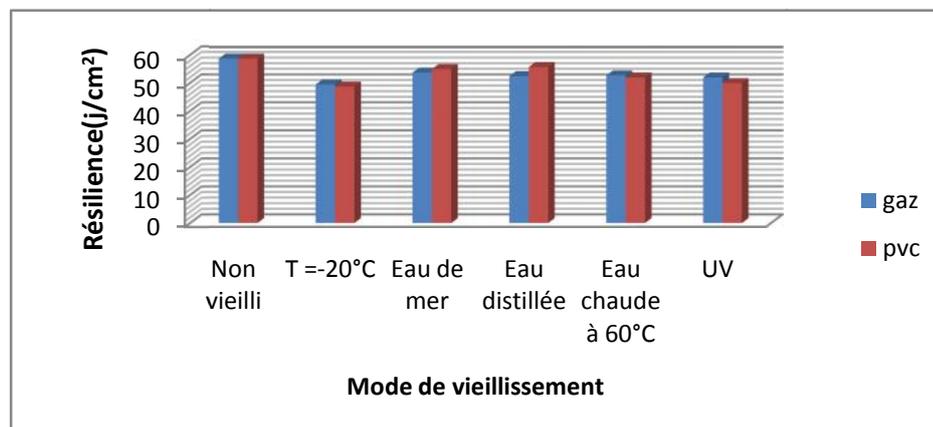


Figure III.15 : Histogramme représentant les valeurs de résilience K obtenues pour le tube de PVC est tube de gaz avec entaille après 40 heures

Tableau III.11 : Représente la résilience de PEHD80 de tube de gaz et de l'eau avec entaille après 40 heures

| | Non vieilli | T =-20°C | Eau de mer | Eau distillée | Eau chaude à 60°C | UV |
|-------------|-------------|----------|------------|---------------|-------------------|----|
| Tube de gaz | 60 | 51 | 56.5 | 56.5 | 52.5 | 52 |
| Tube de pvc | 59.5 | 50 | 56 | 57 | 52.75 | 51 |

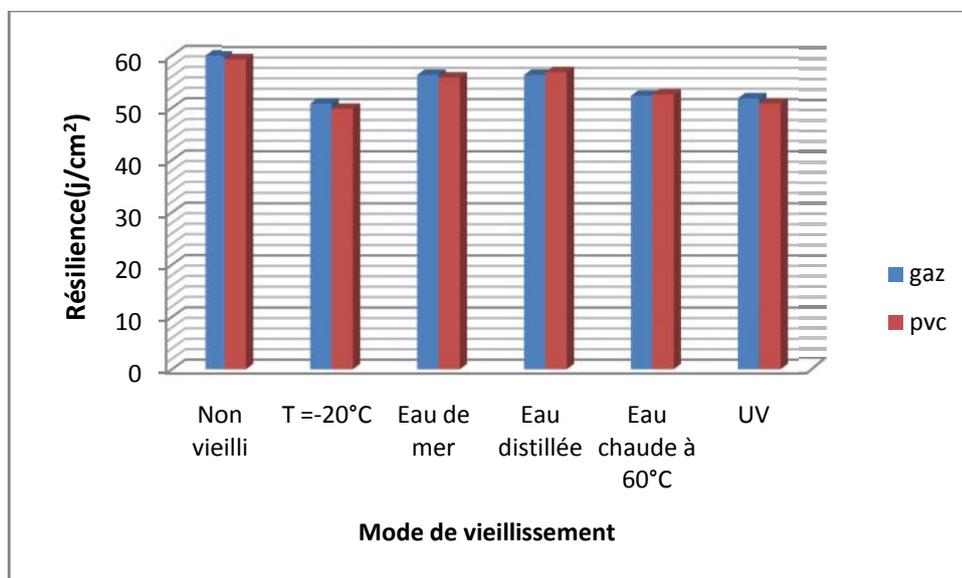


Figure III.16 : Histogramme représentant les valeurs de résilience K obtenues pour le tube de PVC est tube de gaz sans entaille après 40 heures

La dégradation des caractéristiques mécaniques du polyéthylène PEHD80 et le PVC après une exposition de l'ordre de 40 jours très insuffisante.

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

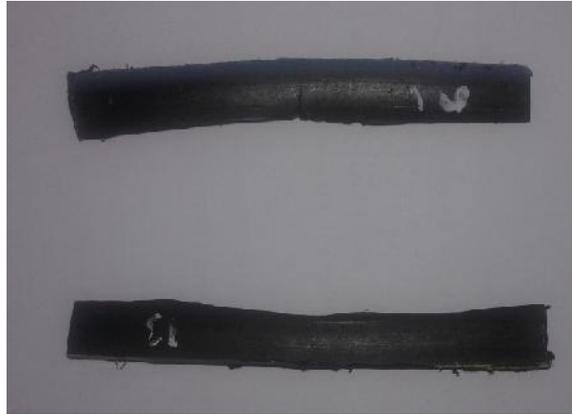


Figure III.17 : Photo échantillon vieilli pour le tube de gaz et le PVC sans entaille



Figure III.18 : Photo échantillon vieilli pour le tube de PEHD en entaille et non entaille

L'étude comparative du comportement mécanique du PEHD et le PVC vis-à-vis de la résistance au choc nos a conduit à :

-le vieillissement à basse température entraine une rigidité du polymère ce qui entraine fragilité donc un baisse de la résistance aux chocs en raison du manque d'adhérence des chaînes.

-L'exposition prolongée aux UV entraine à son tour une diminution de résilience. La réponse du PEHD au comportement aux chocs est divergente.

-Dans tous les cas de vieillissement, la présence de l'entaille engendre une nette diminution de la résilience .La présence d'un défaut de surface crée artificiellement a permis d'accélérer le processus de vieillissement est susceptible de modifier considérablement le comportement du matériau.

-Quelque soit le mode de vieillissement le PEHD utilisé en gaz se comporte mieux que le PVC.

III.4. Suivi de l'évolution de la masse au cours du vieillissement du PEHD80000

Le suivi de la perte en poids masses du PEHD80 au cours de l'immersion dans l'eau à 60°C a été réalisé par pesée à des temps régulier et montre une augmentation rapide de celles-ci à partir d'une certaine durée d'exposition (Figure III. 20). Ces résultats sont en accord avec une augmentation de la longueur moyenne des chaînes macromoléculaires, pouvant être attribuée à des phénomènes de réticulation.

Les éprouvettes étaient référencées et pesées à l'aide de la balance Sertorius précise

0,1 mg, puis immergées dans le bain de vieillissement accéléré pendant une durée variant de 6,12,18,24 et 30heures. Une fois la première période d'immersion passée, les éprouvettes étaient extraites, essuyées puis pesées avant d'être de nouveau soumises aux conditions de vieillissement.

L'augmentation de la masse moyenne de poids du PEHD80 et du PVC a été réalisée par tous les modes du vieillissement.

Tableau III.12 :Représente la perte de masse pour les cinq modes de vieillissement

| Période | Le poids | | | | |
|-----------|----------------------|------|---------------|------------|----------|
| | Eau chaude à 60°C | UV | Eau distillée | Eau de mer | T =-20°C |
| 6heures | 0.1 | 0 | 0.1 | 0.1 | 0 |
| 12 heures | 0.2 | -0.1 | 0.1 | 0.1 | 0 |
| 18 heures | 0.2 | -0.1 | 0.2 | 0.1 | 0.1 |
| 24 heures | 0.2 | -0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.1 |
| 30 heures | 0.3 | -0.3 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |

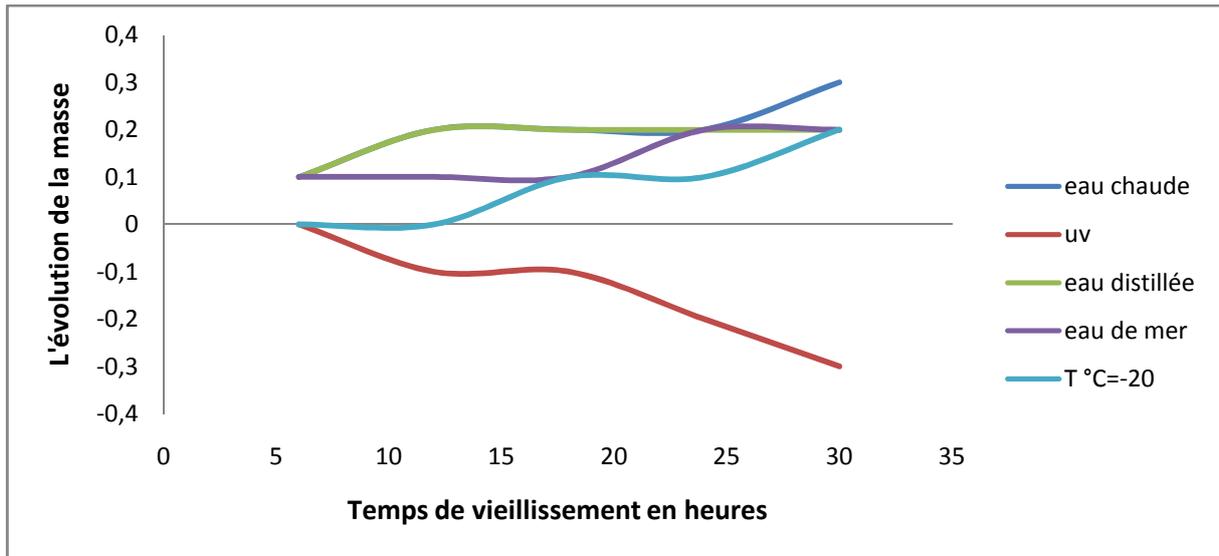


Figure III.20 : Courbe représentant l'évolution de la masse en fonction du temps de vieillissement

Afin de discuter des conditions de vieillissement accéléré en laboratoire, la figure 19 présente l'évolution de la masse en fonction de mode de vieillissement. Des photographies des faces des éprouvettes sont introduites pour visualiser la dégradation au cours du vieillissement.

Le comportement à 60°C est différent de ceux observés avec les autres conditions de vieillissement et l'augmentation de la masse commence dès le début du vieillissement. Pour une immersion à 60°C, la dégradation intervient très rapidement et les observations des faces des éprouvettes montrent une décohésion des plis de mats externes dès les premiers temps de vieillissement (10 jours). Par ailleurs, l'exposition aux UV conduit à une perte de la masse relevée au terme d'un vieillissement de la même période. Une température de 60°C permet donc d'accélérer la dégradation.

Au vu des résultats obtenus, il est très difficile de conclure sur les mécanismes de vieillissement qui engendrent les modifications de la perte de masse. Nous pouvons simplement mettre en avant la sensibilité de la méthode qui montre une évolution dès les premiers temps d'irradiation.

Afin de corréliser ces résultats avec le vieillissement des polymères, chacun des modes nous donnant accès à des résultats de différentes origines (chimique, physique ou mécanique).

Les résultats obtenus de la perte en poids nous ont donc apporté que très peu d'informations pouvant aider à l'interprétation des résultats.

Le vieillissement en immersion dans l'eau a conduit à une chute importante des propriétés mécaniques pour les PVC après 40 jours seulement. À l'inverse, le gel à -20C a montré une augmentation de 20 % de leur propriété mécanique après 40 jours de vieillissement.

Dans le but de rendre compte des changements physiques ayant eu lieu sur les polymères ayant subi une immersion dans l'eau, une analyse visuelle après vieillissement accéléré a été faite.

Dans les deux cas de polymères, la présence de cloques visibles peut être due à un gonflement du matériau. Ce type de gonflement différentiel peut entraîner d'importants gradients de contraintes[71].

Contrairement aux deux autres modes de vieillissement, les matériaux soumis à une irradiation UV sont restés intacts après vieillissement.

L'étude du photo-vieillissement du polyéthylène haute densité met sur la piste d'une interprétation basée sur le comportement physique de nos échantillons.

Conclusion générale

L'étude de vieillissement appliquée sur une canalisation en PEHD80 et le PVC nous a permis de mieux appréhender les problèmes liés à la dégradation. Ceci impose de travailler sous des conditions de sollicitation du matériau plus endommageantes qu'en milieu réel.

L'un des paramètres de vieillissement le plus fréquemment varié est la température. Facilement contrôlable, il permet de comparer des évolutions de comportement en fonction du temps, lorsqu'il est choisi loin des points de fusion et de transition vitreuse.

La basse température entraîne une dégradation considérable avec le temps.

L'un des thèmes importants de cette étude est la compréhension des phénomènes de diffusion au sein du matériau. Le choix du milieu de vieillissement doit permettre de répondre à ce critère.

La plupart des vieillissements ont été réalisés en milieu aqueux :

Tout d'abord dans l'eau de mer, milieu agressif par excellence et capable d'accélérer le vieillissement de façon importante.

Les défauts de surface :

La mise en place des canalisations provoque parfois des endommagements, susceptibles de modifier considérablement les conditions d'altération ultérieure en service. Le paramètre «défaut de surface» s'est donc imposé de lui-même dans cette étude.

Dans un premier temps, nous avons observé l'évolution du vieillissement d'échantillons à 60°C, nous avons comparé ces résultats avec ceux issus du vieillissement des échantillons simulant une entaille « défaut de surface ». L'observation des faciès de rupture et l'énergie signale des comportements radicalement différents. Alors que les échantillons sans entaille «sains» présentent peu de vieillissement, traduit par un faciès de rupture et une énergie moins importante.

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Représenté les deux types de polymérisation

Tableau I.2 : Principales propriétés des différents types de PE

Tableau II. 1 : Analyse multiple de régression linéaire (la variable dépendent est Taux d'usure vrai).

Tableau III.1: Représente les valeurs d'énergie mesurée obtenues pour le tube de gaz PEHD80 sans entaille sous différents vieillissements.

