

11531.654

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



Mémoire De Fin D'étude

Présenté par : BELKACEMI ABDELGHANI

Master

Option : Conception et Production Industrielle « CPI »

=====

***Influence de vieillissement sur les propriétés
mécaniques du polymère PEHD80***

=====

Sous la Direction du :

Dr. A.BELBAH

Année universitaire 2013

Remerciements

*Je remercie Dieu tout puissant de m'avoir beaucoup aidé
pour élaborer ce travail.*

*Nous adressons nos remerciements à notre encadreur
« Dr. A. BELBAH » pour nous avoir dirigés tout le long de
ce travail,*

*Nos sincères remerciements vont également à tous les
enseignants du département de Génie Mécanique, et Nous
tenons aussi à remercier profondément tout le Personnel de
Département de Mécanique*

*MANI, AMARA, KHALIL, NASSROU, MOHI surtout
Souafa, et tous les étudiants du département Mécanique
Université 8 Mai 1945 Guelma*



Dédicace

*J'ai toujours **pensé** faire où **offrir** quelque chose à mes parents en signe de reconnaissance pour tout ce qu'ils ont consenti comme efforts, rien que pour me*

Voir réussir, et voilà, l'occasion est venue.

*A ceux qui m'ont donné la **vie**, symbole de beauté, et de fierté, de sagesse et de patience.*

*A ceux qui sont la source de mon **inspiration** et de mon **courage**, à qui je dois de **l'amour** et de la **reconnaissance**.*

☺ *Mon encadreur **A, BELBAH***

☺ *A Mes frère, et Ma sœurs, et notre adorable bébé, je vous réserve
Toujours une place dans mon cœur et mes pensées.*

☺ *A toute ma famille **BELKACEMI***

☺ *A tous mes **Amis sans exception**.*

☺ *A tout le groupe **CPI** ainsi que les étudiants de **Guelma***

BELKACEMI ABDELGHANI

Remerciement
Dédicace
Sommaire
Résumé
Introduction générale
Chapitre .I. Etude Bibliographique

I.1.Généralités sur le polymère	10
I.1.1.Introduction	10
I.1.2.Définition du polymère :	10
I.1.3.Fabrication et transformation	11
I.1.4.Structure des polymères (macromolécules)	11
I.1.5.Structure Chimique:	13
I.1.6.Structure physique	13
I.1.7.Les différents groupes de matières plastiques :	14
I.1.7.1.Les thermoplastes ou matières thermoplastiques	14
I.1.7.2.Les duroplastes ou résines thermodurcissables.	15
I.1.7.3.Les élastomères	15
I.1.8. Les adjuvants	17
I.1.9.LA MISE EN ŒUVRE DES THERMOPLASTIQUES	19
I.1.9.1.L'extrusion	19
I.1.9.2 L'injection	19
I.1.10.Propriétés des polymères	20
I.1.10.1.Propriétés thermiques:	20
I.1.10.2.Propriétés mécaniques:	21
I.1.10.3.Propriétés physiques :	21
I.1.11.Avantage des polymères	22
I.2.Polyéthylène	??
I.2.1.Définition du polyéthylène.	22
I.2.2. Principales Propriétés du PEHD	23
I.2.3.Types de polyéthylène.	25
I.3.vieillessement des polymères.	26
I.3.1.Définition Le vieillissement	26
I.3.2.Type des vieillissements	27
I.3.2.1. Vieillessement chimique	27
I.3.2.2. Vieillessement physique	29
I.3.2.2.1 Vieillessement physique interne	29
I.3.2.2.2 Vieillessement physique externe	30
I.3.3.Tests de vieillissement	31
I.3.3.1. Vieillessement naturel	31
I.3.3.2. Vieillessement artificiel.	32
I.4.Travaux antérieurs	33
Chapitre II : Etude expérimentale	
II.1.Essais mécaniques	43
II.2.Matériaux étudiés	43
II.3. Lampe UV	43
II.3.1.Caractéristique des lampes UV	44
II.3.1.1.Solution économique pour vos analyses par fluorescence	44
II.3.1.2. Grande efficacité	45
II.4. Essais de traction.	45

II.4.1. Banc d'essais	45
III.5: Analyse Enthalpique Différentielle (DSC)	46
III.5.1 : Principe	46
III.5.2 : Application de la DSC	47
III.5.2.1 : Appareillage de mesure	47
III.5.2.2: Détermination du taux de cristallinité massique χ_m	48
II.6. Essai de résilience	49
II.6.1. Machine d'essai de résilience	49
II.6.2. Principe de l'essai de résilience	49
Chapitre III résultats et discussion	
III 1: Protocoles de vieillissement	53
III.2.. Essais de traction	53
III.2.1.1 objectif	53
III.2.1.3. Géométrie des éprouvettes	53
III.2.1.4. Préparation des éprouvettes de traction	54
III.3 .Essais de traction du PEHD 80	55
III.3.1 .Conditions d'essais de vieillissement	56
III 3.2. Comportement mécanique en traction du PEHD 80 non vieilli.	56
III.3 3. Comportement mécanique en traction PEHD 80 après vieillissement artificiel (gel).	57
III.3 4. Comportement en traction PEHD 80 vieillissement naturel	58
III.3.5. Comportement mécanique en traction PEHD 80 vieilli UV artificiel (sous lampe).	59
III.3 6. Etude comparative	60
III4 : Analyse Enthalpique Différentielle (DSC)	63
III.4.1: Essais de vieillissement	63
III.4.2: Résultats et discussion	64
III.4.3: Caractérisation des échantillons par analyse de calorimétrie différentielle à Balayage (DSC)	64
III.4.3.1 : Interprétation des thermogrammes de DSC	64
III.2. Essai de résilience	68
II.2.1. Norme des éprouvettes	69
III.2.2. Position de l'éprouvette pendant l'essai	70
III.3. Résultats et discussion	70
III.5: Conclusion	73

Conclusion générale
Référence bibliographique

RESUME

Dont le but de contribuer à la compréhension du phénomène du vieillissement des polymères et son influence sur les propriétés mécaniques, une étude à court terme a été menée sur le PEHD80 utilisé dans de la distribution de gaz. Dans le présent travail, nous avons étudié l'effet de deux types de rayonnement sur le vieillissement du PEHD80. Le premier est naturel sous l'effet des intempéries, le deuxième est artificiel sous l'effet d'une lampe UV d'une longueur d'ondes $\lambda = 365$ nm et sous gel à -10°C .

Les tests de traction uniaxiale ont permis de mettre en évidence une diminution de l'allongement à la rupture au cours d'exposition aux UV. Les tests de traction d'éprouvette en condition de gel, mettent en évidence une augmentation de la résistance mécanique.

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

Les tests de résilience effectués en fonction des différents modes de vieillissement montrent une nette augmentation de cette résilience dans le cas du gel.

L'évolution de la dégradation photochimique de ces échantillons, a été étudiée aussi par analyse DSC qui révèle une augmentation du taux de cristallinité du PEHD80 vieilli. La dégradation du PEHD80 est plus importante dans le cas du vieillissement artificiel (accélééré), indiquant ainsi une dépendance du vieillissement des conditions d'exposition.

Mots clés : PEHD80, vieillissement, dégradation, UV, DSC.

INTRODUCTION GENERALE

Les polymères, constituent l'une des trois grandes classes des matériaux avec les matériaux métalliques, les céramiques et verres.

Qu'ils soient d'origine naturelle ou synthétique, grâce aux énormes progrès de la science de la chimie macromoléculaire et l'apparition de nouvelles méthodes de synthèse.

Le développement économique et industriel de ces dernières décennies combiné au souci de préserver l'environnement entraîne l'utilisation de nouveaux matériaux qui doivent répondre à ces deux tendances. Grâce à leurs performances physiques et chimiques, les matériaux polymères sont employés dans diverses applications où la longévité est exigée. Cependant, l'inconvénient majeur de ces matériaux reste leur forte sensibilité au vieillissement naturel lors de leur utilisation dans les conditions atmosphériques. Cela est dû à la dégradation des chaînes macromoléculaires sous l'action du soleil, de la chaleur, de l'humidité et de l'oxygène. Les phénomènes de vieillissement des plastiques sont mal expliqués et difficiles à prévoir, Ils se traduisent par une dégradation dans le temps du matériau et une altération de ses caractéristiques physiques, mécaniques et esthétiques qui réduit fortement la durée de vie de ces matériaux.

Le polyéthylène basse densité PEBD ou polyéthylène haute densité PEHD, sont les plus usités des thermoplastiques à l'échelle mondiale (près de 45%) mais c'est surtout le fait qu'ils soient plus pratique (coût, légèreté, résistance aux chocs, sécurité et autres avantages par rapport à des matériaux plus classiques).

L'objectif de ce mémoire est de contribuer à une meilleure compréhension des mécanismes de vieillissement du PEHD80 utilisé dans le transport de gaz et la variation des propriétés mécaniques induites par celui-ci.

Ce mémoire comprend trois chapitres :

La première partie du chapitre I est consacrée à une description générale des matériaux polymères, leurs structures chimiques, propriétés et domaine d'applications ; et une seconde partie à la présentation du matériau choisi pour notre étude le «**Polyéthylène haute densité (PEHD80)** commercialisé selon la norme ISO9001-2000» et de connaître au mieux ses propriétés, sa structure microscopique et macroscopique.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude du vieillissement du polyéthylène par exposition sous irradiations UV que ce soit naturelle ou artificielle et des mécanismes de la photo-oxydation mis en jeu.

Quant au troisième chapitre est dédié à l'étude expérimentale, dans laquelle nous abordons en premier lieu les techniques de caractérisation physico-chimiques utilisées dans notre étude la calorimétrie différentielle à balayage ou Différentiel Scanning calorimetry (DSC)) et en second lieu les résultats expérimentaux des modifications physico-chimiques que subit le PEHD80 sous irradiation UV(naturelle et artificielle) et l'identification des produits de dégradation qui se présentent comme des indicateurs de l'évolution de la dégradation photochimique.

Enfin, une conclusion générale où nous présentons le bilan des résultats de ce travail.

Chapitre I

Etude bibliographie

I.1. Généralités sur les polymères

I.1.1. Introduction

Le succès des matières plastiques dans des secteurs aussi diversifiés que l'emballage, la construction, l'automobile, l'électronique, le médical, les énergies nouvelles s'explique par leur capacité à offrir une palette considérable de propriétés, ajustables en variant notamment la chimie et l'organisation moléculaire des polymères. Leur optimisation technico-économique pour chaque application impose de satisfaire aux exigences réunies de toutes les étapes en aval de leur fabrication : mise en forme, distribution, usage et fin de vie. La résistance dans le temps et l'inertie par rapport à l'environnement sont parmi les qualités les plus souvent requises.

Les travaux de Staudinger dans les années 1920 constituent la base de la science des polymères (Nobel en 1953) ou macromolécules. Flory énoncera plus tard les principes fondamentaux sur les polymères (Nobel 1974).

« Les matières plastiques » : Les matières plastiques sont des matériaux organiques de synthèse fondés sur l'emploi des macromolécules (polymères). Les caoutchoucs sont aussi groupés sous cette appellation.

Matière plastique = résine de base + adjuvants + additifs

I.1.2. Définition du polymère

Un polymère est une macromolécule, organique ou inorganique, constituée de l'enchaînement répété d'un même motif, le monomère (du grec môns: un seul ou une seule, et meros : partie), reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes

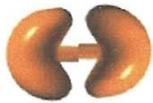
Dans la macromolécule suivante ...A-A-A-A-A-A-A.... = $[-A-]_n$ l'unité constitutive est A; elle est formée d'un groupe d'atomes qui se répète. A l'échelle moléculaire, quelques centaines de nm, la plupart des macromolécules se présentent sous forme de « fils longs et souples ». Les réactions chimiques permettant de passer d'un monomère A à la macromolécule $[-A-]_n$ s'appellent polymérisation. Ainsi, l'éthylène $CH_2=CH_2$ (monomère) conduit par polymérisation par ouverture de la double liaison au polyéthylène (polymère)



La macromolécule peut comporter jusqu'à 50 000 atomes de carbone, et pour de nombreux polymères commerciaux la masse molaire peut atteindre 1000000 g.mol⁻¹. Certaines macromolécules deviennent ainsi visibles à l'œil nu (matériaux réticulés par exemple). La synthèse d'un polymère peut être assimilée à un jeu de construction dans lequel on dispose

dépièces élémentaires mono, dysfonctionnelles ou de fonctionnalité strictement supérieure à 2.

On appelle fonctionnalité le nombre de liaisons que la pièce est capable d'établir avec une autre pièce. Quand les motifs associés sont identiques, on parle d'homopolymère. Sinon, ce sont des copolymères : bipolymères, terpolymères sont les plus communs [01].



Petite molécule



Chaîne linéaire

I.1.3.Fabrication et transformation

La grande majorité des polymères est actuellement élaborée à partir du pétrole selon le procédé suivant [02] :

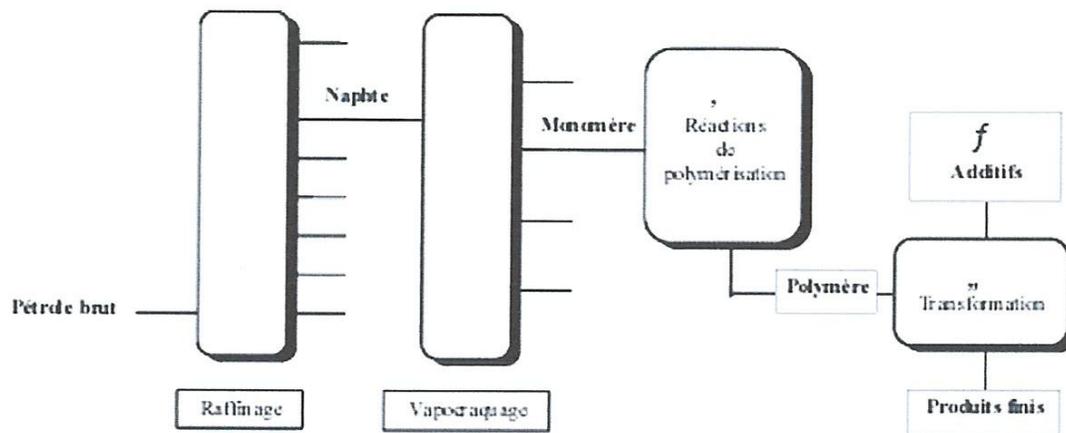


Figure I. 1: procédure de fabrication d'un polymère [02].

I.1.4.Structure des polymères (macromolécules)

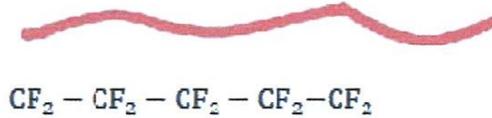
La soudure des groupes moléculaires du monomère peut donner naissance à trois types principaux de macromolécules:

- Polymères linéaires
- Polymères ramifiés
- Polymères réticulées

a) Polymères linéaires

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

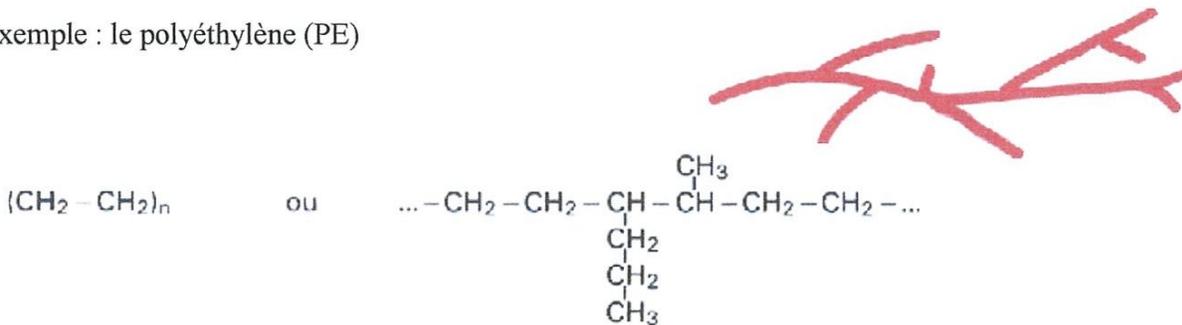
Exemple : le Teflon



b) Polymères ramifiés

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

Exemple : le polyéthylène (PE)



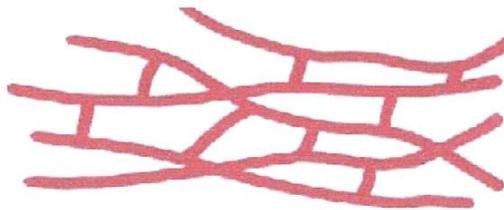
c) Polymères réticulés (tridimensionnels)

Certaines molécules peuvent se lier entre elles, elles se nomment alors réticulées.

Il s'agit d'un pontage entre les chaînes.

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

Exemple : le caoutchouc



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

Ils peuvent se présenter sous forme liquide (avec une viscosité plus ou moins notable) ou solide à température ambiante. Les polymères ont un comportement viscoélastique puisqu'ils

démontrent des caractéristiques à la fois élastiques et visqueuses, ce qui explique leur modelage plus aisé et une meilleure résistance aux changements permanents [03].

I.1.5. Structure Chimique:

L'architecture d'un polymère est déterminée par sa fonctionnalité moyenne F . Si $F=2$, le polymère est linéaire parfait (et en général extrêmement cher). Si $2 < F < 3$, alors il possède une chaîne linéaire ramifiée. Enfin, si $2,5 < F < 4$, il s'agit d'une architecture en réseau (souple si F est proche de 3 et rigide si F est proche de 4).

On distingue trois sortes de polymères: les homopolymères, les copolymères et les polymères réticulés.

Les homopolymères sont des polymères constitués par l'association de molécules provenant d'un seul monomère. Au contraire, les copolymères sont des polymères composés de deux ou de plusieurs monomères différents [01].

Finalement, les polymères réticulés sont des polymères où les macromolécules s'enchainent dans les trois directions de l'espace grâce à des ponts covalents.

I.1.6. Structure physique

La déformation plastique dans les polymères semi-cristallins est succinctement décrite en considérant successivement la phase amorphe, la phase cristalline, et plus spécifiquement les sphérolites.

Les mécanismes de déformation des polymères semi-cristallins sont étroitement liés à la présence des deux phases, amorphe et cristalline. À température ambiante, la phase amorphe des polymères semi-cristallins peut être à l'état vitreux, comme c'est le cas pour les polyamides (Nylon) et les Polyéthylènes Téréphtalates, ou à l'état caoutchoutique, comme pour le PEHD et le Polypropylène. Notons que la phase amorphe contenue dans le milieu semi-cristallin peut présenter des caractéristiques quelque peu différentes du polymère amorphe massif correspondant, en particulier à la température de transition vitreuse, [04]. Dans ce type de matériaux, la phase amorphe est dispersée et allongée entre les phases cristallines. Elle permettrait un glissement actif à longue distance dans le cristal, la phase cristalline se déformant par glissement cristallographique. Des travaux récents suggèrent plutôt un mécanisme de « détricotage » de la phase cristalline provoqué par la phase amorphe, [05]. En revanche, à l'échelle de la morphologie sphérolitique, il faut prendre en compte la distribution des cristallites dans le sphérolite, ainsi que la présence de cristallites imparfaites aux frontières.

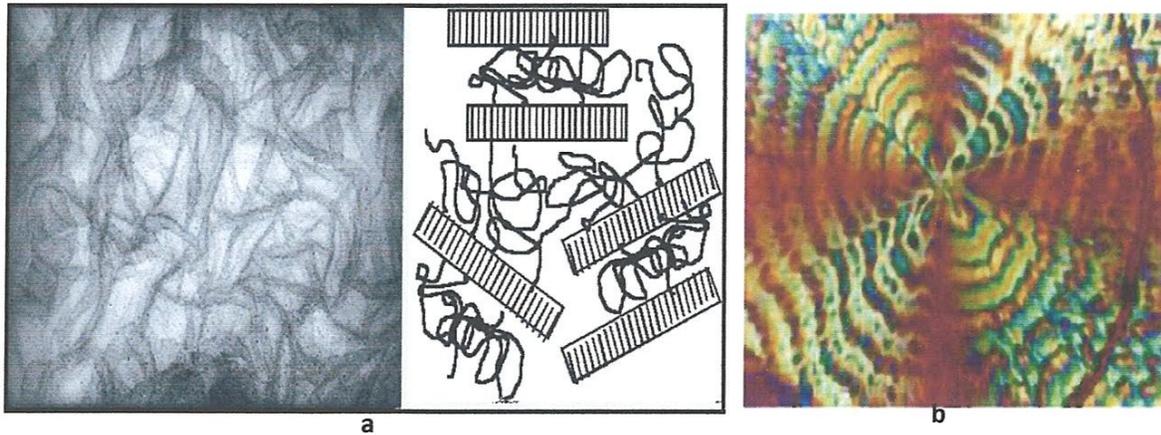


Figure I. 2 : A) Aspect microscopique du polyéthylène avec juxtaposition de lames cristallines et de régions amorphes (filaments) [06],

B) Sphérolite, microstructure des polymères semi-cristallins.

I.1.7. Les différents groupes de matières plastiques :

On distingue principalement trois groupes

- les thermoplastes
- les thermodurcissables
- les élastomères

I.1.7.1. Les thermoplastes ou matières thermoplastique

Ramollissent lorsqu'on la chauffe au-dessus d'une certaine température, mais qui redevient solide en dessous. Cette matière conserve de façon réversible sa thermoplasticité initiale.
Exemple : PE, PVC, PP [02]

Les thermoplastes sont constitués de macromolécules linéaires.

Les polymères de ce type sont en principe solubles et fusibles (susceptible de fondre).

Ils gardent leur forme après refroidissement et peuvent être fondus à nouveau, pouvant recevoir une nouvelle forme.

A basse température les macromolécules linéaires sont enchevêtrées.

Le produit est dur, tenace (résiste à la rupture), non élastique, parfois cassant (mais moins que le verre).

A une température plus élevée (souvent voisine de 100°), l'agitation moléculaire croissante provoque la rupture d'un nombre grandissant de liaisons. Les chaînes acquièrent une certaine liberté leur permettant de se tendre et de se détendre, sous l'action de forces extérieures.

Le produit devient élastique, caoutchouteux. Cet état convient pour certains fromages.

Si on élève encore la température, il n'y a presque plus de liaisons, les molécules peuvent glisser les unes sur les autres, le produit passe progressivement à l'état liquide.

C'est dans cet état que le thermoplaste peut être mis en forme.