Tableau III.2 : Représente les valeurs d'énergie(U) absorbé obtenues pour le tube de gaz PEHD80 sans entaille sous différent vieillissement

Tableau III.3: Représente les valeurs d'énergie(U) absorbé obtenues pour le tube de gaz PEHD80 avec entaille sous différent vieillissement

Tableau III.4 : Représente les valeurs d'énergie(U) absorbé obtenues pour le tube de pvc PEHD80 sans entaille sous différent vieillissement

Tableau III.5 : Représente les valeurs d'énergie(U) absorbé obtenues pour le tube pvc PEHD80 avec entaille sous différent vieillissement

Tableau III.6 : Représente les valeurs de résilience K obtenues pour le tube de gaz PEHD80 sans entaille sous différents vieillissements

Tableau III.7 : Représente les valeurs de résilience K obtenues pour le tube de gaz PEHD80 avec entaille sous différents vieillissements

Tableau III.8 : Représente les valeurs de résilience K obtenues pour le tube de pvc PEHD80 sans entaille sous différents vieillissements

Tableau III.9 : Représente les valeurs de résilience K obtenues pour le tube de PVC PEHD80 avec entaille sous différent vieillissement

Tableau III.10 : Représente la résilience de PEHD80 de tube de gaz et de l'eau avec entaille après 40 heures

Tableau III.11 : Représente la résilience de PEHD80 de tube de gaz et de l'eau avec entaille après 40 heures

Tableau III.12 : Représente la perte de masse pour les cinq modes de vieillissement

Liste des figures

Figure I.1 : Macromolécule

Figure I.2 : Processus de fabrication des polymères

Figure I.3 : Représente la structure moléculaire d'un polymère linéaire

Figure I.4 : Représente la structure moléculaire d'un polymère ramifiée

Figure I.5 : Représente la structure moléculaire d'un polymère à liaisons transversales

Figure I.6 : Représente la structure moléculaire d'un polymère réticulé

Figure I.7 : Représentation schématique d'un polymère amorphe

Figure I.8 : Représentation schématique d'un polymère semi-cristallisé

Figure I.9 : Schéma représentée de macromolécules linéaires d'un polymère thermoplastique.

Figure I.10 : Schéma représentée de macromolécules d'un polymère thermoplastique.

Figure I.11 : Schéma représentée de macromolécules d'un polymère élastomère

Figure I. 12 : Représenté la structure du PEBD

Figure I.13 : Représenté la structure du PEMD

Figure I.14 : Représenté la structure du PEHD

Figure II.15 : Schématisation de la pénétration d'un solvant à l'intérieur d'un système polymère.

Figure II.16 : Pertes en antioxydant phénolique (hexyl ester d'acide 3,5-di-ter-butyl-4-hydroxyl-phenyl propionique) dans le cas de films en PEBD exposés à des températures comprises entre 40 et 100°C dans l'air.

Figure.II.17 : Stabilité résiduelle d'une géomembrane en PEHD en fonction de son temps d'immersion dans l'eau à 80°C.

Figure.II.18 : 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)).

Figure.II.19 : Variation de l'allongement à la rupture de différents films de PEBD stabilisés au cours du vieillissement naturel.

Figure.II.20 : Mécanisme de dégradation thermique de la PVP entre 200-600°C.

Figure II.21 : Courbe de contrainte déformation pour des échantillons de PEHD non irradiés et irradiés. Essais réalisés à la vitesse de 1mm/min.

Figure II.22 : Graphe par nuage de points de la durée de conservation contre le taux d'usure vrai.

Figure II.23 : Elastique temps module d'exposition Pour les deux PEHD.

Figure II.24 : Le stress au rendement de Temps d'exposition à la fois pour PEHD.

Figure II.25 : Moyenne + 11 SEM Facteur d'usure pour le non irradié(irradiés NIL(I), et les personnes âgées irradié(AI) à très haute masse moléculaire du fabricant A(n = 8 dans chaque groupe.

Figure II.26 : Vue en bout de lames avant vieillissement.

Figure II.27 : Vue en bout de lames après vieillissement.

Figure II.28 : Variation de la perte de masse en fonction du taux de PS.

Figure.II.29 : Variation du taux de vieillissement des mélanges vierges en fonction du taux de PS.

FigureIII.1 : Tube de PEHD

Figure III.2 : éprouvettes standardisées ISO179-1.

Figure III.3 :Représentant la lampe d'ultraviolet.

Figure III.4 :Machine d'essai de choc Charpy.

Figure III.5 :Histogramme représentant les valeurs d'énergie (U) obtenue pour les échantillons de tube de gaz PEHD80 sans entaille.

Figure III.6 :Histogramme représentant les valeurs d'énergie (U) obtenue pour les échantillons de tube de gaz (PEHD80) avec entaille.

Figure III.7 :Histogramme représentant les valeurs d'énergie (U) obtenue pour les échantillons de tube PVC (PEHD80) sans entaille.

FigureIII.8 :Histogramme représentant les valeurs d'énergie (U) obtenue pour les échantillons de PVC (PEHD80) avec entaille.

Figure III.9 : Histogramme représentant les valeurs de résilience K obtenues pour le tube de gaz PEHD80 sans entaille sous différents vieillissements

Figure III.10:Histogramme représentant les valeurs de résilience K obtenues pour le tube de gaz PEHD80 avec entaille sous différents vieillissements

Figure III.11: Histogramme représentant les valeurs de résilience K obtenues pour le tube de PVC PEHD80 sans entaille sous différents vieillissements

Figure III.12: Histogramme représentant les valeurs de résilience K obtenues pour le tube de PVC PEHD80 avec entaille sous différents vieillissements

Figure III.13 : Photo échantillon vieilli Sous eau chaude de tube de gaz

Figure III.14 : Photo échantillon vieilli Sous eau chaude de tube de PVC

Figure III.15 : Histogramme représentant les valeurs de résilience K obtenues pour le tube de PVC est tube de gaz avec entaille après 40 heures

Figure III.16 : Histogramme représentant les valeurs de résilience K obtenues pour le tube de PVC est tube de gaz avec entaille après 40 heures

Figure III.17 : Photo échantillon vieilli pour le tube de gaz et le PVC sans entaille

Figure III.18 : Photo échantillon vieilli pour le tube de PEHD en entaille et non entaille

Figure III.19 : Courbe comparative représentant la perte de masse en les modes du vieillissement en fonction de temps

Table des matières

| | |
|--|----|
| 1. Introduction générale | 31 |
| I.1. Définition d'un polymère | 32 |
| I.2. Fabrication et transformation | 33 |
| I.2.1. Le raffinage et le vapocraquage | 33 |
| I.2.2. Les réactions de polymérisation | 33 |
| I.2.3. Les adjuvants | 34 |
| I.2.3.1. Les charges | 34 |
| I.2.3.2. Les plastifiants | 35 |
| I.2.3.3. Les stabilisants | 35 |
| I.2.3.4. Les lubrifiants | 35 |
| I.2.3.5. Les colorants et pigments | 35 |
| I.2.3.6. Les retardateurs de flamme ou ignifugeants | 35 |
| I.2.3.7. Les agents antistatiques | 36 |
| I.2.4. Les transformations ou mises en forme | 36 |
| I.2.4.1. Injection | 36 |
| I.2.4.2. Extrusion | 36 |
| I.2.4.3. Extrusion-Soufflage | 36 |
| I.2.4.4. Rotomoulage | 36 |
| I.2.4.5. Expansion | 37 |
| I.2.4.6. Compression | 37 |
| I.2.4.7. Calandrage | 37 |
| I.2.4.8. Enduction | 37 |
| I.2.4.9. Thermoformage | 37 |
| I.3. Structure moléculaire | 37 |
| I.3.1. Polymères amorphes et polymères semi-cristallins | 39 |
| I.3.2. Les différents types de polymères | 39 |
| I.4. Le polyéthylène (pehd) | 43 |
| I.1. Principales propriétés du pehd | 45 |
| II. Le Vieillissement | 48 |
| II.1. Introduction | 48 |
| II.2. Définition du vieillissement | 48 |
| II.2.1. Vieillissement naturel | 48 |

| | |
|---|----|
| II.2.2. Vieillissement artificiel..... | 49 |
| II.3. Le vieillissement des matériaux polymères | 50 |
| II.3.1 Vieillissement physique..... | 50 |
| II.3.1.1. Vieillissement par transfert de masse..... | 50 |
| II.3.1.2. Vieillissement thermique | 51 |
| II.3.1.3. Vieillissement thermo-oxydant..... | 51 |
| II.3.1.4. Vieillissement mécanique..... | 51 |
| II.3.2. Vieillissement chimique | 51 |
| II.3.2.1. Le vieillissement thermochimique | 51 |
| II.3.2.2. Le vieillissement photochimique | 52 |
| II.3.2.3. Le vieillissement hydrolytique,..... | 52 |
| II.4. Travaux antérieurs..... | 53 |
| CONCLUSION..... | 65 |
| Références | 68 |

1. Introduction générale

Les très nombreux domaines d'application que connaissent ces matériaux expliquent pourquoi leur étude est devenue très rapidement un sujet de première importance[1].

De par leurs propriétés physico-chimiques, leur facilité de mise en forme et leurs avantages économiques, les polymères sont des matériaux d'un intérêt particulier pour l'industrie[2].

Depuis sa découverte, le PEHD (polyéthylène haute densité) a su s'imposer dans de nombreuses applications.

Les canalisations PEHD, de par leur durée de vie estimée à plus de 50 ans à température ambiante (20°C) dans le transport d'eau potable, d'eau chaude, d'eaux usées ou encore de gaz, ainsi que de par leur facilité d'installation, ont remplacé, dans certains cas, des matériaux plus traditionnels tels que la fonte ductile ou le béton.

La durabilité de ces structures est également une notion importante à prendre en compte dans l'estimation de leur durée de vie.

En effet, elles sont souvent exposées à des contraintes environnementales sévères (exposition aux UV, aux produits chimiques, etc...), qui induisent en général une modification de la nature même du matériau.

La dégradation des polymères a une grande influence sur leur comportement mécanique[3].

I.1. Définition d'un polymère

Un polymère est une macromolécule formée par l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités répétitives, dénommées monomères.

Leur masse molaire est très élevée et souvent supérieure à 10 000 g/mol[4].

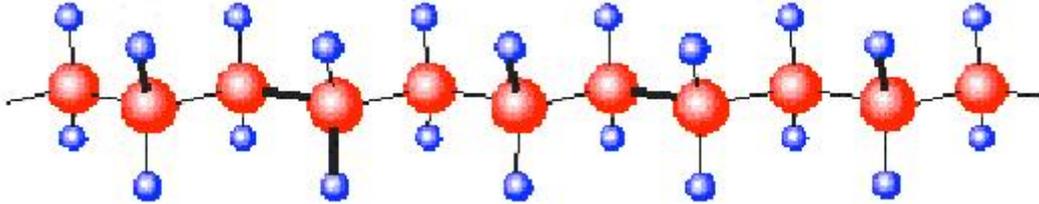


Figure I.1 :Macromolécule.

I.2.Fabrication et transformation

La grande majorité des polymères est actuellement élaborée à partir du pétrole selon le procédé suivant :

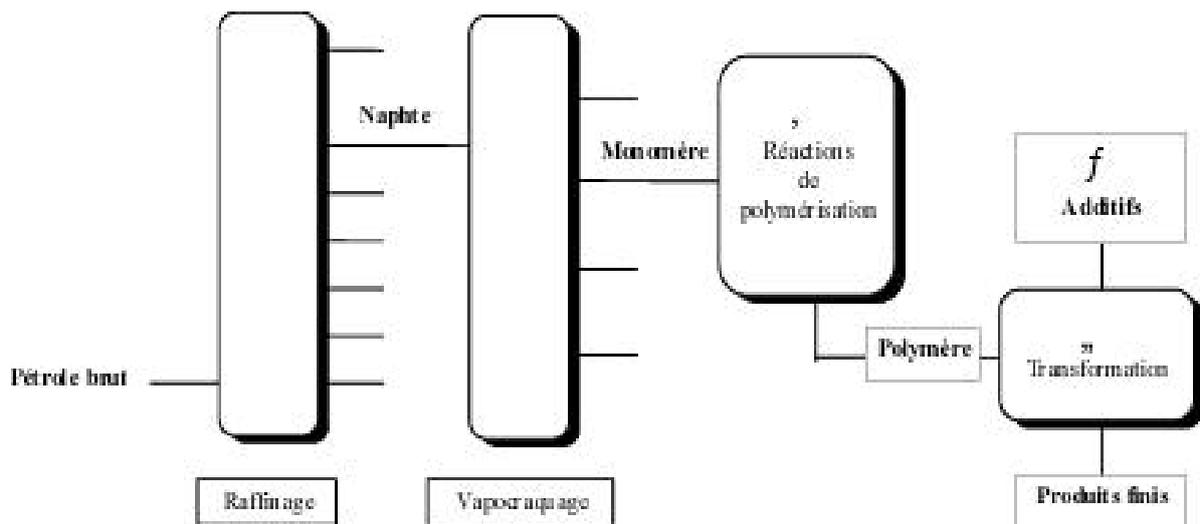


Figure I.2 :Processus de fabrication des polymères.

I.2.1.Le raffinage et le vapocraquage

Le pétrole brut est raffiné et donne différentes fractions après distillation.

La fraction d'essences légères, appelée naphte ou naphta, est isolée pour être ensuite " craquée " (distillée) à la vapeur.

Cette opération permet d'obtenir les molécules chimiques indispensables à la fabrication des polymères, les monomères : éthylène, propylène, butadiène, ...

I.2.2.Les réactions de polymérisation

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

Il existe plusieurs types de réaction de polymérisation.

Tableau I.1 : Représenté les deux types de polymérisation

| | |
|---|---|
| La polyaddition : (polymérisation en chaîne) | Les monomères se soudent les uns aux autres de façon consécutive (un à un) sans élimination de résidus ; |
| La polycondensation | Les fonctions chimiques des monomères interagissent entre elles, toutes en même temps et s'assemblent en dégageant de petites molécules. Le polymère obtenu est aussi appelé polycondensat. |

I.2.3. 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.

I.2.3.1. 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.2.3.2.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.2.3.3.Les stabilisants

Différents stabilisateurs chimiques, les antioxydants par exemple, empêchent la dégradation des polymères lors de leur transformation en les stabilisant contre les effets de la température, de l'oxygène et du rayonnement UV.

Ils sont ajoutés à la résine à raison de 0,1 à 1 %.

I.2.3.4.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.2.3.5.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[5].

I.2.3.6.Les retardateurs de flamme ou ignifugeants

Ces additifs permettent aux matières plastiques de mieux résister au feu.

Ils sont très utilisés dans la fabrication de matériaux pour la construction et l'aménagement intérieur.

I.2.3.7. Les agents antistatiques

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

I.2.4. Les transformations ou mises en forme

Une fois synthétisés, les polymères se présentent sous forme de poudres ou granulés, prêts à être transformés en demi-produits ou en produits finis.

Il existe également de nombreux procédés de transformation adaptés à la nature du polymère à mettre en œuvre et à la forme finale souhaitée :

I.2.4.1. Injection

Ce procédé permet de donner aux matières plastiques une fois ramollies la forme - simple ou complexe - du moule dans lequel elles ont été injectées.
È palettes, coques de télévisions, boîtes, pots, tableaux de bord, ...

I.2.4.2. Extrusion

Cette méthode permet de fabriquer des produits en continu.
È profilés, tubes, films, feuilles, sacs, plaques, ...

I.2.4.3. Extrusion-Soufflage

Les matières plastiques extrudées cette fois en discontinu (préformes) sont ensuite soufflées dans un moule pour en prendre la forme.
È bouteilles, flacons, bidons, réservoirs, conteneurs, ...

I.2.4.4. Rotomoulage

La matière plastique en poudre est introduite dans un moule clos puis est centrifugée sur les parois chaudes.

On obtient par cette méthode des corps creux de gros volume.
È cuves, réservoirs, conteneurs, ...

I.2.4.5.Expansion

Le moussage ou expansion des polystyrènes et des polyuréthanes permet de fabriquer des produits alvéolaires.

È calage, sièges automobiles, ameublement, caissettes, ...

I.2.4.6.Compression

Cette méthode sert à mettre en forme les polymères thermodurcissables. È pièces plates (vaisselle, accessoires électriques, ...)

I.2.4.7.Calandrage

Ce procédé permet d'obtenir des produits plats de grande largeur par laminage de la matière plastique entre plusieurs séries de rouleaux. Effeilles, plaques, films, sols plastiques..

I.2.4.8.Enduction

Couplée au calandrage, cette méthode permet de déposer une résine plastique sur un support continu (papier, carton, tissu) en décoration ou en protection.È revêtement de sols, de murs, mobilier, ...

I.2.4.9.Thermoformage

Après avoir été ramollis sous la chaleur, les demi-produits thermoplastiques (plaques ou feuilles) sont emboutis sur une forme.È gobelets, pots de yaourts, cuves[5].

I.3.Structure moléculaire

Dans les **polymères linéaires**, les monomères sont joints bout à bout en chaînes simples.

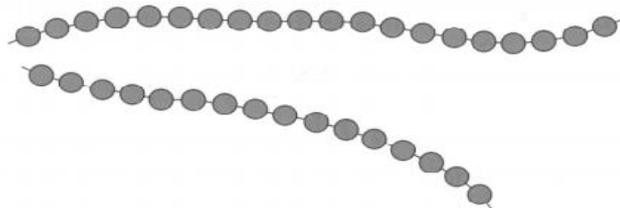


Figure I.3 : Représente la structure moléculaire d'un polymère linéaire.

Dans les **polymères ramifiés**, il y a des chaînes latérales qui sont raccordées aux chaînes principales.

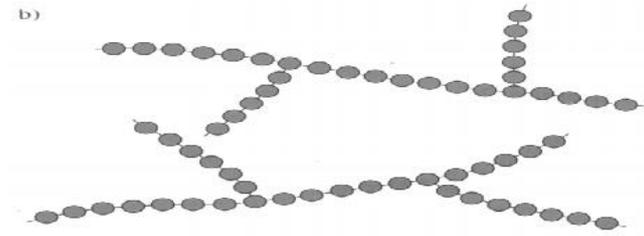


Figure I.4 : Représente la structure moléculaire d'un polymère ramifié.

Dans les **polymères à liaisons transversales**, des liaisons covalentes joignent en divers points des chaînes linéaires adjacentes.

Ces liaisons transversales apparaissent au cours de la synthèse du polymère ou à la suite d'une réaction chimique irréversible et résultent souvent de l'ajout d'atomes ou de molécules aux chaînes (vulcanisation du caoutchouc).

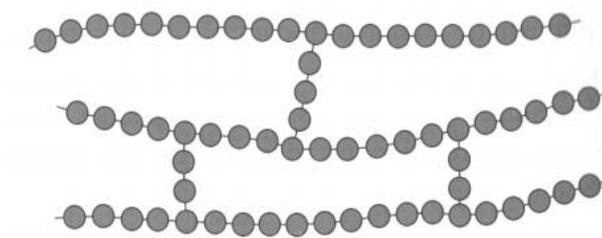


Figure I.5 : Représente la structure moléculaire d'un polymère à liaisons transversales.

Les polymères réticulés, avec des liaisons covalentes en 3D, sont obtenus avec des monomères tri-fonctionnels.

Ils forment des réseaux tridimensionnels[6].

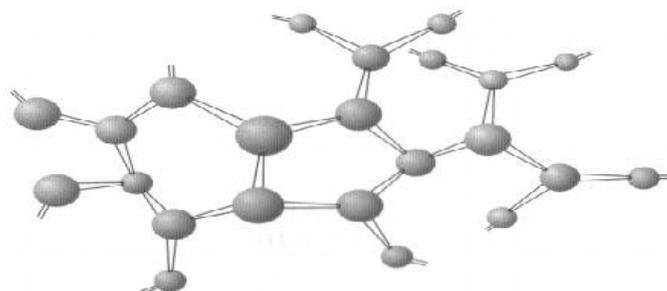


Figure I.6 : Représente la structure moléculaire d'un polymère réticulé.

I.3.1. Polymères amorphes et polymères semi-cristallins

Les chaînes macromoléculaires peuvent être organisées de façon de aléatoire dans l'espace et constituer ainsi une phase amorphe.

La phase amorphe est, en théorie équivalente à un liquide « **figé 7** », sans ordre moléculaire à grande distance.

Il existe néanmoins des orientations macromoléculaires préférentielles.

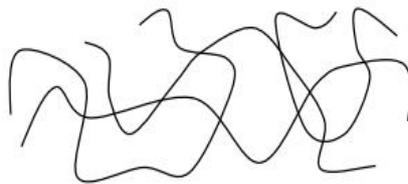


Figure I.7 : Représentation schématique d'un polymère amorphe.

Elles peuvent être rangées régulièrement avec la constitution d'un ordre responsable d'une propriété caractéristique de l'état cristallin : l'aptitude du matériau à diffracter les rayons X selon des angles définis.

Ces structures peuvent aussi être observables en lumière polarisée.

Dans un polymère, les deux états ordonnés et désordonnés peuvent exister dans un même matériau qui est alors de nature semi-cristalline[7].

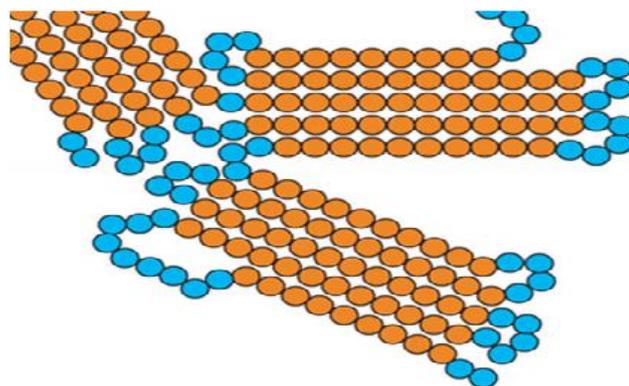


Figure I.8: Représentation schématique d'un polymère semi-cristallisé.

I.3.2. Les différents types de polymères

On divise les polymères en 3 classes en fonction de leurs propriétés.

Ces dernières étant intimement liées à l'architecture moléculaire, les critères de distinction sont essentiellement d'ordre structural.

Selon le mode de polymérisation, la structure des polymères peut prendre plusieurs formes. La polymérisation en chaîne donne des polymères linéaires ou ramifiés.

Il faut des monomères trifonctionnels pour donner par polycondensation ou polyaddition des réseaux tridimensionnels [6].

1. Les thermoplastiques

Ils sont constitués de macromolécules linéaires ou branchées qui ne sont liées entre elles que par des liaisons faibles (van der Waals ou hydrogène : quelques kJ/mole à quelques dizaines de kJ/mole).

Les liaisons intramoléculaires sont covalentes fortes (quelques centaines de kJ/mole) 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...

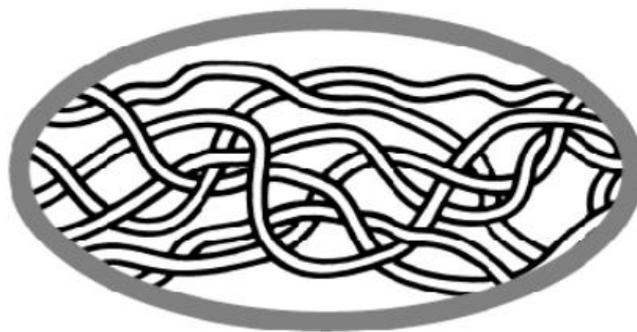


Figure I.9 : Schéma représentée de macromolécules linéaires d'un polymère thermoplastique.

➤ 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".

➤ Les familles de thermoplastiques

-Thermoplastiques de grande diffusion: À eux seuls, ils représentent de 70 à 80 % du total des plastiques mis en œuvre. On y trouve les polyéfines (polyéthylène, polypropylène), le polystyrène et les PVC (polychlorure de vinyle).

-Thermoplastiques techniques: Les polyamides, proche du nylon textile, sont les plus utilisés du groupe : ils comportent de nombreuses variantes, de bonnes caractéristiques mécaniques, et une bonne tenue aux températures.

-Thermoplastiques hautes performances: Plus coûteux, ils sont caractérisés par leur résistance à la chaleur et par des propriétés électriques élevées. Les résines fluorées (PTFE, PCTFE, PVDF) sont les plus classiques ; elles résistent à presque tous les agents chimiques, ne vieillissent pas, ne brûlent pas, ont de bonnes aptitudes au frottement.

2. Les thermodurcissables

Les polymères thermodurcissables ou thermodurcis sont constitués d'un réseau tridimensionnel de macromolécules :

- il y a des liaisons fortes dans les macromolécules et entre les macromolécules
- il y a également des liaisons faibles entre les molécules
- les thermodurcissables sont obtenus à partir de monomères polyfonctionnels par polycondensation ou polyaddition. Les monomères réagissent entre eux ou avec de petites molécules servant de liant.

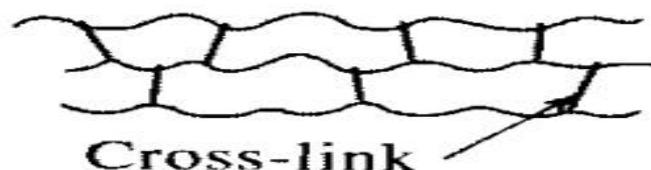


Figure I.10 : Schéma représentée de macromolécules d'un polymère thermoplastique.

➤ **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.

➤ **Les familles de thermodurcissables**

- Les phénoplastes (PF) noirs ou bruns (« bakélite »).

- Les époxydes (EP), les polyesters (UP).

- Pour les hautes performances, plus coûteux, on trouve les polyamides PF

(phénoplastes), qui conservent leurs propriétés mécaniques et électriques au-delà de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, et les silicones SI, qui résistent à la chaleur et ont des propriétés mécaniques élevées.

- **Remarque:** certains plastiques, comme le polyester, existent dans les deux structures, thermodurcissable et thermoplastique.

3. Les élastomères

Polymères de haute masse moléculaire et à chaînes linéaires faiblement réticulées (1% des monomères sont pontés) exemples : caoutchouc naturel, polybutadiène, polyisoprène.

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...

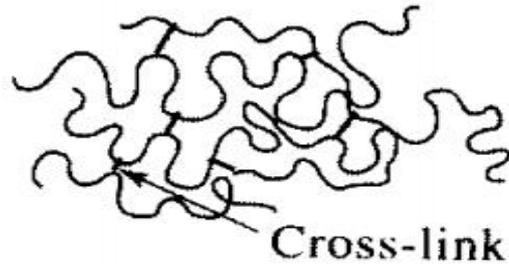


Figure I.11 : Schéma représentée de macromolécules d'un polymère élastomère.

➤ 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 N / mm² : près de 200 000 pour les aciers) traduisant une faible rigidité.

➤ Les familles d'élastomères

-Elastomères vulcanisés: Ce sont les plus traditionnels.

La vulcanisation consiste à incorporer du soufre au caoutchouc et à lui faire subir un traitement thermique afin d'améliorer la résistance tout en maintenant l'élasticité.

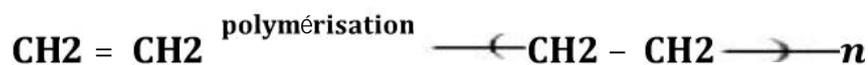
Ils peuvent être extrudés ou moulés.

-Elastomères thermoplastiques: Plus récents, ils ont les qualités des élastomères vulcanisés haut de gamme avec en plus la simplicité de mise en œuvre des plastiques thermoplastiques (moulage par injection, pas de vulcanisation) [18].

I.4. Le polyéthylène (pehd)

Les polyéthylènes présentent une structure moléculaire simple. Ce sont de matériaux thermoplastiques semi cristallins qui représentent un enchaînement de groupe (-CH₂-CH₂) Ils sont obtenus par polymérisation d'éthylène gazeux.

Le polyéthylène (PE) est un polymère appartenant à la famille des polyoléfines. Le polyéthylène est obtenu par polymérisation des monomères d'éthylène:



Il existe différents modes de polymérisation: le procédé "haute pression" et les procédés "basses pressions".

Les conditions de synthèse du polyéthylène influent énormément sur la structure du produit final.

Le PE est semi-cristallin à la température ambiante, c'est-à-dire que deux phases coexistent: une phase amorphe caoutchoutique, et une phase cristalline (rigide).

On classe habituellement les PE, selon leurs propriétés à 23 °C données au Tableau 2, en trois types:

- Le PE basse densité (PEbd)
- Le PE moyenne densité (PEmd)
- Le PE haute densité (PEhd)[9].

➤ **Le polyéthylène basse densité (PEbd ou LDPE)** : qui est un polyéthylène pur.

Sa masse volumique se situe entre 915 et 935 kg/m³.

On observe des branchements longs de 1000 à 10000 carbones.

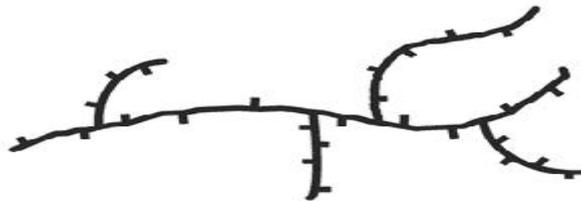


Figure I. 12 : Représenté la structure du PEBD.

la dénomination Pemd (polyéthylène moyenne densité) est parfois utilisée pour l'intervalle de masse volumique de 930 à 940 kg/m³.

Deux méthodes de polymérisation sont mises en œuvre



Figure I.13 : Représenté la structure du PEMD.

Le polyéthylène haute densité (Pehd ou HDPE) qui est un homopolymère ou plus souvent légèrement copolymérisé.

Sa masse volumique se situe entre 935 à 965 kg/m³.

On observe environ 0 à 10 branchements courts tous les 1000 carbones[11].



Figure I.14 : Représenté la structure du PEHD.