Au-delà d'une certaine température, dite de décomposition, les molécules se détruisent.

La température de fusion étant souvent très proche de celle de décomposition, on abaisse la température de fusion en incorporant un plastifiant au thermoplaste, ce qui améliore en même temps la souplesse à température ordinaire [03].

Les plastifiants diminuent la cohésion entre les chaînes [04]

I.1.7.2. Les duroplastes ou résines thermodurcissables

Commencent par se ramollir (si pas déjà mou) sous l'action de la chaleur puis se durcit progressivement pour atteindre un état solide qu'elle conservera sous forme irréversible. Exemple : résines phénol/formol ; bakélite, galalith...

Exemples : époxydes (Araldite), polyesters non linéaires (CR 39), phénoplastes (Bakélite)[03]

Les durs plastes sont constitués de macromolécules réticulées (tridimensionnelles).

Une fois la polymérisation achevée, le produit est devenu insoluble et définitivement infusible.

Dans certains cas il peut y avoir ramollissement mais sans fusion.

Au-delà d'une certaine température c'est la décomposition.

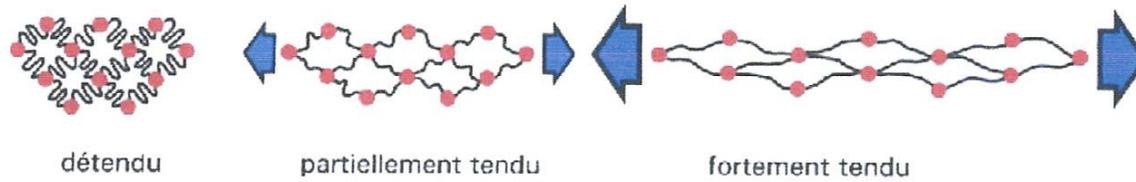
Certains de ces produits ont une rigidité rappelant celle du verre. Ils ne peuvent plus être travaillés que par usinage, pour autant qu'ils ne soient pas trop cassants.

D'autres sont cependant souples et tenaces comme la corne (état corné) [04].

I.1.7.3. Les élastomères

Ce sont des matériaux amorphes, mais avec quelques pontages entre les chaînes macromoléculaires linéaires, ces liaisons sont assurées par des atomes C, S ou O. La réaction permettant d'établir ces liaisons covalentes est la vulcanisation. Cette opération confère aux élastomères une structure tridimensionnelle très souple et très déformable, car le taux de

réticulation est faible. Au-delà de leur T_g , les caoutchoucs ont une grande capacité de déformation. Exemples : polychloroprène (néoprene), le caoutchouc[03].



On désigne sous le terme d'élastomère, toute substance présentant des propriétés comparables à celles du caoutchouc, quelle que soit sa constitution.

Cette classe très particulière des « plastiques » comprend des produits naturels et leurs dérivés (caoutchouc) ou des matières synthétiques.

A température ordinaire, les macromolécules forment un réseau déformable.

Elles peuvent, sous l'effet d'une force de traction extérieure, se déplier. Elles présentent alors un allongement considérable. Ce phénomène appelé haute élasticité est réversible. Sitôt relâché, le produit reprend ses dimensions primitives. [04]

Différents types des matières plastiques :

Quelques matières plastiques sont présentées par le tableau suivante [01] :

Formule développée du motif monomère	Appellation courante et abréviation normalisée	Noms commerciaux Applications
$-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$	Polyéthylène (PE)	Lactène, Hostalen, Dowlex Sacs plastique (PEHD/PEBD) Réservoirs de voitures, bouteilles, flacons, bidons, films d'emballage, minidoses
$\begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Polypropylène (PP)	Appryl, Novolen Films d'emballage alimentaire, bouteilles rigides, intérieur de lave vaisselle, cordes et ficelles

$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	Polychlorure de vinyle (PVC)	Lacovyl, Vinidur, Vinnolit Tuyauterie, pots de margarine, blisters, bouteilles d'eau minérale, barrières extérieures, films d'emballage alimentaire
$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Polystyrène (PS)	Lacqrène, Novodur, Styrol PS : emballages, pots de yaourt, armoire de toilette, cassettes audio, brosses à dents. PS expansé : emballage, boîtes à oeufs, isolants
$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---C---} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{C=O} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)	Plexiglas, Altuglas, Lucryl... Plaques pour vitres, globes, feux arrière de voiture, lentilles d'appareils photo
$\text{---CF}_2\text{---CF}_2\text{---}$	Polytétrafluoroéthylène (PTFE)	Téflon, Hostaflon Tuyaux, joints et raccords. Robinet et vannes pour matériel de laboratoire, revêtements anti-adhérents

Tableau. I.1: différents types des matières plastiques [01].

I.1.8. Les adjuvants :

Ce sont en général des produits organiques qui, ajoutés aux polymères, modifient leurs propriétés chimiques et physiques [04] :

a)-Pigments et colorants

Selon que l'on désire colorer un produit opaque ou transparent, on utilise un pigment insoluble ou soluble.

b)-Lubrifiants

Ils améliorent l'écoulement des polymères lors de leur mise en forme.

c)-Plastifiants

Ils diminuent la rigidité. Ils permettent la mise en forme à des températures inférieures à la température de décomposition de certains polymères linéaires.

d)-Stabilisants

Ces produits permettent de réduire les phénomènes de vieillissement dus à la chaleur, les UV, etc.

e)-Ignifugeants

Ils améliorent la résistance au feu.

f)-Fongicides

Ils empêchent l'attaque par de micro-organismes (éviter la pourriture).

g)-Produits divers

Ils s'emploient pour accélérer ou retarder la polymérisation, limiter l'accumulation des charges statiques, désodoriser, etc.[02].

Le schéma regroupe les principaux adjuvants

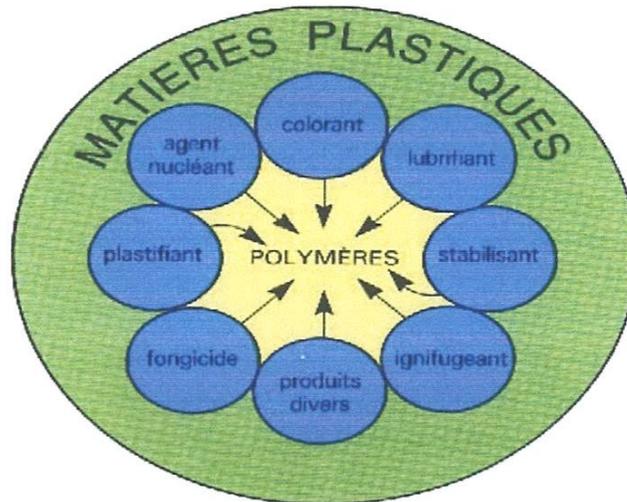


Figure I.3: Les différents additifs aux résines de polymère [04]

I.1.9.LA MISE EN OESUVRE DES THERMOPLASTIQUES

La transformation des thermoplastiques met en œuvre chaleur et pression.

I.1.9.1.L'extrusion

L'extrusion est une injection continue. La matière chauffée par le corps de chauffe, malaxée par la vis fils, est poussée au travers de la buse, appelée filière.

Ces machines permettent d'extruder toutes sortes de profiles que : tubes, gaines feuilles, fils.

Tous les produits sortant des extrudeuses doivent être immédiatement refroidis, pour éviter toute déformation du profil [04].

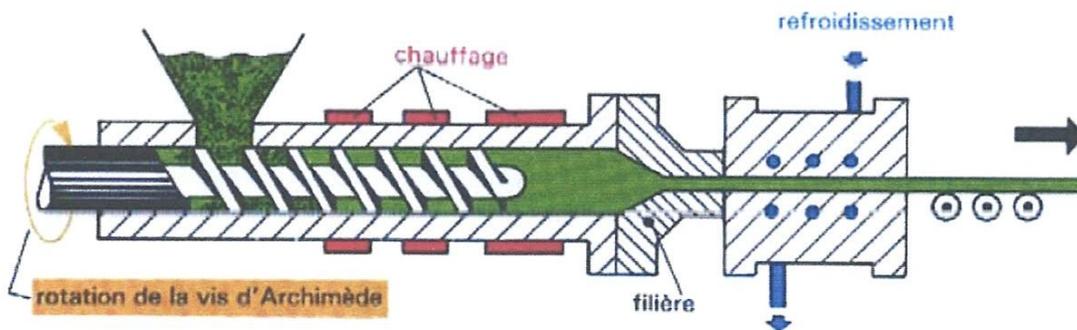


Figure I.4: procédé d'extrusion [04]

I.1.9.2 L'injection

Le moulage par injection, procédé de mise en oeuvre discontinu, transforme les poudres et granulés en pièces aux formes variées, des plus simples (seau, boîte) aux plus complexes (engrenage, pièces électriques). Tout comme pour l'extrusion on trouve, le cylindre chauffant pour ramollir la matière et la vis sans fin qui la pousse. La matière est introduite sous pression (100 à 200 Mpa) dans un moule. Au contact des parois froides de celui-ci, elle se solidifie en forme, puis peut être démoulée. On effectue des injections multicolores ou multi-matières avec plusieurs machines. L'injection est destinée aux grandes séries (grande cadence de production) pour des produits d'une finition très précise.

Par contre, il n'est pas possible de faire des parois supérieures à 6 mm.

A chaque moulage, une carotte de matière est perdue, mais recyclable si on utilise des thermoplastiques. La vis d'injection permet une alimentation sans bulle.

L'injection transforme 23% des matières plastiques. Il permet la mise en œuvre de tous les thermoplastiques à l'exception de quelques polymères fluorés. Cependant, certains de ces polymères nécessitent un traitement pré injection ou une régulation précise des paramètres d'injection.

Le PVC est un polymère qui s'injecte difficilement (coudes et raccords de tuyaux). Alors que le PE, le PP ou le PS sont très utilisés et sont des matières maîtrisées par les transformateurs [07].

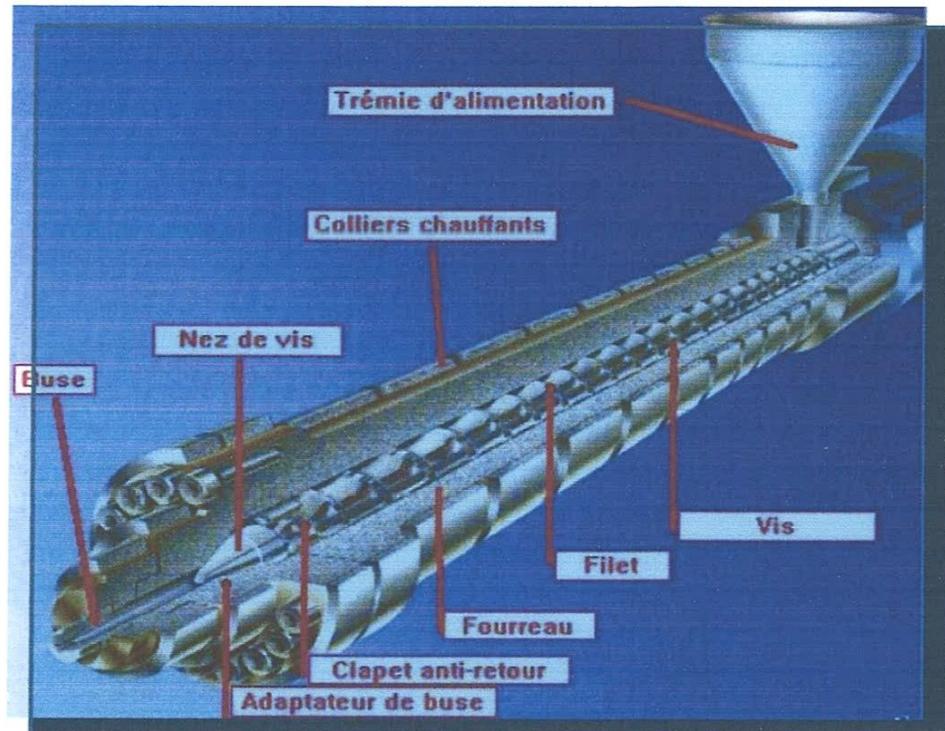


Figure I. 5 : procédé de moulage par injection [07]

I.1.10. Propriétés des polymères

I.1.10.1. Propriétés thermiques:

Température d'utilisation de différents polymères [04] :

Azote liquide			200°C	400°C
< - - - Polymères habituels - - - >			<-Polymères thermostables->	
Silicones	PE, polystyrène	Polyépoxy	Polycarbonates	Polyimides

On travaille souvent dans la zone de température des changements d'état, et on utilise les propriétés des polymères dans cette zone.