Tableau I.2 : Principales propriétés des différents types de PE

| Propriétés | Unités | PEbd | PEmd | PEhd |
|------------------------------------|--------------------|---------------|--------------|---------------|
| Masse volumique | g.cm ⁻³ | 0,915 à 0,935 | 0,93 à 0,945 | 0,945 à 0,970 |
| Cristallinité | % | < 40 | 40 à 60 | 60 à 80 |
| Température de fusion | °C | 105 à 115 | - | 118 à 146 |
| Température de transition vitreuse | °C | -133 à -103 | - | -120 |
| Contrainte à la rupture | MPa | 8 à 15 | 18 à 28 | 26 à 40 |
| Allongement à rupture | % | 150 à 1000 | 200 à 1200 | 20 à 1000 |

Le taux de cristallinité du polyéthylène est intimement lié à sa densité : un PE sera d'autant plus dense qu'il est cristallin.

Cette structure confère au PEhd de bonnes propriétés mécaniques élastiques dues à des modules très élevés (module de Young E ou de cisaillement G par exemple), c'est pourquoi il est principalement utilisé pour la fabrication de produits rigides (tubes, flacons par exemple).

Le PEbd quant à lui, a des applications plus restreintes, comme des produits souples (films, sachets...) [9].

I.1.Principales propriétés du PEhd

Les canalisations PEhd s'inscrivent dans un programme complet :

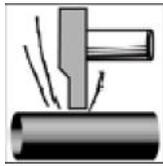
- Fluides sous pression PN 2,5 à 25
- Fluides basse pression – Ecoulement – Assainissement
- Eau potable (PEhd bandes bleues)
- Gaz (PEhd bandes jaunes)



Résistance chimique

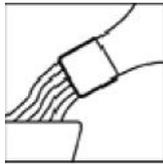
Le PEhd résiste aux eaux usées ménagères et chimiques, aux acides et aux eaux de lessive dans une large gamme de concentration et de température à des Ph de 1 à 14. Insoluble dans la totalité des solvants organiques et inorganiques à 20°C,

il est le mieux adapté pour la résistance au H₂S



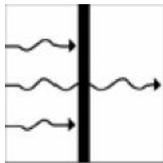
Solidité aux chocs

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.



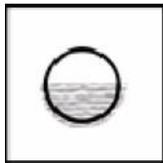
Absence de toxicité

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 ».



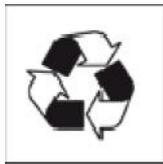
Faible conductivité thermique

Toutes les matières synthétiques sont mauvaises conductrices de chaleur et donc bonnes isolantes. Conductivité du pehd : $0,37 \text{ Kcal/mh}^\circ\text{C} = 0,43 \text{ W/Mk}$.



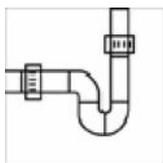
Condensation

Grâce à leur faible conductibilité thermique, les conduites en pehd condensent moins que celles en acier ou en fonte.



Matériau recyclable

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.



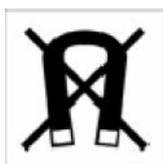
Surfaces lisses

Le pehd rigide réunit les caractéristiques idéales que l'on demande à des conduites pour véhiculer des fluides :
Absence de rugosité
Pas de gonflement (matériau hydrofuge).



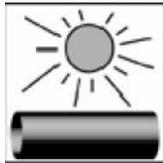
Résistance à l'abrasion

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.



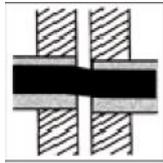
Isolant électrique

Le pehd est une matière non-conductrice d'électricité. Sa valeur ohmique est de 10^{15} W/cm



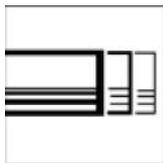
Résistance aux U.V.

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.



Bonne élasticité

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.



Dilatation

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.



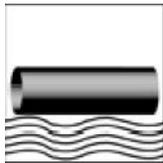
Résistance au gel

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 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$



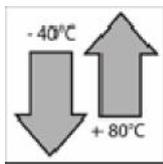
Eaux usées radioactives

Les conduites en pehd peuvent convenir à des effluents légèrement radioactifs (à étudier en fonctions de données précises).



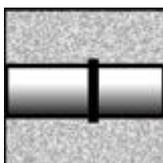
Adapte aux ambiances marines

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.



Tenue à la température

Le pehd peut être utilisé sans crainte pour l'écoulement d'eau jusqu'à $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ en continu, $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ en intermittence, ceci sans solution mécanique. Les brèves expositions à la vapeur sont admises.



Encastrer dans le béton

L'emploi du pehd est permis, pour la mise en œuvre 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 encastres). La dilatation du matériau est alors absorbée par lui-même [10].

II. Le Vieillissement

II.1. Introduction

Aujourd'hui, les matières plastiques sont présentes dans presque tous les secteurs de l'activité humaine.

Les très nombreuses techniques de transformation des matières plastiques brutes permettent d'obtenir toute une gamme de produits finis adaptés à l'usage.

L'utilisation de plus en plus croissante du polystyrène et du polyéthylène a été phénoménale depuis les dernières années alors on a essayé d'améliorer la sensibilité de la dégradation thermique du polystyrène et ses propriétés mécaniques (résistance au choc), on a agi sur ce dernier par son mélange avec le polyéthylène.

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

II.2. Définition du vieillissement

Le vieillissement correspond à une évolution lente et irréversible d'une ou de plusieurs propriétés du matériau à partir d'un point de référence, généralement pris dès la fin du cycle de fabrication [12].

Il se traduit par une altération des propriétés fonctionnelles classiquement caractérisées par une perte des propriétés initiales (Poids moléculaire, structure moléculaire, résistance à la traction) et/ ou une fragmentation [13,14].

Quant à la dégradation, elle est affectée par les paramètres environnementaux et se déroule en une ou plusieurs étapes.

Elle peut résulter de modifications de la structure des macromolécules qui assurent leur cohésion mécanique, de leur composition ou de sa morphologie.

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

II.2.1. Vieillissement naturel

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 [15].

Ce vieillissement naturel se manifeste parfois par un changement de couleur, d'ailleurs quelque fois imputable aux colorants dont ils sont les supports par une fragilisation pouvant aller jusqu'à la fissuration de différents objets et même leur réduction en poussière, dans le cas des isolants des machines électriques.

On peut signaler aussi l'instabilité la ténacité de certains PCV qui stockés dans l'obscurité se colorent et dégagent des odeurs désagréables.

Ce phénomène, après une période d'induction lente, s'accélérerait par l'apparition de peroxydes [16].

II.2.2 .Vieillissement artificiel

Afin d'obtenir rapidement des informations sur le comportement des matériaux, il existe des appareils spécifiques permettant de réaliser des vieillissements accélérés.

Cependant, le spectre lumineux des lampes utilisées diffère du spectre solaire. Par conséquent, la corrélation entre les essais en conditions artificielle et naturelle n'est pas toujours facile à déterminer.

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

- ISO 105 B02/B04,
- DIN 75202,
- SAE J 1885 [17].

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 pcv).

Dans ces études sur le vieillissement artificiel, en vue de comprendre le mécanisme du vieillissement naturel et de trouver ses antidotes, on a eu souvent recours à des essais accélérés, grâce à une intensification cependant modérée, des contraintes précédemment énumérées.

Aussi le temps nécessaire à l'apparition du vieillissement a-t-il été considérablement réduit [16].

II.3. Le vieillissement des matériaux polymères

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

II.3.1. Vieillissement physique

Des petites molécules migrent (absorption, évaporation, extraction, biodégradation). On observe un transfert de masse.

- Il n'y a aucune altération chimique du polymère. Par exemple, l'utilisation d'une contrainte

Mécanique et d'un liquide tensioactif peut provoquer à terme une déformation ou une fissuration.

- Il n'y a pas de transfert de masse.

L'un des paramètres importants est l'histoire thermique du matériau [23].

II.3.1.1. Vieillissement par transfert de masse

La figure 15 schématise la pénétration d'un solvant dans un système polymère lors de la diffusion du solvant entre les molécules du solvant et les macromolécules en détruisant des liaisons intermoléculaires.

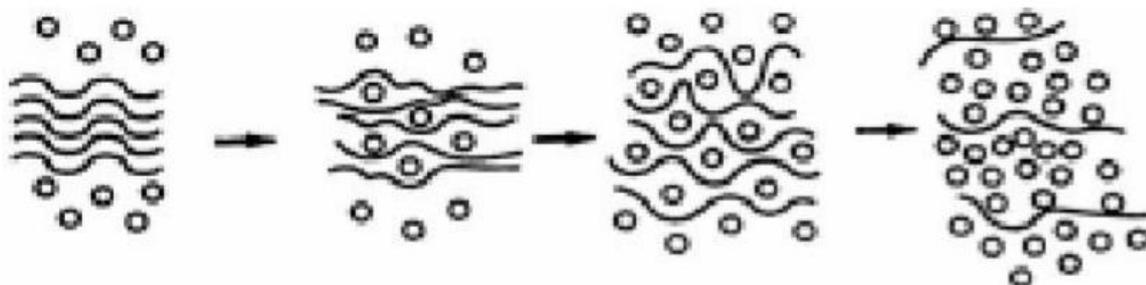


Figure.II.15 : Schématisation de la pénétration d'un solvant à l'intérieur d'un système polymère.

➤ Paramètres déterminants pour le vieillissement

La vitesse de dégradation des polymères est déterminée par différents paramètres tels que :

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

II.3.1.2. Vieillissement thermique

La température est l'un des facteurs déterminant de la dégradation, plus l'énergie thermique apportée est élevée plus une déstabilisation se produit au sein du polymère [18].

II.3.1.3. Vieillissement thermo-oxydant

C'est l'effet d'un couplage entre la température et l'oxygène.

Le phénomène d'oxydation dépend fortement de la température à laquelle se produit l'oxydation en comparaison avec les températures de transitions vitreuses [19,20].

II.3.1.4. Vieillissement mécanique

Un apport d'énergie d'origine mécanique peut affecter le système, plus exactement ; une destruction chimique apparaît sous une contrainte mécanique.

Il est très difficile de cerner cette dégradation car des contraintes existent toujours comme lors de l'extrusion du polymère ou ce sont des causes mal définies.

II.3.2. Vieillissement chimique

Il correspond à tout phénomène impliquant une modification chimique du matériau sous l'influence de son environnement d'usage.

Dans la pratique, ce vieillissement se superpose le plus souvent au vieillissement physique et les deux phénomènes interfèrent.

Le vieillissement chimique comprend [21].

II.3.2.1. Le vieillissement thermochimique

Qui correspond à tout vieillissement chimique en atmosphère inerte (thermolyse) ou dans l'air (thermoxydation), dont la cinétique dépend essentiellement d'un paramètre externe qui est la température.

II.3.2.2. Le vieillissement photochimique

C'est-à-dire le vieillissement résultant de l'exposition directe au rayonnement solaire.

L'acte primaire de tout processus photochimique est l'absorption d'un photon. Cette absorption va amener l'espèce absorbante A à l'état excité $[A]^*$, c'est-à-dire à un niveau électronique d'énergie plus élevée.

La grande majorité des polymères n'absorbent pas dans l'UV c'est-à-dire à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm.

II.3.2.3. Le vieillissement hydrolytique,

S'accompagnant d'une hydrolyse, entraîne des coupures statistiques des chaînes macromoléculaires du polymère, d'où une altération, à terme, des propriétés mécaniques [22].

II.4.Travaux antérieurs

Möller et Gevert[24] ont étudié, dans le cas de films de PEBD, la perte en antioxydant phénolique au cours d'un vieillissement thermique à 100°C.

En se basant sur des analyses par spectroscopies UV et IR, ils ont observé une diminution des absorbances UV à 282 nm et IR à 1740 cm⁻¹ qu'ils ont attribué respectivement aux groupements phénolique et ester.

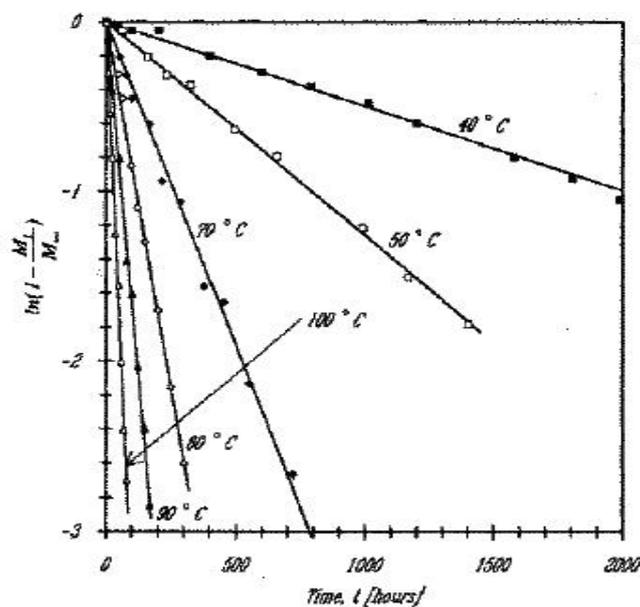
A l'aide d'une droite de calibration obtenue avec des films de PEBD stabilisés entre 0 et 0,12% g/g, ces auteurs corrèlent les diminutions des absorbances aux pertes de masse liées au départ des antioxydants.

Ils ont ainsi montré qu'à 100°C, les pertes observées en IR et UV sont comparables et représenteraient 90% de la quantité initiale d'antioxydants après 2500 heures d'exposition.

De plus, ces mêmes auteurs se sont intéressés à l'influence de la température sur la vitesse de perte physique des antioxydants phénolique.

En utilisant la même méthode que celle décrite précédemment, ils ont mis en évidence que la vitesse d'évaporation des antioxydants était une fonction croissante de la température.

A titre d'exemple, la Figure II-16 présente l'évolution de la perte en antioxydant en fonction du temps de vieillissement pour des températures comprises entre 40°C et 100°C.



FigureII.16 : Pertes en antioxydant phénolique (hexyl ester d'acide 3,5-di-ter-butyl-4-hydroxyl-phenylpropionique) dans le cas de films en PEBD exposés à des températures comprises entre 40 et 100°C dans l'air.

Les principales études menées sur l'extraction des antioxydants visent à prédire la durabilité des conduites d'eau, des géomembranes ou des films minces d'emballage alimentaire en PE [52, 53, 54, 55, 56, 57].

Mueller et Jakob[25] ont étudié la durabilité de géomembranes en PEHD immergées dans l'eau à 80°C pendant 6 ans en se basant sur des mesures du temps d'induction à l'oxydation (TIO).

Leurs observations les ont amenés à définir deux régimes cinétiques distincts de perte des antioxydants (Figure II-17) :

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

Smith et al.[42], ont également décrit, à l'aide de la même méthode, l'évolution en deux étapes dans le cas de tuyaux en PEMD immergés dans l'eau entre 80°C et 105°C.

Néanmoins, selon ces auteurs, la deuxième étape d'extraction débiterait plus tôt, dès que le TIO atteint 30 à 50% de la valeur initiale.

Des tendances similaires ont aussi été décrites dans le cas de films et de plaques en polypropylène (PP), PE réticulé (PEX) ou PEMD, stabilisés à l'aide de différents antioxydants de type phénolique, immergés dans l'eau à différentes températures [50, 51, 49].

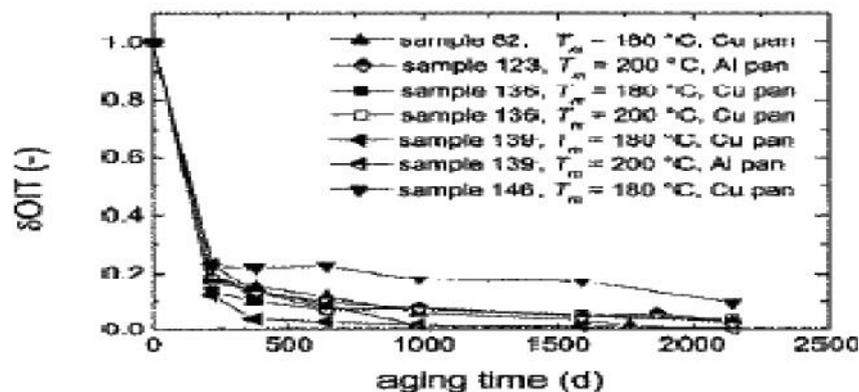


Figure II.17 : Stabilité résiduelle d'une géomembrane en PEHD en fonction de son temps d'immersion dans l'eau à 80°C.

Liu et al.[26] se sont intéressés à l'influence des longueurs d'onde du rayonnement UV sur la cinétique de photo-oxydation.

Dans cette optique, ils ont suivi, par analyse IR etraction uniaxiale, les variations de composition chimique et des caractéristiques mécaniques après exposition aux UVA (400-315 nm) et UVB (315-280 nm).

Ces auteurs observent une diminution de 50% de l'allongement à la rupture après 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.* [26] concluent, à durée d'exposition égale, que l'exposition aux UVB conduit à une dégradation plus importante que l'exposition aux UVA.

Ils ont montré que 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.

Satoto et al.[27] se sont intéressés aux paramètres influençant la cinétique du vieillissement naturel du polyéthylène.

L'analyse IR de films de PEHD exposés, pour une part à Tsukuba (Japon) où la température oscille entre 3°C et 25°C au cours de l'année et, pour l'autre part, à Bandung (Indonésie) où la température reste constante à 23°C +/- 2°C, met en évidence une différence en terme de vitesse de formation des carbonyles (Figure II-18).

Comme l'illustrent les Figures II-18, 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.

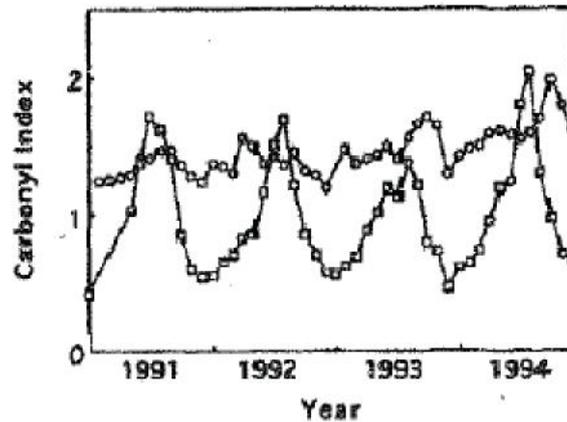


Figure II.18 : Variations de l'indice des carbonyles dans des films de PEHD (de 0,20 mm d'épaisseur) exposés pendant 4 ans à (Bandung (Indonésie) et Tsukuba (Japon)).

D'autres auteurs se sont intéressés à la validité du vieillissement accéléré en enceinte UV. **Tidjani et Arnaud[28]** ont, par exemple, étudié par analyse IR, la dégradation de films de PEBD exposés à un vieillissement naturel (Dakar) d'une part, et à un vieillissement accéléré en enceinte UV (SEPAP 12-24), d'autre part.

Ils ont observé l'apparition des mêmes bandes d'absorption dans les deux cas.

Néanmoins, quantitativement, des différences apparaissent.

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 vinyles, 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 vinyles, des cétones et des hydroperoxydes en serait dépendante.

Outre les coupures de chaînes, différentes études ont montré qu'un autre phénomène pourrait intervenir à l'échelle macromoléculaire.

En effet, certains auteurs font état en photooxydation de l'apparition de branchements ou d'une réticulation [31, 46, 47, 48]. À titre d'exemple, Tidjani[28] a mené une étude visant à comparer les conséquences du vieillissement photo-oxydatif naturel et accéléré de film de PEBD.

Il a observé une diminution de l'allongement à la rupture dès les premiers instants d'exposition lors du vieillissement naturel, alors que cette diminution ne se produirait que lorsque l'absorbance en carbonyles atteignait une valeur cinétique de 0,075 dans le cas du vieillissement accéléré.

Afin d'expliquer ce phénomène, Tidjani suggère que dans le cas du vieillissement accéléré, la quantité de radicaux alkyl formés serait suffisamment importante pour que ces espèces puissent participer à une réticulation.

Par contre dans le cas du vieillissement naturel, cet « excès » en radicaux alkyl n'existerait pas.

Ces derniers se combineraient préférentiellement avec l'oxygène, formant ainsi des radicaux peroxy participant à la propagation de l'oxydation.

Ces suggestions vont à l'encontre des observations d'Hussein [58].

De plus, Pagès et al. [29] observent par analyse IR, après 60 jours d'exposition du PEHD au vieillissement naturel, une diminution de l'absorbance en groupements vinyl qu'ils attribuent à une réticulation. Enfin, Valadez-Gonzalez et Veleza [30] observent, par des mesures viscosimétriques au Ubbelohde dans du xylène à 100°C, une légère augmentation de M_w dans les quatre premiers mois d'exposition au vieillissement naturel d'un PEHD.

Ces auteurs attribuent aussi cette augmentation de viscosité à une réticulation.

Que ce soit au cours du vieillissement naturel ou bien accéléré thermiquement ou photo-chimiquement, de nombreux auteurs ont observé une augmentation du taux de cristallinité qui serait la conséquence des coupures de chaînes dans la phase amorphe [38, 30, 45, 32]. A titre d'exemple, Hoekstra et al. [31] ont mesuré par DSC une augmentation du taux de cristallinité de 63 à 74% après 30 jours d'exposition en enceinte UV.

De même, dans le cas de vieillissement naturel, Jabarin et al. [32] observent par DSC une augmentation du taux de cristallinité de 69 à 87% après 6 mois d'exposition en Arizona.

Enfin, Rueda et al. [33] ont, quant à eux, étudié l'effet du recuit sur des films de PE linéaire exposés pendant 1h à des températures comprises entre 85 et 130°C.

Avec l'augmentation de la température de recuit, ils ont observé :

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

A l'échelle macroscopique, de nombreux auteurs [43] [38] [42] [26] [44] rapportent, dans le cas du vieillissement naturel ou accéléré thermiquement et photochimiquement, une diminution de l'allongement à la rupture au cours de l'exposition.

Au cours du vieillissement naturel et accéléré photo-chimiquement, certains auteurs précisent que l'allongement à la rupture du PE pourrait augmenter dans les premiers instants du

vieillessement, avant de diminuer de façon brutale pour des expositions prolongées [44] [34].

A titre d'exemple, Akayet al. [34] ont réalisé une étude sur la variation de l'allongement à la rupture de films de PEBD, stabilisés, exposés à un vieillissement naturel pendant 17 mois.

Par traction uniaxiale, ils ont observé des périodes durant laquelle l'allongement à la rupture réaugmentait (Figure II-19).

Ils ont associé ce phénomène à une prédominance de la réticulation sur les coupures de chaînes.

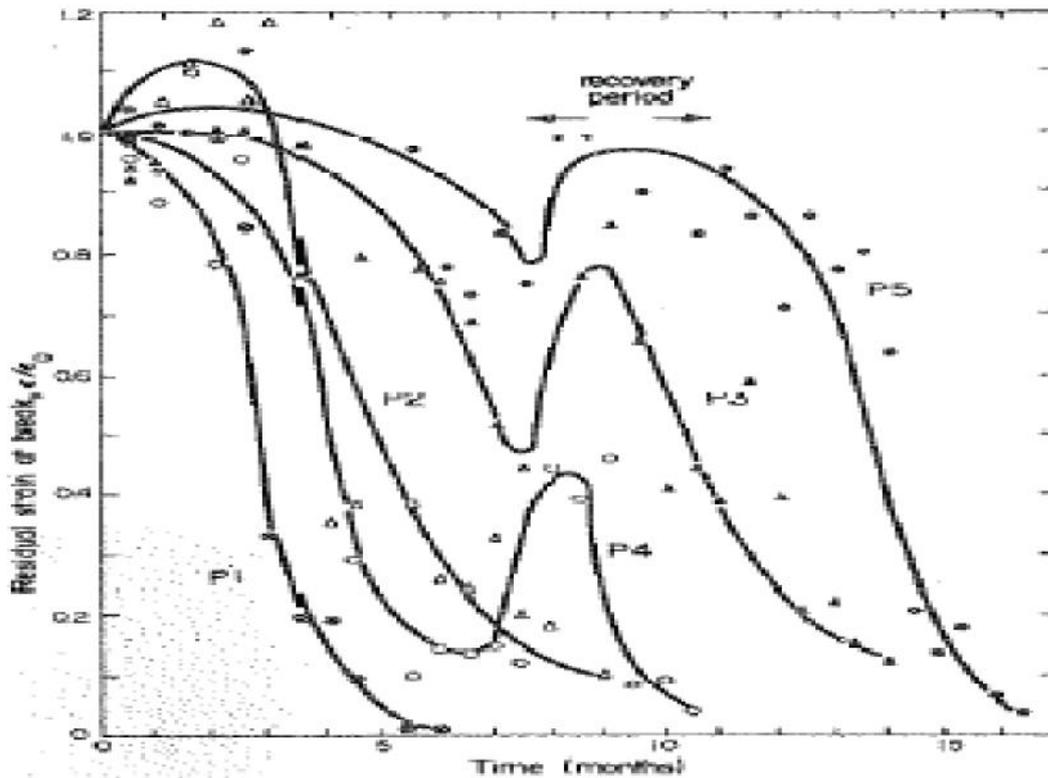


Figure II.19 : Variation de l'allongement à la rupture de différents films de PEBD stabilisés au cours du vieillissement naturel.

HASSOUNA[35] a étudié le vieillissement thermique de la PVP par Analyse Thermogravimétrique Dynamique (ATG) entre 200-600°C sous atmosphère d'azote mais également sous atmosphère d'oxygène, à différentes vitesses de chauffage.

Le spectre IRTF des composés volatils libérés lors de la dégradation du polymère montre que la PVP se dégrade thermiquement en présence ou en absence d'oxygène, majoritairement par libération de molécules de pyrrolidone et décomposition des séquences polyènes formées.

Le mécanisme proposé est résumé dans le schéma :

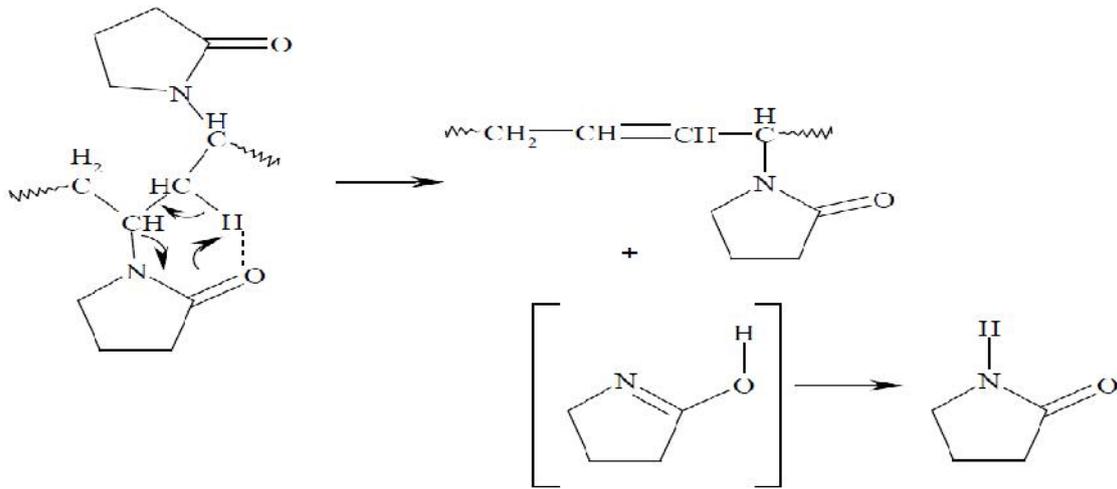


Figure.II.20 : Mécanisme de dégradation thermique de la PVP entre 200-600°C.

Ludovic DOUMINGE [36] a étudié les essais mécaniques qui ont conduits dans un premier temps à s'intéresser aux courbes de contrainte-déformation (Figure 21).

Il a constaté un effet durcissant du vieillissement sur le matériau avec un gain de 6 Mpa entre les échantillons non irradiés et irradiés 96 h pour la contrainte maximale.

Il apparaît également une diminution de la déformation à rupture avec le vieillissement, cependant le module d'Young reste constant à 780 Mpa.

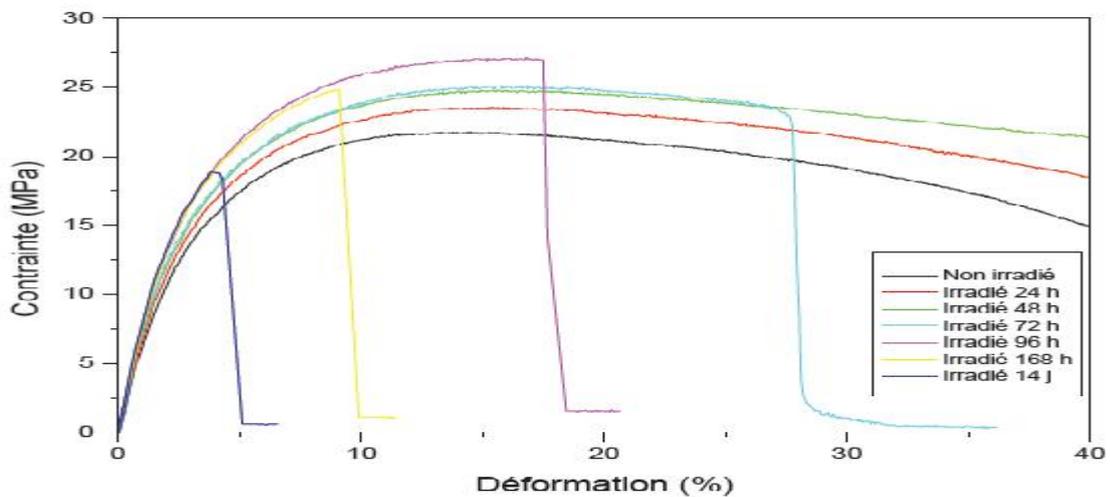


Figure II.21 : Courbe de contrainte déformation pour des échantillons de PEHD non irradiés et irradiés. Essais réalisés à la vitesse de 1mm/min.