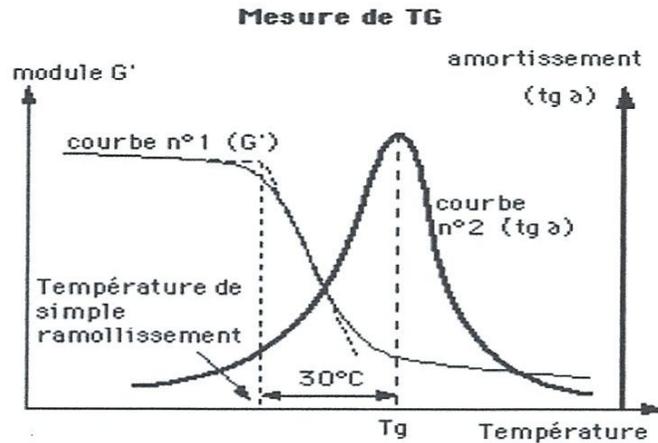
I.1.10.2. Propriétés mécaniques

En général, les polymères formés à partir de chaînes linéaires non réticulées et flexibles sont souples (à certaines températures) tandis que les polymères très réticulés, formant un réseau tridimensionnel sont plus rigides. Les premiers donnent lieu à des polymères thermoplastiques, les seconds à des polymères thermodurcissables [01].

I.1.10.3. Propriétés physiques

En dessous de cette température, le polymère est dit vitreux (état solide) et présente le comportement d'un corps solide élastique.

Ce changement d'état s'accompagne toujours d'une variation importante des propriétés physiques notamment des propriétés mécaniques (chute du module d'élasticité par exemple) [9].



La différence de 30°C entre les deux températures indiquées ci-dessus n'est pas systématiquement vraie pour tous les matériaux.

Figure I. 6 : La température de transition vitreuse[9].

La densité, Tf, Tg sont modifiées par l'architecture moléculaire. De façon intuitive, on comprend par exemple que la densité diminue avec la ramification des molécules en l'espace entre les chaînes principales. Ainsi le PE linéaire non ramifié présente augmentant une haute

densité (PEHD) et donc un point de fusion 20°C plus élevé que le PE ramifié basse densité (PEBD) [01].

I.1.11. Avantage des polymères

Les polymères présentent plusieurs avantages tels que [10] :

- Stabilité au vieillissement
- haute transparence
- difficilement inflammable
- stabilité dimensionnelle
- bonnes propriétés électriques
- utilisable dans le domaine alimentaire

I.2. Polyéthylène

I.2.1. Définition du polyéthylène

Le polyéthylène est une paraffine, c'est-à-dire une substance inerte et parfaitement biocompatible. C'est un polymère d'éthylène, c'est-à-dire formé par des chaînes linéaires de monomères de longueur variable (Figure 7) Le polyéthylène est caractérisé par ses propriétés physico-chimiques, à savoir sa masse moléculaire et sa cristallinité [11].

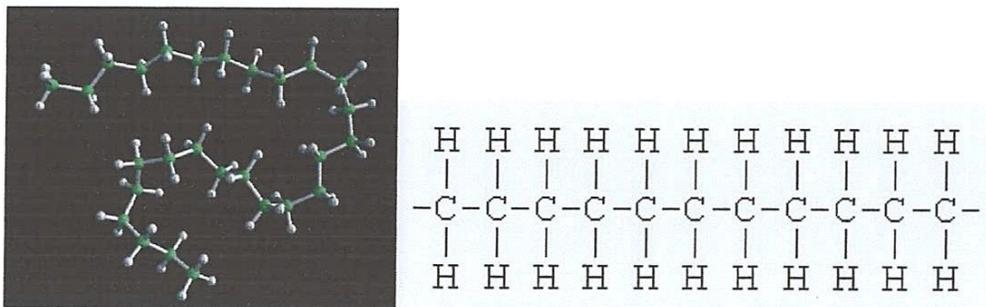
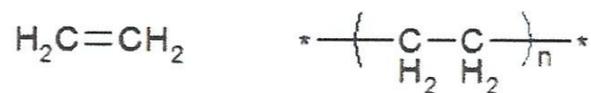


Figure I. 7 : La chaîne de polyéthylène est un polymère d'éthylène.

Formule chimique

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



I.2.2. Principales Propriétés du PEHD

Les canalisations PEHD s'inscrivent dans un programme complet :

- ✓ Fluides sous pression PN2.5 à 25.
- ✓ Fluides basse pression.
- ✓ Ecoulement.
- ✓ Assainissement- Eau potable (PEHD bandes bleues).
- ✓ Gaz (PEHD bandes jaunes).

Le tableau (2) représente les principales propriétés du PEHD [12].

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

	<p>Matériau recyclable</p>	<p>Facilement recyclable, le tube et les raccords peuvent être rebroyés. Certaines industries utilisent le polyéthylène ainsi récupéré pour leurs applications. En fin de cycle d'utilisation, la matière peut être brûlée sans résidu ou émanation nocif.</p>
	<p>Surfaces lisses</p>	<p>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).</p>
	<p>Résistance à l'abrasion</p>	<p>Elle est 4 fois supérieure à celle de l'acier. Les conduites en PEHD peuvent être employées pour le transport de sable et de graviers. Le PEHD résiste aussi aux débris de verre et de métal dans les applications de dragage par exemple.</p>
	<p>Isolant électrique</p>	<p>Le PEHD est une matière non-conductrice d'électricité. Sa valeur ohmique est de 10^{15} W/cm</p>
	<p>Résistance aux U.V.</p>	<p>Le PEHD que nous utilisons comporte un additif d'environ 2% de noir de carbone antioxydant opacifiant pour sa stabilisation aux rayons U.V. Ces mesures lui assurent une stabilité dimensionnelle et une résistance parfaite aux intempéries.</p>
	<p>Bonne élasticité</p>	<p>Elle donne au PEHD une bonne résistance mécanique, aux chocs, aux flexions et aux cisaillements, ce qui se passe lors d'affaissements d'immeubles ou de terrains, sous l'effet du trafic sur les ponts, de canalisations sous voie, de drainage et de tubes flottants.</p>
	<p>Dilatation</p>	<p>Les matières synthétiques réagissent aux changements de températures. Elles se dilatent pour se rétracter ensuite. Suivant les applications, on peut en tenir compte au montage et prévoir des manchons de dilatation ou des bras flexibles.</p>
	<p>Résistance au gel</p>	<p>Les siphons, gouttières et autres éléments en PEHD, pris dans la glace, se prêtent à la déformation et retrouvent sans dommage leur forme initiale au dégel. Le polyéthylène supporte sans dommage des températures atteignant - 40 °C</p>

	<p>Eaux usées radioactives</p>	<p>Les conduites en PEHD peuvent convenir a des effluents légèrement radioactifs (à étudier en fonctions de données précises).</p>
	<p>Adapte aux ambiances marines</p>	<p>Le PEHD résiste à la corosion, il est souple et léger. De surface lisse et arrondie, il rend l'attaque des rongeurs difficile. Incollable, l'adhérence des mollusques est impossible.</p>
	<p>Tenue à la température</p>	<p>Le PEHD peut être utilisé sans crainte pour l'écoulement d'eau jusqu'à 80 °C en continu, 100 °C en intermittence, ceci sans solution mécanique. Les brèves expositions à la vapeur sont admises.</p>
	<p>Encastrer dans le béton</p>	<p>L'emploi du PEHD est permis, pour la mise en oeuvre directement dans le béton. Cette technique implique l'utilisation d'assemblages noyés, effectués obligatoirement par polyfusion Bout à Bout ou manchon électrosoudable, (même les assemblages collés du PVC ne sont pas autorisés encastrés). La dilatation du matériau est alors absorbée par lui-même</p>

Tableau. I 2: principales propriétés du PEHD [12].

I.2.3.Types de polyéthylène

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

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

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

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

Tableau .I 3 : Propriétés mécaniques et thermiques des polyéthylènes [13].

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

I.3.vieillessement des polymères

I.3.1.Définition Le vieillissement

Le vieillissement est un phénomène très complexe résultant d'une dégradation photochimique, thermique, chimique ou mécanique du matériau ou, le plus souvent, d'une combinaison de celles-ci. Un vieillissement prématuré présente un risque accru pour les utilisateurs de produits dont la qualité principale est la résistance mécanique et/ou le comportement viscoélastique : d'une part les sangles. Parmi les facteurs de vieillissement, les effets d'exposition aux radiations ultraviolettes ont notamment été étudiés [14].

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

I.3.2.Type des vieillissements:

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

I.3.2.1.Vieillissement chimique

Certaines études ont montré que la masse d'un échantillon peut augmenter continuellement lorsque celui-ci est placé dans un environnement très humide. La modification de certaines bandes d'absorption en infrarouge du polymère a amené certains auteurs à supposer un mécanisme de dégradation du polymère [15].

Les propriétés physico-chimiques et mécaniques de polymère sont suivies au cours de transformations thermomécaniques pouvant entrer dans un processus de recyclage mécanique. En effet, chaque étape thermique ou mécanique est susceptible d'entraîner la dégradation des polymères [15].

Mécanisme de coupures de chaîne

Ce mécanisme de dégradation se traduit par une diminution de la masse moléculaire moyenne du polymère, il peut être schématisé par la Figure 8 :

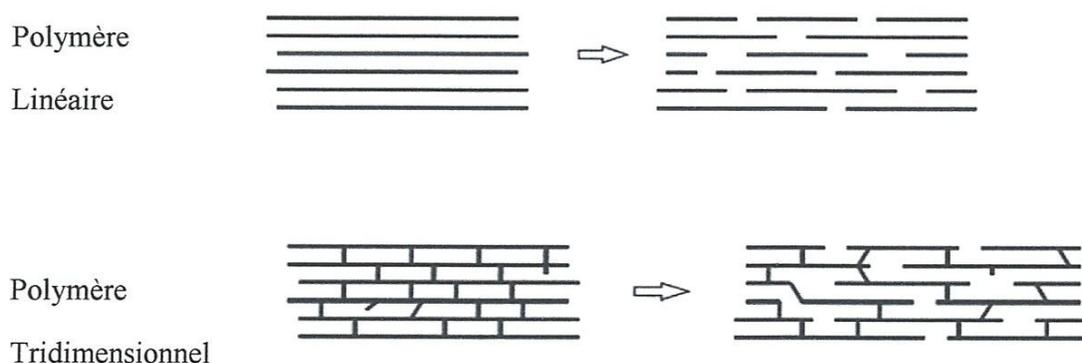


Figure I. 8: Processus de coupures de chaînes macromoléculaires.