Pour les faibles durées d'irradiation (jusqu'à 48 h) les échantillons ne présentent pas de rupture mesurable avec le débattement de notre machine de traction, c'est seulement à partir de 72 h d'exposition aux rayons UV que ce phénomène intervient.

La valeur de la déformation à rupture tend à diminuer avec la durée d'exposition.

Christi J. and all[37] ont étudié la durée de conservation pour le polyéthylène – gamma d’irradier-dans-air avec la dégradation de matériau, elle est inconnue si ceci affecte médicalement l’usure.

Par conséquent, ils ont examiné le rapport entre la durée de conservation et l’usure clinique pour 152 recouvrements –acétabulaires d’irradier-dans-air gamma.

Des taux d’usure vrais ont été calculés à partir des analyses principales assistées par ordinateur de pénétration des radiographies périodiques.

Le suivi a fait la moyenne de 6.6 ans.

La durée de conservation a fait la moyenne de 11.8 mois avec 96% de recouvrements ayant des durées de conservation de moins de 3 ans.

Les résultats expérimentaux trouvés par l’auteur montrent aucune corrélation entre la durée de conservation et les taux d’usure vrais ($r^2 = 0.002$; $P = 60$).

Cette étude fournit des informations utiles pour des chirurgiens préoccupés par la durée de conservation comme cause potentielle d’usure élevée dans des composantes précédemment implantées.

Pour les recouvrements conventionnels dans l’inventaire moins de 3 ans, aucune évidence d’usure accrue in vivo n’a été trouvée. (Fig. 22et (Tableau 3).

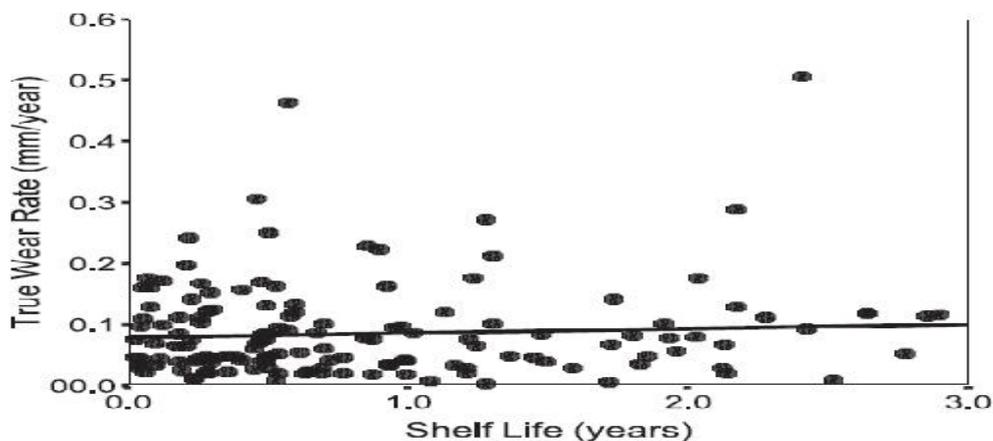


Figure II.22 : Graphe par nuage de points de la durée de conservation contre le taux d’usure vrai.

Tableau II. 3 : Analyse multiple de régression linéaire (la variable dépendent est Taux d'usure vrai).

| Independent Variable | β Coefficient | P |
|-----------------------------|---------------------|------|
| Age (y) | -.0024 | <.01 |
| Male gender | .05 | <.01 |
| Polyethylene thickness (mm) | .0019 | .72 |
| Shelf life (y) | .006 | .38 |

L.C. Mendesand all[38] ont travaillé sur L'altération de polyéthylène haute densité (PEHD).

Les échantillons avec et sans additifs, soumis à l'atmosphère naturelle de Rio de Janeiro ville, ont été étudié et les changements mécaniques, thermiques et structurelles ont été évalués.

Les résultats ont montré une impressionnante dégradation de l'environnement oxydatif de non stabilisé PEHD.

La résistance d'impact a montré une chute abrupte jusqu'à à 2520 h de vieillissement et a continué à diminuer lentement après cette heure.

L'allongement à la rupture a également présenté une baisse prononcée et après 2520 heures d'exposition à la valeur était proche de zéro révélant la perte de ductilité jusqu'à ce temps d'exposition.

Ils ont également observé une augmentation progressive du module de Young.

La réduction du poids moléculaire et dans une certaine mesure l'augmentation de la cristallinité sont les principaux facteurs qui ont causé les changements dans les propriétés.

Les microstructures FT-IR des absorptions à 888, 909-991, 964, 1715-1740 cm_1 ont été détectés et comparés à l'aide d'une bande de référence (1368 cm_1).

Pour les non-stabilisé PEHD, tous ces absorbances ont montré une augmentation progressive et après 3000 h d'exposition, ils ont observé une augmentation brusque qui pourrait représenter un processus d'auto-accélération de la réaction de la photo-oxydation.

Les propriétés de PEHD stabilisé est restée pratiquement constante au moment même exposition, révélant l'efficacité des additifs présents dans cet échantillon.

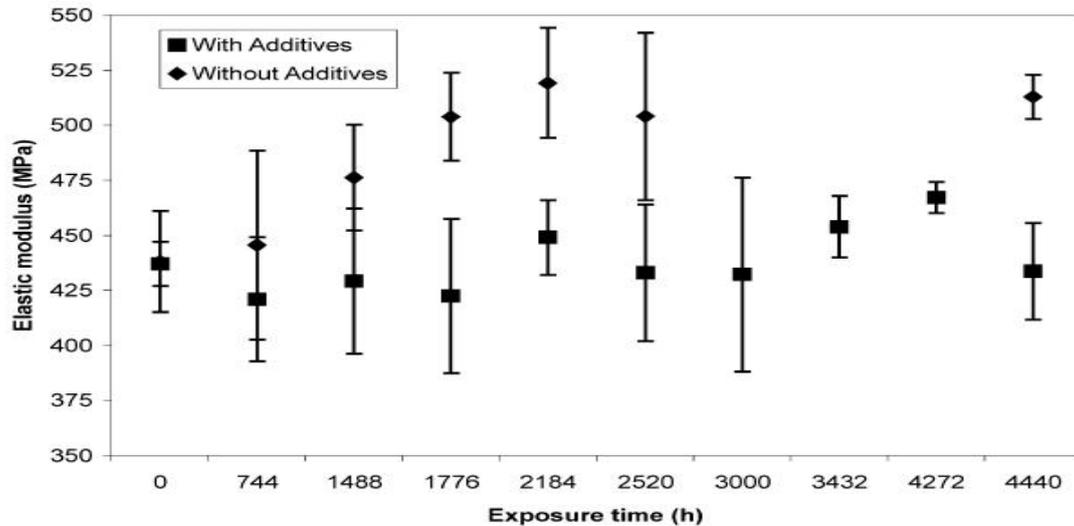


Figure II.23 :Elastique temps module d'exposition Pour les deux PEHD.

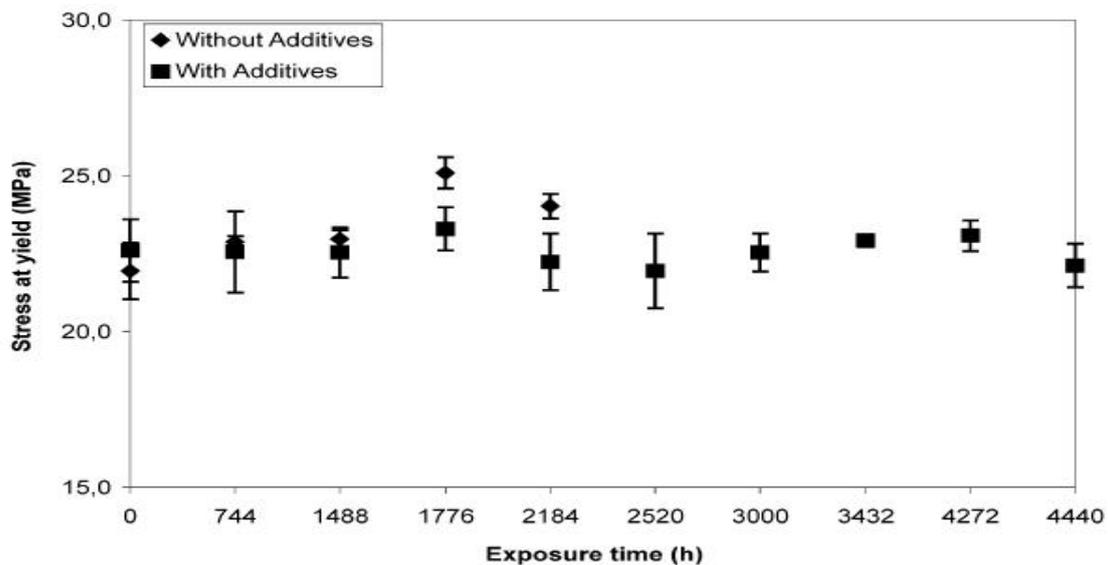


Figure II.24 : Le stress au rendement de Temps d'exposition à la fois pour PEHD.

Plusieurs études menées par **J. Fisher**,^[39] ont montré que la dégradation du polyéthylène à très haute masse moléculaire, suite à l'irradiation gamma dans l'air affecte les propriétés mécaniques du matériau, mais on ne sait pas comment cela affecte ultérieurement les pontaux d'usure. Des études ont donc été réalisées sur trois groupes d'ultra-haute masse moléculaire : matériaux irradiés, du matériel récemment irradié (âgés de 2 mois) et âgés de matière irradiée (âgés de 5 ans).

Le vieillissement a eu lieu dans un emballage stérile sur le plateau. Les études d'usure ont été réalisées sur un testeur d'usure tri-pion-disque, avec une épingle de chaque type de matériau étudié dans chaque test.

Dans chaque essai, le taux d'usure du matériau non irradié était légèrement inférieur à celui de 2 mois d'âge, la matière irradiée.

Les 5ansd'âge, matériau irradié eu le plus haut taux de l'usure, ce qui était significativement supérieure à celle du matériau non irradié ($p < .05$).

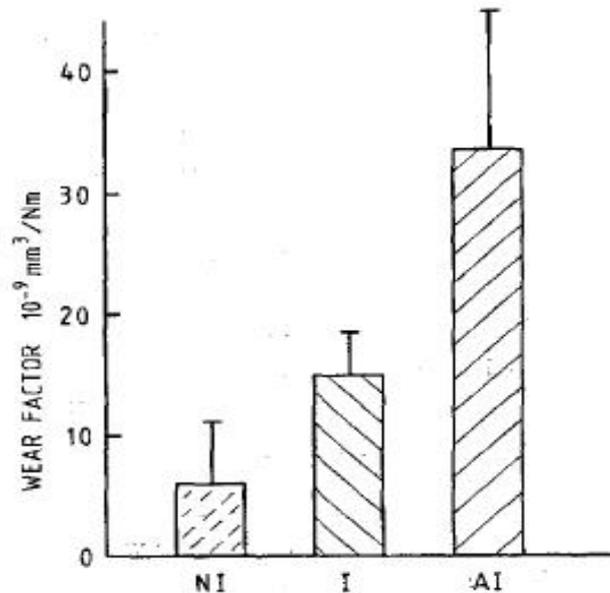


Figure II.25 : Moyenne + 11 SEM Facteur d'usure pour le non irradié(irradiés NI(I), et les personnes âgées irradié(AI) à très haute masse moléculaire du fabricant A(n = 8 dans chaque groupe.

Une étude faite par **P.Langbour et D guibal****GUIBAL[40]**sur des lames de bambou se sont comportées de façon très satisfaisante après trois semaines de vieillissement.

Nous n'avons pas observé de déformation particulière de fissuration importante, de décollage entre lamelle de bambou et la résine.

Nous n'avons pas enregistré de problème de tuilage ou de voilement que nous pouvons observer parfois sur des lames de bois qui subissent le même traitement ; ces déformations sont plus ou moins marquées selon le sens de débit du bois .



Figure II.26 : Vue en bout de lames avant vieillissement.



Figure II.27 : Vue en bout de lames après vieillissement.

A cet effet, des mélanges variables ont été réalisés.

La caractérisation des propriétés mécaniques telles que : le comportement en traction et la dureté ainsi que le comportement thermique (la perte de masse et vieillissement) ont été étudiés.

L'effet influant d'adjuvants (plastifiant et stabilisant) sur toutes les propriétés a été étudié pour les mêmes formulations précédentes par emploi des mêmes méthodes.

Cet essai comme le montre la figure27, représente la différence de masse entre les différentes formulations dans le cas des mélanges vierges et ceux avec adjuvants .

BESSI et A. MEGHEZZILA[41] Ont étudié le comportement des mélanges à base de polystyrène –polyéthylène (des mélanges vierges et avec adjuvants)le comportement en traction et la dureté ainsi que le comportement thermique (la perte de masse et vieillissement) ont été étudiés.

L'effetinfluant d'adjuvants (plastifiant et stabilisant) sur toutes les propriétés a été étudiéla perte de masse diminue avec l'accroissement du taux de PS.

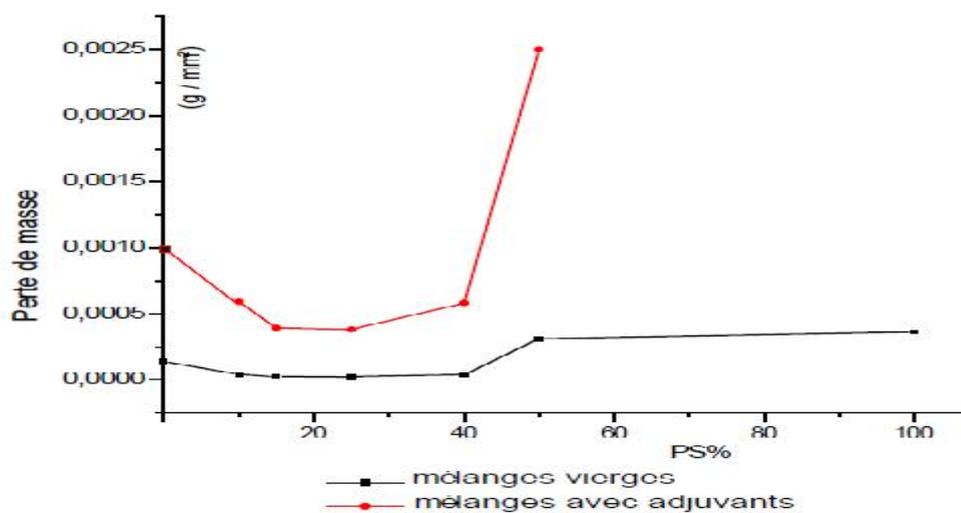


Figure II.28 :Variation de la perte de masse en fonction du taux de PS.

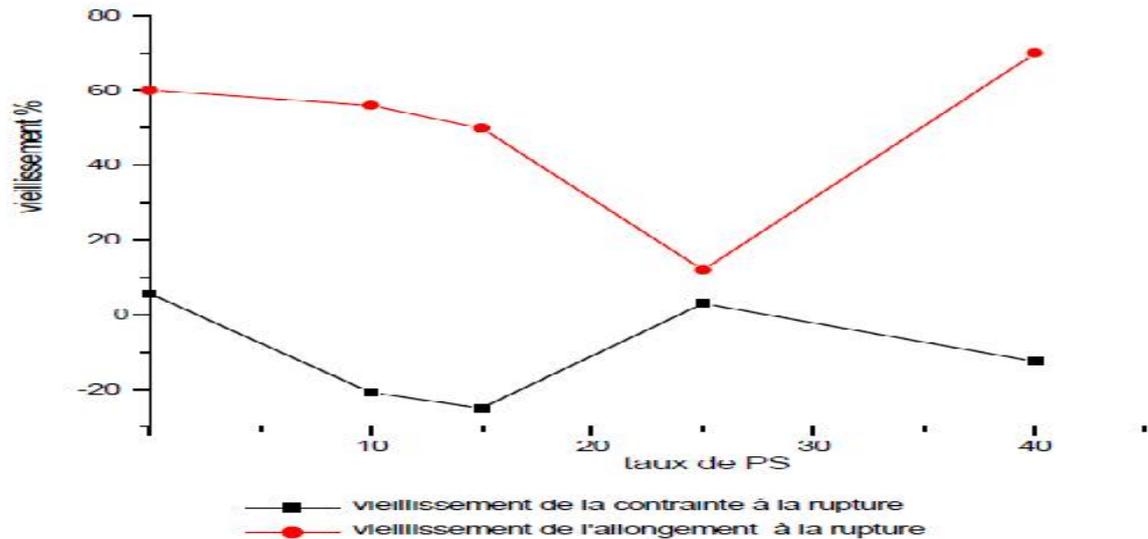


Figure II.29 : Variation du taux de vieillissement des mélanges vierges en fonction du taux de PS.

Pour le taux de vieillissement de l'allongement et de la contrainte à la rupture, on note une diminution avec l'accroissement du taux de PS jusqu'à atteindre un taux de 25% dans le mélange, puis il commence à accroître car pour des taux de PS dépassant les 40%. Pour les mélanges plastifiés, le taux de vieillissement en allongement et en contrainte à la rupture est inférieur à celui des mélanges vierges, ce qui est attribué à la présence du stabilisant.

Le mélange à un taux de 25/75 est celui qui présente la meilleure résistance en ces conditions.

CONCLUSION

Le rayonnement ultraviolet, 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.

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 et de stockage ainsi que des modalités d'entretien.

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.

Ainsi, les tests de vieillissement artificiel peuvent servir à comparer le comportement au vieillissement des produits constitués de même polymère de base, et notamment pour comparer les différences liées à la source d'approvisionnement.

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 polymères après une exposition est très 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.

Références

- [1] P.O.Bussiere ,B.Mailhot, A. Rivation et J.L. Gardette , Etude de l'impact de l'évolution de la structure chimique sur les propriétés physiques de polymères soumis au vieillissement photochimique. FERRAND, 2007.
- [2] P. Combette, I. Ernoult, Physique des polymères 1. structure, fabrication, emploi, presses internationales polytechnique, 2005
- [3] C. Cunat. Athermodynamic theory of relaxation based on a distribution of non linear processes, j. non crystalline solids 131/133, 1991, 196/199.
- [4] Printemps de science- BRUXELLES .sciences envies.service de sciences des polymères du 22 mars au 28 2010
- [5] : J.P.Trotignon, J.Verdu, M. Piperaud , A. Obraczynski structures-propriétés, mise en œuvre et normalisation, précis de matière plastique, 2^{ème} édition, nathan.paris, 1996.
- [6] Philippe Galez. Mesures physiques Annecy, 2011, polymères et composites : une courte introduction
- [7] P. Weiss .Société francophone de biomatériaux dentaires 2009-2010 université médicale virtuelle francophone
- [8] D.Gridaine. L.P. M.C.A Module plasturgie 2009-2010
- [9] Keddar Sarah ,vieillissement thermique du polyéthylène haute densité : Comportement mécanique et structurale memoire universite aboubekr belkaïd –tlemcen
- [10] sape polytek. Z.A. Jarry .<http://www.polytek.fr/>
- [11] J. Cazenave, sur le compromis rigidité/ durabilité du polyéthylène haute densité en relation avec la structure de chaîne, la micro structure et la topologie moléculaire issues de la cristallisation, thèse, Insa de Lyon, 2005
- [12] Livre (Verdu 1984).
- [13] Gherardi B. Organisation multiéchelle et stabilité colloïdale de suspensions d'argiles organophiles en milieu organique. Thèse chimie-physique: université D'orléans, 160, (1998).
- [14] Antoine Congieras « mise au point d'un milieu solide inerte pour l'étude de la biodégradation des polymères dans le composte ». thèse, université de Reims Champagne Ardenne. (2005). p 65.
- [15] Méthodes d'essai de la durabilité des matériaux polymères pour la construction automobile, journée d'étude du Cnep, 18 mars 2004, Clermont Ferrand.
- [16] Contribution au problème de la corrosion et du vieillissement des plastiques-B. Bossu, P. Dubois et M. Lecordier

- [17] Achwal W. B. – Use of uvabsorbers for minimisingphotodegradation of disperse dyes as well as polyester fiber, colourage, 1994, june, pp. 21-22.
- [18] X Collin "modélisation cinétique de la thermo oxydation dematériaux polymères et composites à hautes performancesthermomécaniques ".Thèse Ensam.(2001).
- [19] J. Verdu, "vieillissement physique", Techniques de l'ingénieur,(1980).
- [20] C. Menguy, "mesure des caractéristiques des matériaux isolants solides", Techniques de l'ingénieur, d 2310, d2ii, (1997).
- [21] Livre Verdu 2002b
- [22] Livre Verdu 1990
- [23] Dominiqueappert centredeformation delaplasturgie dominique.appert@cfp-lyon.com
<http://www.plasturgie-formation.com/journees-innovation.html>
- [24] K. Mölleret T. Gevert. A solid-state investigation of the desorption/evaporation of hindered phenols from low density polyethylene using ftir and uv spectroscopy with integrating sphere: The effect of molecular size on the desorption. *Journal of applied polymerscience*, 61:1149–1162, 1998.
- [25] W. Mueller et I. Jakob. Oxidative resistance of high-density polyethylene géomembranes.*Polymer degradation and stability*, 79:161–172, 2003.
- [26] M. Liu, A.R. Horrocks, et E.M. Hall. Correlation of physicochemical changes in uv exposed ldpe films containing various uv stabilizers. *Polymer degradation and stability*, 49:151—161, 1995.
- [27] R. Satoto, W.S. Subowo, R. Yusiasih, Y. Takane, Y. Watanabe, et T. Hatakeyama. Weathering of high-density polyethylene in different latitudes.*Polym. degradationstab.*, 56:275–279, 1997.
- [28] A. Tidjani et R. Arnaud. Photo-oxidation of linear low density polyethylene: A comparison of photoproducts formation under natural and accelerated exposure. *Polymer degradation and stability*, 39(3):285–292, 1993.
- [29] P. Pages, F. Carrasco, J. Surina, et X. Colom. Ftir and dsc study of hdpe structural changes and mechanical properties variation when exposed to weathering aging during canadian winter. *Journal of applied polymer science*, 60:153–159, 1998.
- [30] A. Valadez-Gonzalez et L. Veleva. Mineral filler influence on the photo-oxidation mechanism degradation of high density polyethylene. Part ii: natural exposure test. *Polymer degradation and stability*, 83:139–148, 2004.
- [31] H.D. Hoekstra, J.L. Spoormaker, J. Breen, L. Audouin, et J. Verdu. Uv-exposure of stabilized and non-stabilizedhdpe films: Physico-chemical characterization.*Polymer degradation and stability*, 49(2):251–262, 1995.

- [32] S.A. Jabarin et E.A. Lofgren. Photooxidative effects on properties and structure of high-density polyethylene. *Journal of applied polymer science*, 53:411–423, 2003.
- [33] D.R. Rueda, J. Martinez-Salazar, et F.J. Balta-Calleja. Annealing effects in lamellar linear polyethylene as revealed by microhardness. *Journal of materials science*, 20:834–838, 1985.
- [34] G. Akay, T. Tincer, et H.E. Ergoz. A study of degradation of low density polyethylene under natural weathering conditions. *European polymer journal*, 16:601–605, 1980.
- [35] Fatima Hassouna. Etude des mécanismes de phototransformation de polymères hydrosolubles en milieu aqueux. these présentée pour obtenir le grade de docteur d'université (spécialité : chimie-physique. numéro d'ordre : D. U. 1702. Soutenue publiquement le 1er décembre 2006, devant la commission d'examen.
- [38] L.C. Mendes, E.S. Rufino, Filipe O.C. De paula, A.C. Torres JR. Mechanical, thermal and microstructure evaluation of hdpe after weathering in rio de janeiro city. *Polymer degradation and stability* 79 (2003) 371–383.
- [39] J. Fisher, Phd, K. L. Chan, Beng, J. L. Hailey, Phd, D. Shaw, Aging following irradiation on the wear of ultrahigh-molecular-weight polyethylene. *the journal of arthroplasty* frcs, -] - and M. Stone, frcsj. preliminary study of the effect of , frcsj
- [40] URPLlangbour et D. Guibal. Valorisation des bois tropicaux 73 rue j.f. breton 34 398 montpellier cedex 5 essais de vieillissement accéléré de lames composites en bambou densifié réalisés à la demande de la société. Novembre 2009.
- [41] A. Bessi, A. Meghezzi. Etude « melanges a base de polystyrene (ps) – polyethylene (pe) ». *courrier du savoir – n°06*, juin 2005, pp.151-154.
- [42] G.D. Smith, K. Karlsson, et U.W. Gedde. Modeling of antioxidant loss from polyolefins in hot-water applications. i: Model and application to medium density polyethylene pipes. *Polymer Engineering and Science*, 32:658–667, 2004.
- [43] B. Fayolle, X. Colin, L. Audouin, et J. Verdu. Mechanism of degradation induced embrittlement in polyethylene. *Polymer degradation and stability*, 92:231–238, 2007.
- [44] C. Naddeo, L. Guadagno, S. de Luca, V. Vittoria, et G. Camino. Mechanical and transport properties of irradiated linear low density polyethylene (lldpe). *Polymer degradation and stability*, 72:239–247, 2001.

- [45] U.W. Gedde et M. Ifwarson. Molecular structure and morphology of crosslinked polyethylene in an aged hot-water pipe. *polym. eng. sci.*, 30(4):202–210, 1990.
- [46] H. Hinsken, S. Moss, J.R. Pauquet, et H. Zweifel. Degradation of polyolefins during melt processing. *Polymer degradation and stability*, 34(1-3):279–293, 1991.
- [47] S. Moss et H. Zweifel. Degradation and stabilization of high density polyethylene during multiple extrusions. *Polymer degradation and stability*, 25(2-4):217–245, 1989.
- [48] I.A. Hussein. Rheological investigation of the influence of molecular structure on natural and accelerated uv degradation of linear low density polyethylene. *Polymer degradation and stability*, 92(11):2026–2032, 2007.
- [49] M. Bertoldo et F. Ciardelli. Water extraction and degradation of a sterically hindered phenolic antioxidant in polypropylene films. *Polymer*, 45(26):8751–8759, 2004.
- [50] G. Geertz, R. Brull, J. Wieser, R. Maria, M. Wenzel, K. Engelsing, J. Wüst, M. Bastian, et M. Rudschuck. Stabiliser diffusion in long-term pressure tested polypropylene pipes analysed by ir microscopy. *Polymer degradation and stability*, 94:1092–1102, 2009.
- [51] J. Viebke et U.W. Gedde. Antioxidant diffusion in polyethylene hot-water pipes. *Polymer engineering and science*, 37:896–911, 2004.
- [52] J. Hassinen, M. Lundback, M. Ifwarson, et U.W. Gedde. Deterioration of polyethylene pipes exposed to chlorinated water. *Polymer degradation and stability*, 84:261–267, 2004.
- [53] M. Lundback, C. Strandberg, A.C. Albertsson, M.S. Hedenqvist, et U.W. Gedde. Loss of stability by migration and chemical reaction of Santonox R in branched polyethylene under anaerobic and aerobic conditions. *Polymer degradation and stability*, 91:1071–1078, 2006.
- [54] M. Lundback, J. Hassinen, U. Andersson, T. Fujiwara, et U.W. Gedde. Polybutene-1 pipes exposed to pressurized chlorinated water: lifetime and antioxidant consumption. *Polymer degradation and stability*, 91:842–847, 2006.