Différentes techniques d'analyses permettent de caractériser le processus de rupture de chaîne suivant le type de polymère. Dans le cas d'un linéaire tel que le polyéthylène, les méthodes classiques de GPC et de viscosimétrie donnent accès à la mesure de la masse moléculaire.

II. Lors du vieillissement des polymères tridimensionnels sous irradiation UV, les mesures de la température de transition vitreuse T_g (qui diminue avec le temps), et du gonflement (qui augmente).

Réticulation

C'est le processus inverse de la coupure de chaîne, il se traduit par la formation de ponts entre les segments voisins de macromolécules (Figure 9).

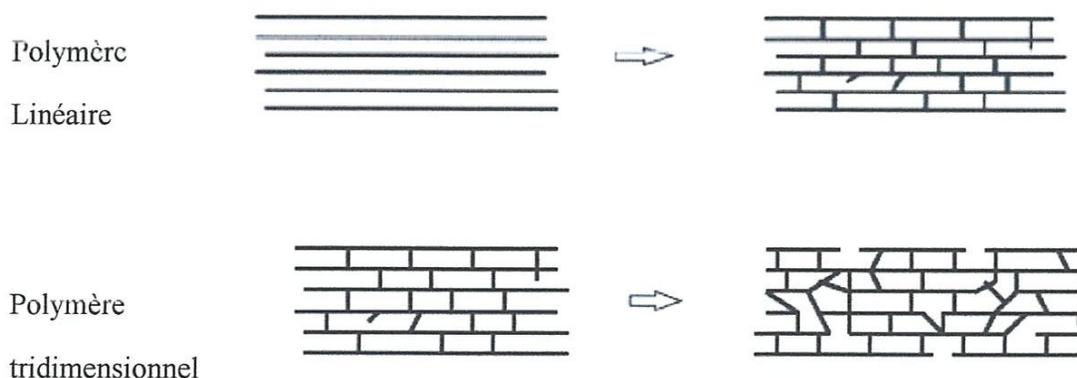


Figure I. 9: Représentation schématique des processus de réticulation dans un polymère.

Ce mécanisme de dégradation se traduit par une augmentation de la masse moléculaire moyenne causée de l'association des différentes chaînes.

Cependant ces deux mécanismes interviennent dans la plupart des cas simultanément, rendant ainsi l'étude de la photo-dégradation des polymères complexes [20-22].

Mécanisme de la photo-oxydation du polyéthylène

Dans le cas plus précis du polyéthylène, l'action des rayons solaires sur sa stabilité, ne peut être le résultat de l'absorption directe des rayons solaires par le polymère. En effet, le rayonnement solaire à la surface de la terre ne comporte pratiquement pas de photons de longueur d'onde inférieure à 290 nm or les polyoléfines dont fait partie le polyéthylène n'absorbent que dans les UV lointains ($\lambda < 200$ nm). En conséquence leur vieillissement photochimique résulte de l'absorption du rayonnement solaire par des impuretés présentes dans le polymère [24]. Ces impuretés peuvent être de diverses origines : produits de

dégradation qui peuvent être issus des processus de fabrication ou de stockage, restes de catalyseurs ainsi que les adjuvants. A titre d'exemple, les hydroperoxydes résultant de la thermo-oxydation du polyéthylène lors de sa mise en oeuvre sont capables d'initier le processus de photo-oxydation en se décomposant en différents produits de dégradation, tels que l'acide carboxylique, l'alcool ou les cétones (Figure10) [17].

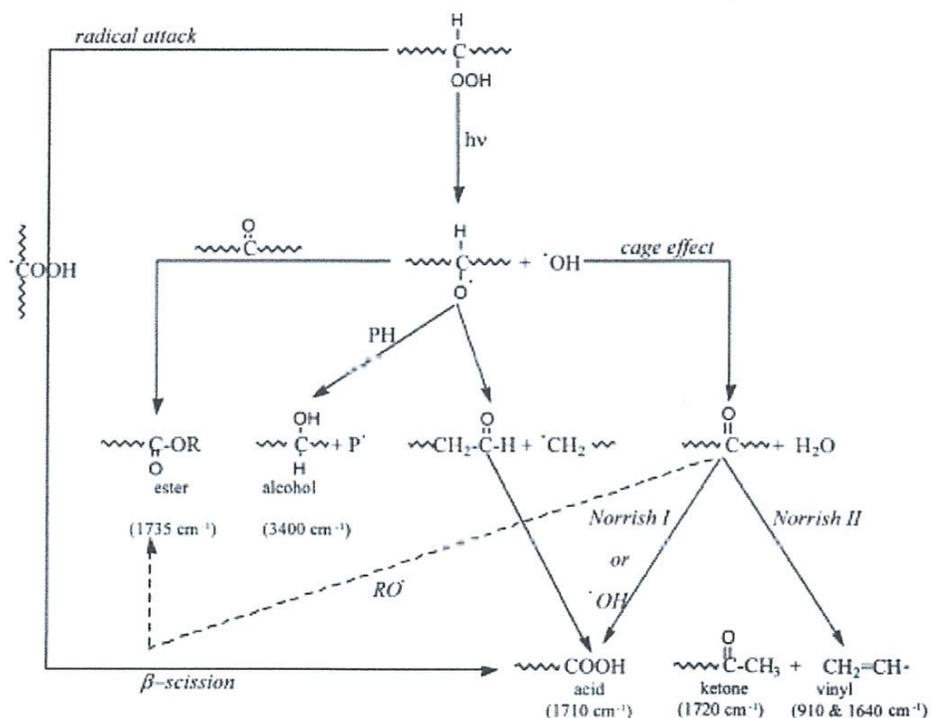


Figure I. 10: Processus de dégradation du polyéthylène.[17]

I.3.2.2. Vieillessement physique

Le vieillissement physique s'oppose au vieillissement chimique dans la mesure où aucune modification chimique des macromolécules n'intervient. Ce vieillissement se caractérise en général par des pertes ou des gains de masse, principalement dues à l'absorption ou à la disparition (évaporation et/ou dissolution dans le milieu liquide en contact) de petites molécules, et pouvant se traduire par des assouplissements ou des rigidifiassions des matériaux [16].

Le vieillissement physique se manifeste par deux types

I.3.2.2.1. Vieillessement physique interne

Le vieillissement physique interne est un phénomène qui ne s'accompagne d'aucun changement de masse. Ce vieillissement est généralement constaté lors de la mise en oeuvre

même des matériaux, ou lors de chocs thermiques. Ainsi, lors d'un refroidissement brutal du polymère d'un état fluide vers un état solide, les polymères se trouvent alors figés au sein d'une microstructure thermodynamiquement instable, et qui va évoluer lentement vers un état plus stable [18].

Il est possible de faire disparaître ces vieillissements par l'intermédiaire d'un recuit au-dessus de la température de transition vitreuse du matériau. Ce phénomène est assez facilement identifiable DSC, où l'on observe un pic endothermique au niveau de T_g en premier passage, pic qui disparaît lors d'un second passage. Ce phénomène est illustré sur la figure (11).

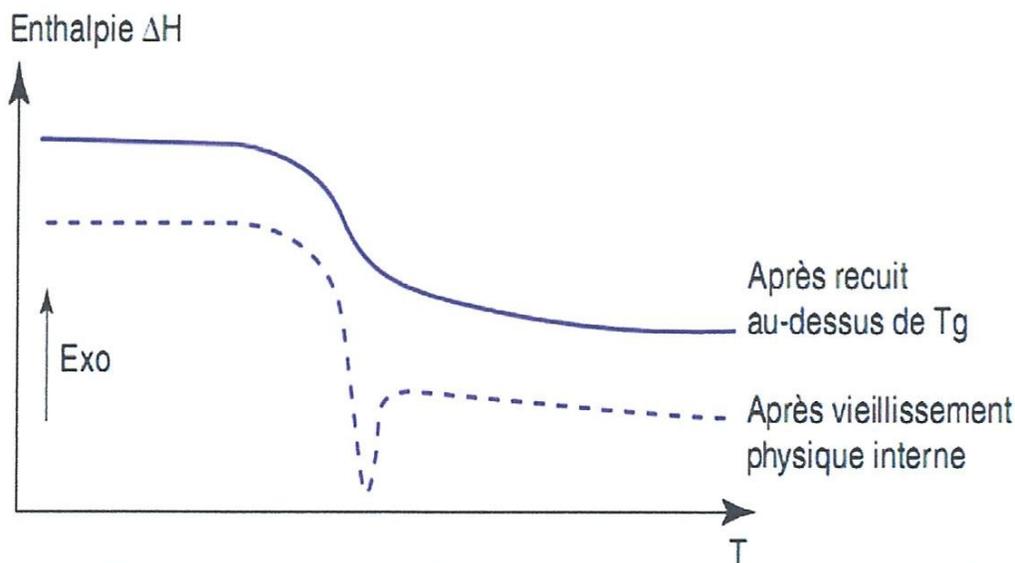


Figure I.11: Illustration par DSC du phénomène de relaxation interne [16].

I.3.2-2-2- Vieillissement physique externe

Contrairement au vieillissement physique interne, le vieillissement physique externe s'accompagne de transferts de masse entre le matériau et le milieu extérieur. Ce type de vieillissement est schématisé sur la figure(12).

Un solvant pourra s'absorber dans le polymère dans la mesure où l'énergie mise en jeu lors de transformation est favorable. En d'autres termes, une absorption est envisageable lorsque les interactions polymère-solvant sont plus favorables que les interactions polymère-polymère. Cela est d'autant plus vrai que les polymères sont plus polaires.

Il est possible de connaître l'affinité d'un solvant pour un polymère, à savoir sa solubilité, par le calcul des coefficients de solubilité (Théorie de Flory-Huggins).

À titre d'exemple [16], le PET, de paramètre de solubilité (6 à 12 MP), l'eau provoque une attaque chimique du polyester induisant une diminution de la cristallinité du produit.

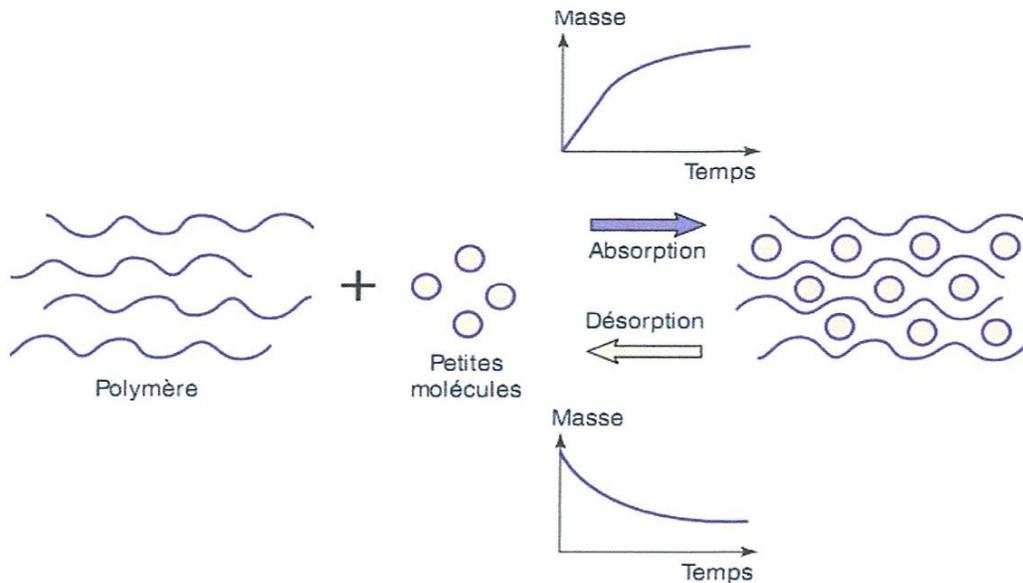


Figure I.12.: Représentation schématique du phénomène de vieillissement physique externe [16].

Les phénomènes d'absorption sont généralement associés à des reprises de solvants des matériaux. Les phénomènes de désorption sont par contre attribués à des pertes de solvants absorbés, mais également à des pertes de stabilisants ou de plastifiants.

La perte de ces composés est parfois accentuée en fonction de la nature du milieu environnant. A titre d'exemple. Dans le cas des PVC, les plastifiants sont partiellement solubles dans l'eau et peuvent être extraits en surface lorsque le matériau est immergé : le matériau perd alors sa souplesse [17]. De même, si le HDPE présente des propriétés d'absorption/désorption réversibles pour certains composés hydrocarbonés, ces mêmes solvants peuvent conduire à une extraction des agents anti-oxydants du polymère: le matériau perd alors sa résistance à l'oxydation [18].

I.3.3. Tests de vieillissement

Les tests de vieillissement des matériaux peuvent être réalisés, soit à l'exposition directe au soleil, soit en conditions d'exposition artificielle ou naturelles [19].

I.3.3.1. Vieillissement naturel

Comme pour la plupart des matériaux, les propriétés des plastiques évoluent assez souvent d'une manière défavorable et irréversible en fonction du temps. Ce vieillissement naturel se manifeste par un chargement de couleur, d'ailleurs quelquefois imputable aux colorants dont ils sont les supports, par une fragilisation pouvant aller jusqu'à la fissuration de

différents objets et même leur réduction en poussière ,dans le cas des isolants des machines électriques, on peut signaler aussi l'instabilité latente de certains PCV qui stockés dans l'obscurité et dégagent des odeurs désagréables .Ce phénomène ,après une période d'induction lente s'accélérait par l'apparition de peroxydes.[19]

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

- Diminution de la contrainte à la rupture
- Changement du comportement mécanique
- Évolution de la rigidité
- Coloration ou décoloration de la matière
- Craquelures en surface, farinage [20]

I.3.3.2. Vieillessement artificiel

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

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

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

Les conditions appliquées pour ces tests sont décrites dans le Tableau [21]

Tableau .I 4:Conditions normalisées de tests de vieillissement artificiel [21]

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

Pour comprendre le vieillissement des polymères, il faut étudier le polymère tout au long de sa durée de vie. Cette durée de vie pouvant atteindre plusieurs dizaines d'années, il est de ce fait indispensable d'accélérer l'évolution afin de la rendre compatible avec une échelle d'analyse au niveau du laboratoire [31].

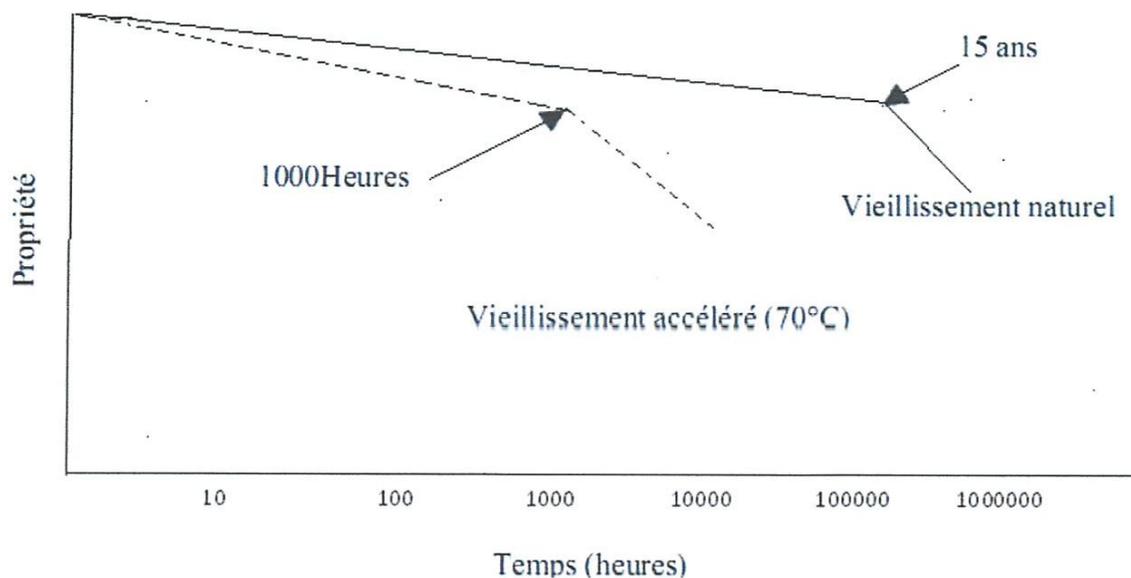


Figure I.13: Courbe de vieillissement « échelle semi —logarithmique » [22].

De même, ils ont noté que, quelque soit le type de vieillissement, on obtient toujours le même type de courbes.

Même si les facteurs de corrélation entre vieillissement naturel et accéléré ne sont pas toujours connus puisqu'ils diffèrent suivant la nature des matériaux, les essais de vieillissement accéléré permettent de sélectionner ou valider plus rapidement un matériau [23]

I.4.Travaux antérieurs

Fatima HASSOUNA 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 [24]. 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* :

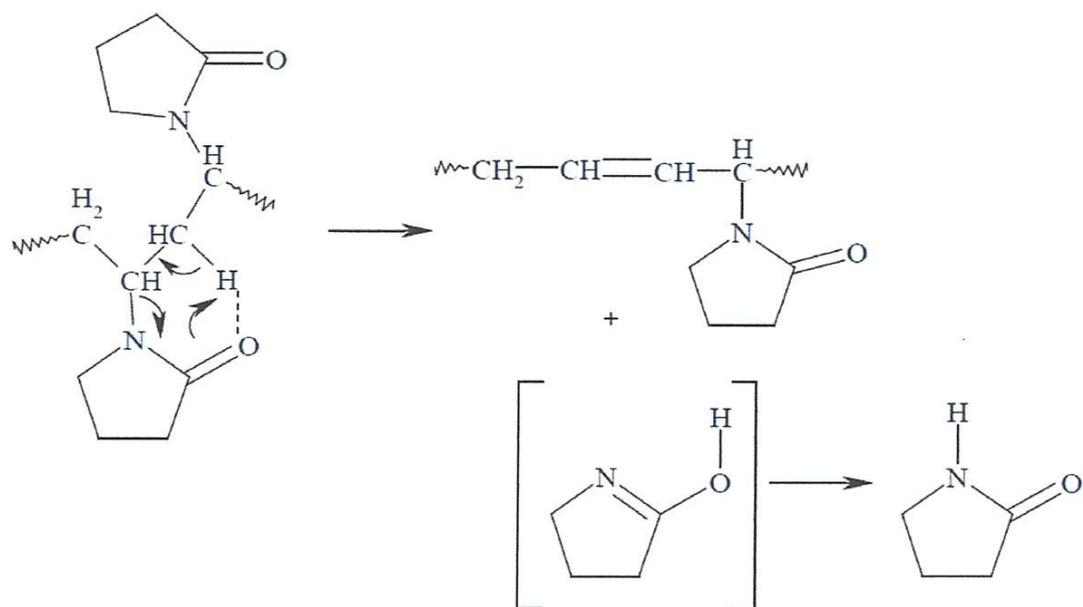


Schéma : Mécanisme de dégradation thermique de la PVP entre 200-600°C[24].

Ludovic DOUMINGE a étudié les essais mécaniques qui ont conduits dans un premier temps à s'intéresser aux courbes de contrainte-déformation (Figure 14). 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 [13].

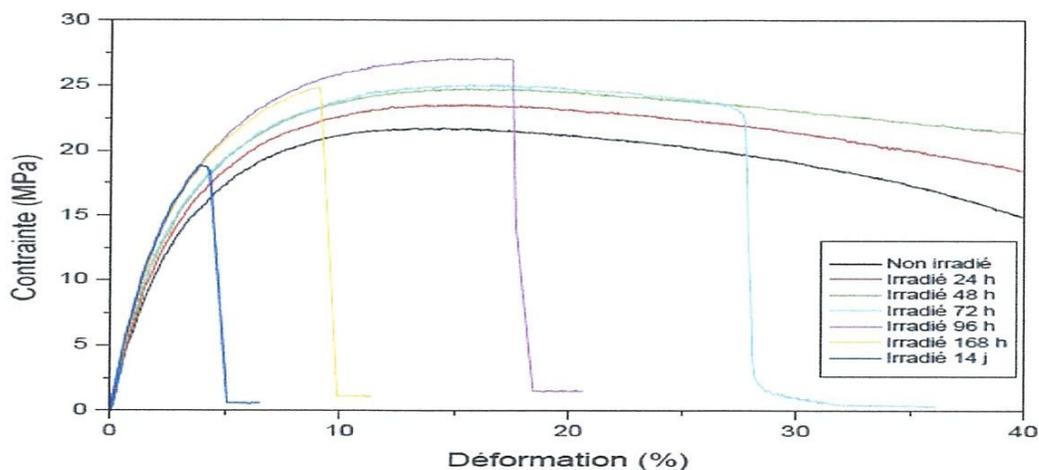


Figure I.14 : Courbe de contrainte déformation pour des échantillons de PEHD non irradiés et irradiés. Essais réalisés à la vitesse de 1mm/min [13].

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 (Figure) [13].

Christi J. and 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. 15 et (Tableau 5) [25].

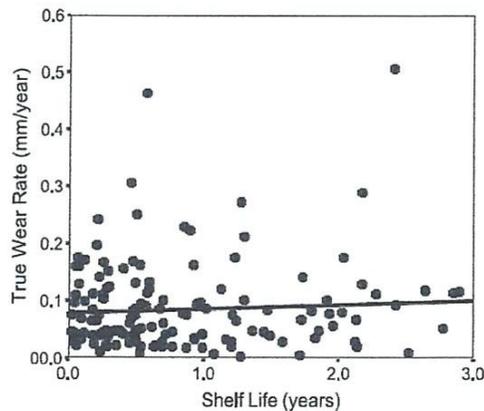


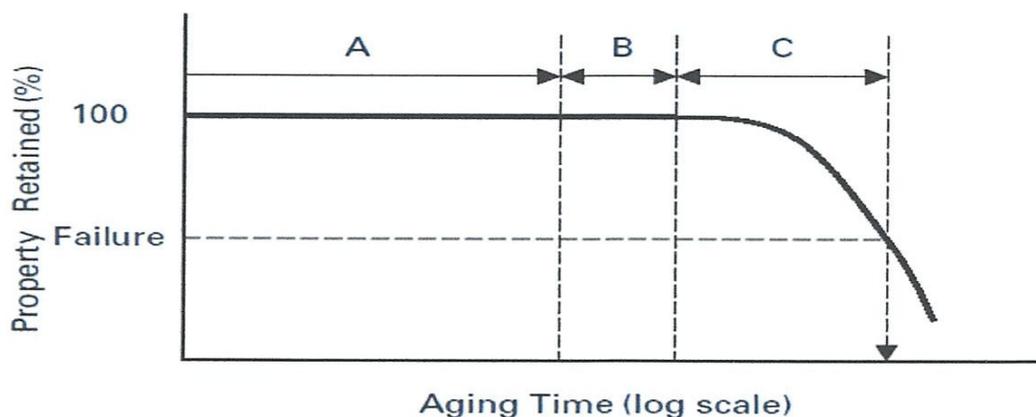
Figure I.15 : Graphe par nuage de points de la durée de conservation contre le taux d'usure vrai.