- [55] M. Lundback, M.S. Hedenqvist, A. Mattozzi, et U.W. Gedde. Migration of phenolic antioxidants from linear and branched polyethylene. *Polymer degradation and stability*, 91:1571–1580, 2006.
- [56] G. Mittelman, J.H. Davidson, S.C. Mantell, et Y. SU. Prediction of polymer tube life for solar hot water systems: a model of antioxidant loss. *Solar energy*, 82:452–461, 2008.
- [57] G.D. Smith, K. Karlsson, et U.W. Gedde. Modeling of antioxidant loss from polyolefins in hot-water applications. i: Model and application to medium density polyethylene pipes. *Polymer engineering and science*, 32:658–667, 2004.
- [58] I.A. Hussein. Rheological investigation of the influence of molecular structure on natural and accelerated UV degradation of linear low density polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 92(11):2026–2032, 2007.
- [59] D. THENON., J. DEVALLOIR, Ter instrumentation d'un choc Charpy, Ecole des Mines de Douai, PP, 5, 2002
- [60] L'IFTH. Etude du vieillissement des produits textiles de types sangles, élingues et cordes toronnées., Rapport, pp. 64, 2004.
- [61] Frédérique Salpin., Laine et Colorants : fixation, quantification et vieillissement. Etude par spectrométrie Raman, THESE DE DOCTORAT, Soutenue le 14 mars 2000.
- [62] 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*, 91(3): 437-443, 2006.
- [63] J.R. MacCallum., Kinetics and Mechanisms of Photo-Oxidation Processes. Elsevier Applied Science Publishers Ltd, Developments in Polymer Degradation, B, 191-205, 1985.
- [64] 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*, 8, 1986-1991, 1971.
- [65] REINERT G., FUSO F., Stabilization of textile fibers against ageing, *Review of Progress in coloration*, 27, B, 38-41, 1997.
- [66] M.T. Gillen et R.L. Clough. *Occurrence and implications of radiation dose-rate effects for materials aging studies*. *Radiation Physics and Chemistry*, 18:679–687, 1981.

[67] A.A. Basfar et K.M. Idriss Ali. *Natural weathering test for films of various formulations of low density polyethylene (LDPE) and linear low density polyethylene (LLDPE)*. *Polymer Degradation and Stability*, 91(3):437–443, 2006.

[68] J.R. MacCallum. *Kinetics and Mechanisms of Photo-Oxidation Processes*. Elsevier Applied Science Publishers Ltd, *Developments in Polymer Degradation*. 6., -:191–205, 1985.

[69] 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*, 13(8):1986–1991, 1971.

[70] B. Fayolle. *Fragilisation des polymers induite par degradation, aspect cinétique*. Habilitation à Diriger des Recherches, 2009.

[71] J. Verdu, "Vieillissement physique des plastiques," *Techniques de l'ingénieur*, pp. 1-17, 1990.

Références

- [1] P.O.Bussiere ,B.Mailhot, A. Rivation et J.L. Gardette , Etude de l'impact de l'évolution de la structure chimique sur les propriétés physiques de polymères soumis au vieillissement photochimique. FERRAND, 2007.
- [2] P. Combette, I. Ernoult, Physique des polymères 1. structure, fabrication, emploi, presses internationales polytechnique, 2005
- [3] C. Cunat. Athermodynamictheory of relaxation based on adistribution of non linearprocesses, j. non crystallinesolids 131/133, 1991,196/199.
- [4] Printemps de science- BRUXELLES .sciences envies.service de sciences des polymères du 22 mars au 28 2010
- [5] : J.P.Trotignon, J.Verdu, M. Piperaud , A. Obraczynskistructures-proprietés, mise en œuvre et normalisation, précis de matière plastique, 2^{ème} edition,nathan.paris, 1996.
- [6] Philippe Galez.Mesures physiques Annecy, 2011, polymères et composites : une courte introduction
- [7] P. Weiss .Société francophone de biomatériaux dentaires 2009-2010 université médicale virtuelle francophone
- [8]D.Gridaine. L.P. M.C.A Module plasturgie 2009-2010
- [9] KeddarSarah ,vieillissement thermique du polyéthylène haute densité : Comportement mécanique et structurale memoireuniversiteaboubekrbelkaïd –tlemcen
- [10]sape polytek . Z.A. Jarry .<http://www.polytek.fr/>
- [11] J. Cazenave, sur le compromise rigidité/ durabilité du polyéthylène haute densité en relation avec la structure de chaîne, la micro structure et la topologie moléculaire issues de la cristallisation, thèse, Insa de Lyon, 2005
- [12] Livre (Verdu 1984).
- [13] Gherardi B. Organisation multiéchelle et stabilité colloïdale de suspensions d'argiles organophiles en milieu organique. Thèse chimie-physique: université D'orléans, 160, (1998).
- [14] Antoine Congieras « mise au point d'un milieu solide inerte pour l'étude de la biodégradation des polymères dans le composte». thèse, université de Reims Champagne Ardenne.(2005).p 65.
- [15] Méthodes d'essai de la durabilité des matériaux polymères pour la construction automobile, journée d'étude du Cnep, 18 mars 2004, Clermont Ferrand.
- [16] Contribution au probleme de la corrosion et du vieillissement des plastiques-B. Bossu, P. Dubois et M. Lecordier

- [17] Achwal W. B. – Use of uvabsorbers for minimisingphotodegradation of disperse dyes as well as polyester fiber, colourage, 1994, june, pp. 21-22.
- [18] X Collin "modélisation cinétique de la thermo oxydation dematériaux polymères et composites à hautes performancesthermomécaniques ".Thèse Ensam.(2001).
- [19] J. Verdu, "vieillissement physique", Techniques de l'ingénieur,(1980).
- [20] C. Menguy, "mesure des caractéristiques des matériaux isolants solides", Techniques de l'ingénieur, d 2310, d2ii, (1997).
- [21] Livre Verdu 2002b
- [22] Livre Verdu 1990
- [23] Dominiqueappert centredeformation delaplasturgie dominique.appert@cfp-lyon.com
<http://www.plasturgie-formation.com/journees-innovation.html>
- [24] K. Mölleret T. Gevert. A solid-state investigation of the desorption/evaporation of hindered phenols from low density polyethylene using ftir and uv spectroscopy with integrating sphere: The effect of molecular size on the desorption. *Journal of applied polymerscience*, 61:1149–1162, 1998.
- [25] W. Mueller et I. Jakob. Oxidative resistance of high-density polyethylene géomembranes.*Polymer degradation and stability*, 79:161–172, 2003.
- [26] M. Liu, A.R. Horrocks, et E.M. Hall. Correlation of physicochemical changes in uv exposed ldpe films containing various uv stabilizers. *Polymer degradation and stability*, 49:151—161, 1995.
- [27] R. Satoto, W.S. Subowo, R. Yusiasih, Y. Takane, Y. Watanabe, et T. Hatakeyama. Weathering of high-density polyethylene in different latitudes.*Polym. degradationstab.*, 56:275–279, 1997.
- [28] A. Tidjani et R. Arnaud. Photo-oxidation of linear low density polyethylene: A comparison of photoproducts formation under natural and accelerated exposure. *Polymer degradation and stability*, 39(3):285–292, 1993.
- [29] P. Pages, F. Carrasco, J. Surina, et X. Colom. Ftir and dsc study of hdpe structural changes and mechanical properties variation when exposed to weathering aging during canadian winter. *Journal of applied polymer science*, 60:153–159, 1998.
- [30] A. Valadez-Gonzalez et L. Veleva. Mineral filler influence on the photo-oxidation mechanism degradation of high density polyethylene. Part ii: natural exposure test. *Polymer degradation and stability*, 83:139–148, 2004.
- [31] H.D. Hoekstra, J.L. Spoormaker, J. Breen, L. Audouin, et J. Verdu. Uv-exposure of stabilized and non-stabilizedhdpe films: Physico-chemical characterization.*Polymer degradation and stability*, 49(2):251–262, 1995.

- [32] S.A. Jabarin et E.A. Lofgren. Photooxidative effects on properties and structure of high-density polyethylene. *Journal of applied polymer science*, 53:411–423, 2003.
- [33] D.R. Rueda, J. Martinez-Salazar, et F.J. Balta-Calleja. Annealing effects in lamellar linear polyethylene as revealed by microhardness. *Journal of materials science*, 20:834–838, 1985.
- [34] G. Akay, T. Tincer, et H.E. Ergoz. A study of degradation of low density polyethylene under natural weathering conditions. *European polymer journal*, 16:601–605, 1980.
- [35] Fatima Hassouna. Etude des mécanismes de phototransformation de polymères hydrosolubles en milieu aqueux. these présentée pour obtenir le grade de docteur d'université (spécialité : chimie-physique. numéro d'ordre : D. U. 1702. Soutenue publiquement le 1er décembre 2006, devant la commission d'examen.
- [38] L.C. Mendes, E.S. Rufino, Filipe O.C. De paula, A.C. Torres JR. Mechanical, thermal and microstructure evaluation of hdpe after weathering in rio de janeiro city. *Polymer degradation and stability* 79 (2003) 371–383.
- [39] J. Fisher, Phd, K. L. Chan, Beng, J. L. Hailey, Phd, D. Shaw, Aging following irradiation on the wear of ultrahigh-molecular-weight polyethylene. *the journal of arthroplasty* frcs, -] - and M. Stone, frcsj. preliminary study of the effect of , frcsj
- [40] URPLlangbour et D. Guibal. Valorisation des bois tropicaux 73 rue j.f. breton 34 398 montpellier cedex 5 essais de vieillissement accéléré de lames composites en bambou densifié réalisés à la demande de la société. Novembre 2009.
- [41] A. Bessi, A. Meghezzi. Etude « melanges a base de polystyrene (ps) – polyethylene (pe) ». *courrier du savoir – n°06*, juin 2005, pp.151-154.
- [42] G.D. Smith, K. Karlsson, et U.W. Gedde. Modeling of antioxidant loss from polyolefins in hot-water applications. i: Model and application to medium density polyethylene pipes. *Polymer Engineering and Science*, 32:658–667, 2004.
- [43] B. Fayolle, X. Colin, L. Audouin, et J. Verdu. Mechanism of degradation induced embrittlement in polyethylene. *Polymer degradation and stability*, 92:231–238, 2007.
- [44] C. Naddeo, L. Guadagno, S. de Luca, V. Vittoria, et G. Camino. Mechanical and transport properties of irradiated linear low density polyethylene (lldpe). *Polymer degradation and stability*, 72:239–247, 2001.

- [45] U.W. Gedde et M. Ifwarson. Molecular structure and morphology of crosslinked polyethylene in an aged hot-water pipe. *polym. eng. sci.*, 30(4):202–210, 1990.
- [46] H. Hinsken, S. Moss, J.R. Pauquet, et H. Zweifel. Degradation of polyolefins during melt processing. *Polymer degradation and stability*, 34(1-3):279–293, 1991.
- [47] S. Moss et H. Zweifel. Degradation and stabilization of high density polyethylene during multiple extrusions. *Polymer degradation and stability*, 25(2-4):217–245, 1989.
- [48] I.A. Hussein. Rheological investigation of the influence of molecular structure on natural and accelerated uv degradation of linear low density polyethylene. *Polymer degradation and stability*, 92(11):2026–2032, 2007.
- [49] M. Bertoldo et F. Ciardelli. Water extraction and degradation of a sterically hindered phenolic antioxidant in polypropylene films. *Polymer*, 45(26):8751–8759, 2004.
- [50] G. Geertz, R. Brull, J. Wieser, R. Maria, M. Wenzel, K. Engelsing, J. Wüst, M. Bastian, et M. Rudschuck. Stabiliser diffusion in long-term pressure tested polypropylene pipes analysed by ir microscopy. *Polymer degradation and stability*, 94:1092–1102, 2009.
- [51] J. Viebke et U.W. Gedde. Antioxidant diffusion in polyethylene hot-water pipes. *Polymer engineering and science*, 37:896–911, 2004.
- [52] J. Hassinen, M. Lundback, M. Ifwarson, et U.W. Gedde. Deterioration of polyethylene pipes exposed to chlorinated water. *Polymer degradation and stability*, 84:261–267, 2004.
- [53] M. Lundback, C. Strandberg, A.C. Albertsson, M.S. Hedenqvist, et U.W. Gedde. Loss of stability by migration and chemical reaction of Santonox R in branched polyethylene under anaerobic and aerobic conditions. *Polymer degradation and stability*, 91:1071–1078, 2006.
- [54] M. Lundback, J. Hassinen, U. Andersson, T. Fujiwara, et U.W. Gedde. Polybutene-1 pipes exposed to pressurized chlorinated water: lifetime and antioxidant consumption. *Polymer degradation and stability*, 91:842–847, 2006.

- [55] M. Lundback, M.S. Hedenqvist, A. Mattozzi, et U.W. Gedde. Migration of phenolic antioxidants from linear and branched polyethylene. *Polymer degradation and stability*, 91:1571–1580, 2006.
- [56] G. Mittelman, J.H. Davidson, S.C. Mantell, et Y. SU. Prediction of polymer tube life for solar hot water systems: a model of antioxidant loss. *Solar energy*, 82:452–461, 2008.
- [57] G.D. Smith, K. Karlsson, et U.W. Gedde. Modeling of antioxidant loss from polyolefins in hot-water applications. i: Model and application to medium density polyethylene pipes. *Polymer engineering and science*, 32:658–667, 2004.
- [58] I.A. Hussein. Rheological investigation of the influence of molecular structure on natural and accelerated UV degradation of linear low density polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 92(11):2026–2032, 2007.
- [59] D. THENON., J. DEVALLOIR, Ter instrumentation d'un choc Charpy, Ecole des Mines de Douai, PP, 5, 2002
- [60] L'IFTH. Etude du vieillissement des produits textiles de types sangles, élingues et cordes toronnées., Rapport, pp. 64, 2004.
- [61] Frédérique Salpin., Laine et Colorants : fixation, quantification et vieillissement. Etude par spectrométrie Raman, THESE DE DOCTORAT, Soutenue le 14 mars 2000.
- [62] 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*, 91(3): 437-443, 2006.
- [63] J.R. MacCallum., Kinetics and Mechanisms of Photo-Oxidation Processes. Elsevier Applied Science Publishers Ltd, Developments in Polymer Degradation, B, 191-205, 1985.
- [64] 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*, 8, 1986-1991, 1971.
- [65] REINERT G., FUSO F., Stabilization of textile fibers against ageing, *Review of Progress in coloration*, 27, B, 38-41, 1997.
- [66] M.T. Gillen et R.L. Clough. *Occurrence and implications of radiation dose-rate effects for materials aging studies*. *Radiation Physics and Chemistry*, 18:679–687, 1981.

[67] A.A. Basfar et K.M. Idriss Ali. *Natural weathering test for films of various formulations of low density polyethylene (LDPE) and linear low density polyethylene (LLDPE)*. *Polymer Degradation and Stability*, 91(3):437–443, 2006.

[68] J.R. MacCallum. *Kinetics and Mechanisms of Photo-Oxidation Processes*. Elsevier Applied Science Publishers Ltd, *Developments in Polymer Degradation*. 6., -:191–205, 1985.

[69] 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*, 13(8):1986–1991, 1971.

[70] B. Fayolle. *Fragilisation des polymers induite par degradation, aspect cinétique*. Habilitation à Diriger des Recherches, 2009.

[71] J. Verdu, "Vieillessement physique des plastiques," *Techniques de l'ingénieur*, pp. 1-17, 1990.