Tableau .I 5 : Analyse multiple de régression linéaire (la variable dépendent est Taux d'usure vrai) [25]

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

R.Kerry Rowe and all : ont étudié les concepts de base et les mécanismes liés à la durabilité de Géomembranes en PEHD et ont examiné les facteurs qui influent sur la durée de vie de la durabilité. La longévité deGeomembrane est posée en termes de performances sur le terrain et les résultats des tests de laboratoire dans différents conditions. Ils ont discuté de leurs durées de vie prévues qui peuvent aller de plusieurs siècles au moins d'une décennie en fonction de le typc de matériau et l'exposition

Le modèle de dégradation oxydative discuté ci-dessus appels d'examens de laboratoire plus détaillées pour mieux comprendre la dégradation qui se déroule dans les géomembranes en raison de leur expos ure les recherches futures devraient être en mesure d'intégrer les conditions qui permettront l'identification et la quantification de la trois étapes du processus de dégradation par oxydation dans des conditions qui fournissent une meilleure approximation deterrain [26].



A = période l'où l'épuisement des antioxydants se produit de Temps.

B = d'induction au début de la dégradation de polymère.

C = heure d'atteindre le niveau de rupture de la dégradation d'une propriété particulière (balance de notation).

Figure I. 16 : Les trois étapes conceptuelles dans le vieillissement chimique des geomembranes de HDPE. [26]

L.C. Mendes and all : 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 étudiés et les changements mécaniques, thermiques et structurels 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. [27]

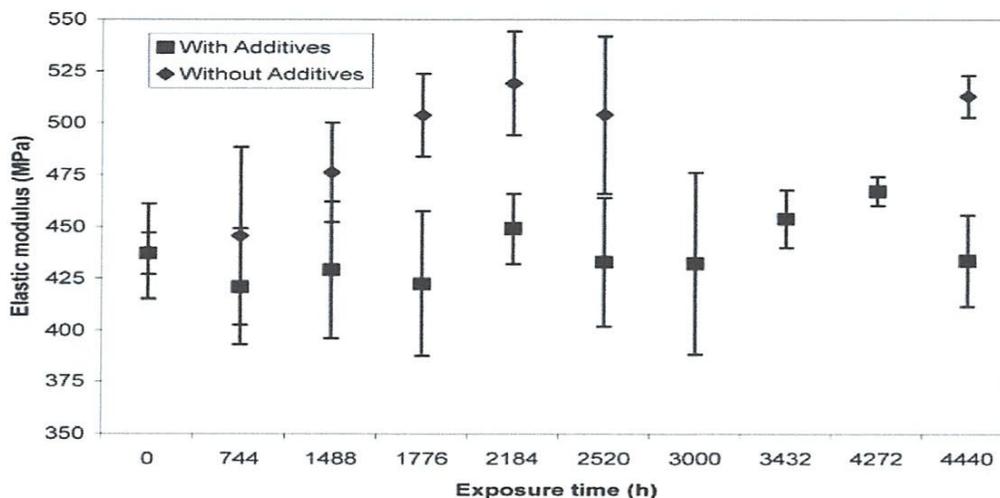


Figure I.17:Elastique temps module d'exposition Pour les deux PEHD. [27]

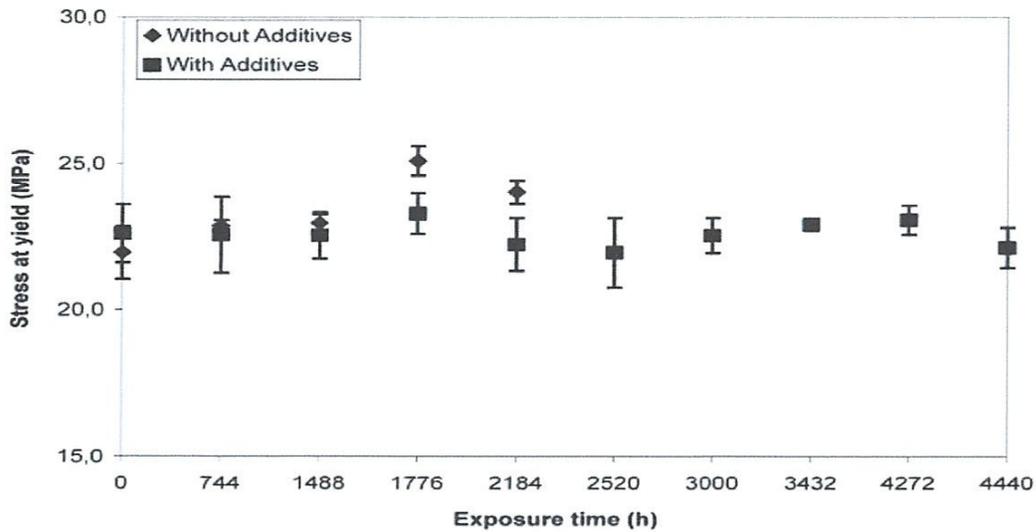


Figure I. 18 : Le stress au rendement? Temps d'exposition à la fois pour PEHD. [27]

Plusieurs études menées par J. Fisher, Na 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 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 réalisés 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 ($p < .05$). [28]

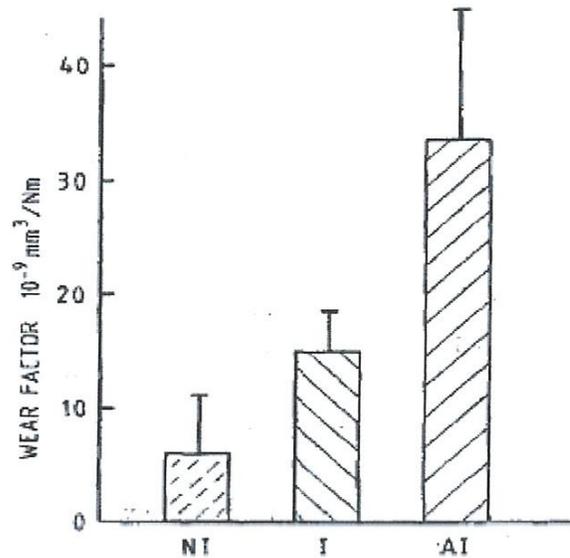


Figure I. 19 : Moyenne + 11 SEM Facteur d'usure pour le non irradié(irradiés NIL(I), et les personnes âgées irradié(AI) à très haute masse moléculaire du fabricant A(n = 8 dans chaque groupe[28].

Une étude faite par P.Langbour et D gutbal *GUIBAL* .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 [29].

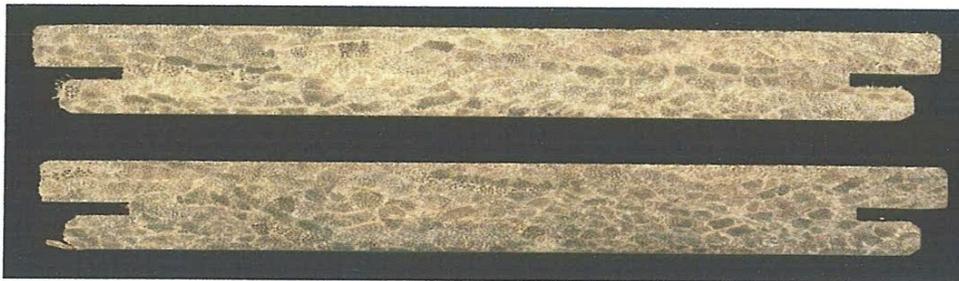


Figure I. 20: vue en bout de lames avant vieillissement [29].

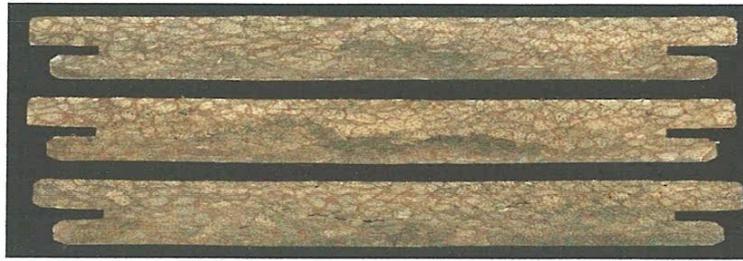


Figure I. 21: vue en bout de lames après vieillissement.

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 figure 21, représente la différence de masse entre les différentes formulations dans le cas des mélanges vierges et ceux avec adjuvants [29].

A. BESSI et A. MEGHEZZI. LA Ont étudié le comportement des mélanges à base de polystyrène –polyéthylène (des mélanges vierges et avec adjuvants) le comportement en traction et la dureté ainsi que le comportement thermique (la perte de masse et vieillissement) ont été étudiés. L'effet influant d'adjuvants (plastifiant et stabilisant) sur toutes les propriétés a été étudié la perte de masse diminue avec l'accroissement du taux de PS [30].

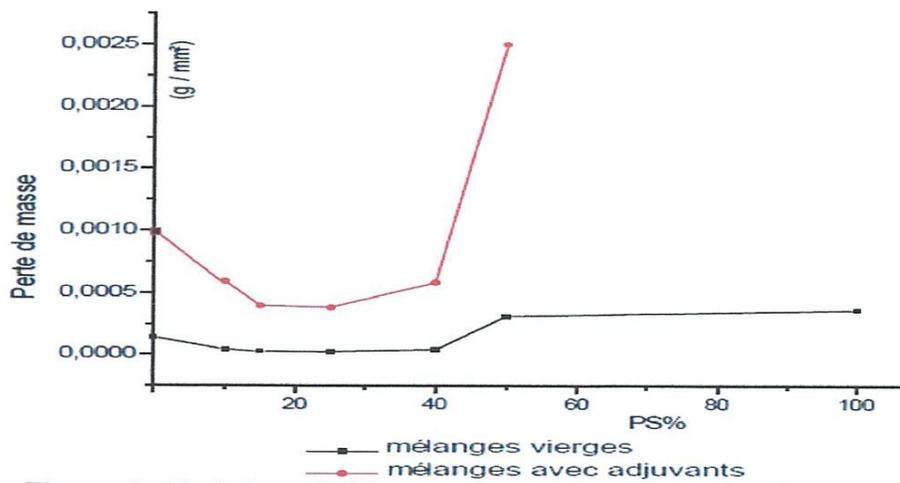


Figure I.22 : Variation de la perte de masse en fonction du taux de PS [30].

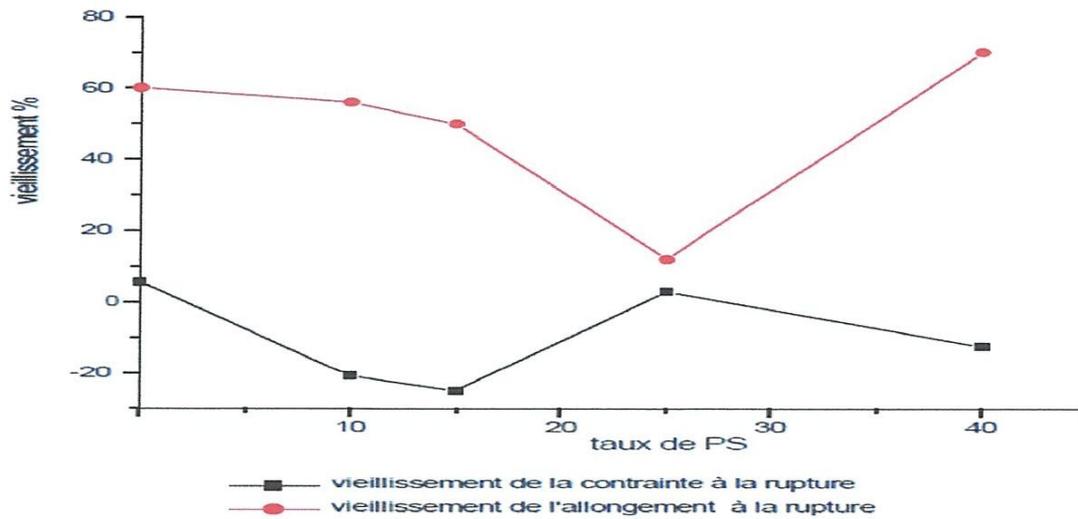


Figure I. 23: Variation du taux de vieillissement des mélanges vierges en fonction du taux de PS [30].

Pour le taux de vieillissement de l'allongement et de la contrainte à la rupture, d'après la figure-5, 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 [30]

Chapitre II

Techniques expérimentales

II.1. Essais mécaniques

Plusieurs essais ont été effectués dans le but de faire une étude du comportement mécanique du PEHD80; cette caractérisation comporte deux parties:

- détermination du comportement en traction du PEHD80.
- détermination de sa résistance aux chocs.

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

- Vieillissement sous irradiation U.V (artificiel), les éprouvettes sont irradiées sous une lampe UV de une longueur d'onde de 365 nm, durées de vieillissement ont été étudiées 57 heures.
- Vieillissement sous contraintes climatiques(naturel), les différentes éprouvettes ont été exposées directement au rayonnement solaire et aux intempéries pendant 10 jours.
- vieillissement porté à la température -10°C pendant 15 jours.

II.2. Matériaux étudiés

Pour notre étude les matériaux considérés sont des tubes en polyéthylène de haute densité (PEHD80), de diamètres extérieur 200 mm et intérieur 176 mm et 11.5mm d'épaisseur, destinés à la distribution de gaz naturel supportant une pression nominale en service de 4 bar, ils sont de fabrication Française (Poly Gaz) Figure (II.1).

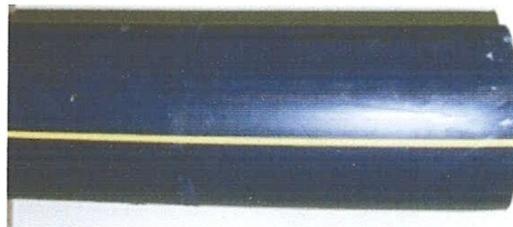


Figure II.1: Tube en PEHD80 utilisée pour la distribution de gaz naturel.

II.3. Lampe UV

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

- coups de soleil, spécialement pendant l'enfance
- existence d'une peau claire
- exposition brutale et intermittente liée à la mode du bronzage estival
- utilisation des lampes à bronzer [31].

L'influence de l'exposition ultraviolette sur plusieurs propriétés physico-chimiques a été déterminée en fonction du temps d'exposition. [32].

L'étude a consisté en une recherche bibliographique et en une enquête réalisée auprès des acteurs industriels. Parmi les facteurs de vieillissement, les effets d'exposition aux radiations ultraviolettes ont notamment été étudiés. [33].

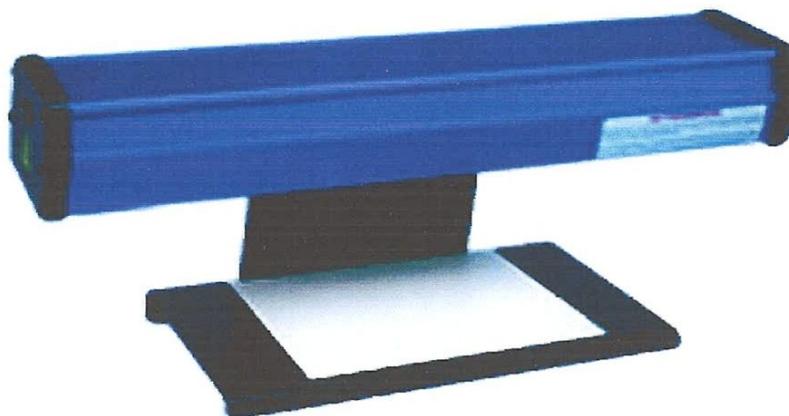


Figure II.2: Lampe UV avec filtre.

Ce type de lampe, utilisé dans les tests de solidité des teintures à la lumière artificielle (ISO105-B02) présente une réponse spectrale proche du rayonnement solaire dans les domaines de l'ultraviolet et du visible.. L'utilisation de ce type de lampe, mimant les conditions réelles d'exposition, est donc favorable à la réalisation de vieillissements artificiels accélérés [34].

Marque : Vilber Lourmat.

II.3.1.Caractéristique des lampes UV

II.3.1.1.Solution économique pour vos analyses par fluorescence

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

Elle est composée d'une chambre et son rideau anti-lumière, d'une lunette de visée centrale, d'un filtre de protection anti-UV, de deux réceptacles destinés à recevoir les lampes type VL-6.

livrée sans lampe et permet ainsi diverses combinaisons d'illumination selon le choix de l'utilisateur.

II.3.1.2. Grande efficacité

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

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

II.4. Essais de traction

II.4.1. Banc d'essais

Les essais de traction sont réalisés sur une machine d'essai universel de type ZWICK 1120 conçu pour les polymères, d'une cellule de charge de 2,5KN. Elle est pilotée par ordinateur à travers un logiciel Test expert qui assure le traitement des valeurs mesurées et le contrôle de déroulement des essais Figure(II.3).



Figure II.3: Banc essais ZWICK 1120

II.5: Analyse Enthalpique Différentielle (DSC)

II.5.1: Principe

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permet de déterminer et de quantifier les phénomènes endo- et exothermique qui accompagne un changement d'état physique ou une réaction chimique.

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

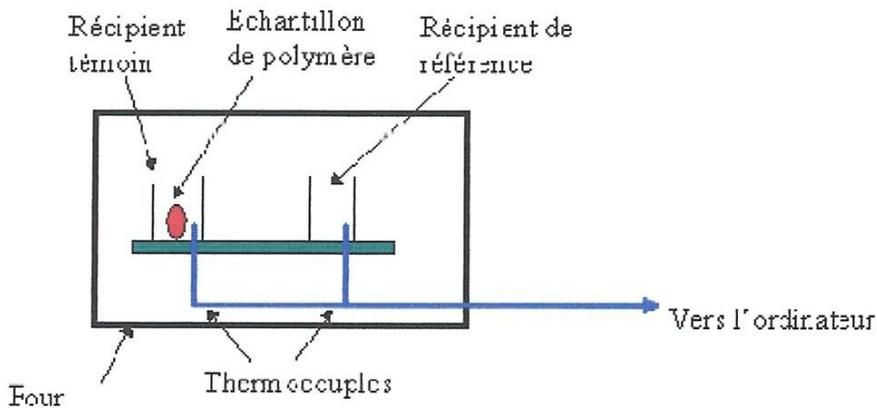


Figure II.4 : Principe de fonctionnement de DSC [35]

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

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

Les changements de phase observés dans un thermogramme sont des processus endothermique ou exothermiques, c'est à dire qu'ils produisent respectivement une absorption ou un dégagement de chaleur. Dans le cas de polymères cristallins ou semi-cristallins le thermogramme représente trois transitions de phase : les transitions vitreuses, les

crystallisations et les fusions. Les polymères complètement amorphes ne monteront ni cristallisation ni fusion.

II.5.2 : Application de la DSC

Les différentes applications de cette technique d'analyse sont :

- ❖ Identification de matériau (thermo gramme → base de donnés),
- ❖ Mesure des températures caractéristiques T_f (fusion), T_c (cristallisation) et T_g (transition vitreuse),
- ❖ Mesure de capacité calorifique C_p (pente thermo gramme),
- ❖ Mesure de la chaleur de changement d'état ΔH (aire de la déflexion),
- ❖ Fusion et cristallisation (% cristallinité),
- ❖ Réactions chimiques (cinétique, stabilité thermique et stabilité oxydative [36]).

II.5.2.1 : Appareillage de mesure :

Pour notre étude, les mesures ont été effectuées à l'aide d'un analyseur enthalpique différentiel de type labSys 1600°C (SETARAM) (Figure III.5) laboratoire d'analyses industrielles et génie des matériaux (département de génie des procédés), Université de Guelma. Au cours des essais, des masses de polyéthylène de 20 à 21mg sont soigneusement pesées avec une balance de précision et ont été analysées dans des creusets en aluminium avant d'être chauffées de 30 à 180°C sous flux d'azote, avec des vitesses de chauffe/refroidissement en température de 10°C .min⁻¹. Ensuite, les enthalpies ont été déterminées à l'aide du logiciel Universal Analysis.



Figure III.5 : Analyseur enthalpique différentiel.

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

II.5.2.2 : Détermination du taux de cristallinité massique χ_m

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

Connaissant l'enthalpie de fusion H_f nécessaire (donnée par le thermogramme)

Calcul de la surface correspondant au pic de fusion par:

$$Aire = \frac{Chaleur \times Température}{Temps \times Masse} = \frac{Joule \times Kelvin}{Second \times Grammes} = \frac{JK}{sg}$$

Divisant par la Vitesse de chauffe

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

Connaissant la masse de l'échantillon m_{tot}

On obtient la chaleur totale $H_{f,tot}$ mise en oeuvre pour la fusion de tout l'échantillon.

On effectue le même calcul pour quantifier le "pic" relatif à la cristallisation pour obtenir $H_{c,tot}$ (chaleur totale de cristallisation) Puis on calcule la différence

$H_{f,tot} - H_{c,tot}$: pour obtenir la quantité de chaleur échangée par la partie de l'échantillon qui était dans l'état cristallin au départ

On divise cette grandeur par H_f afin d'obtenir m_c , masse de la partie cristalline de l'échantillon

Enfin, m_c / m_{tot} permet d'accéder au taux de cristallinité de l'échantillon

$$m_c / m_{tot} = \text{Fraction cristalline}$$

$$\text{Fraction cristalline} \times 100 = \% \text{ cristallinité} = \chi_m \quad [35]$$

II.6. 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 mesurer cette caractéristique.

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

II.6.1.Machine d'essai de résilience

Les essais de résilience ont été réalisés au laboratoire de Sciences des Matériaux un marteau de masse m est fixé à l'extrémité d'un pendule Figure (III.6). Ce pendule peut tourner dans le plan vertical autour d'un axe horizontal.

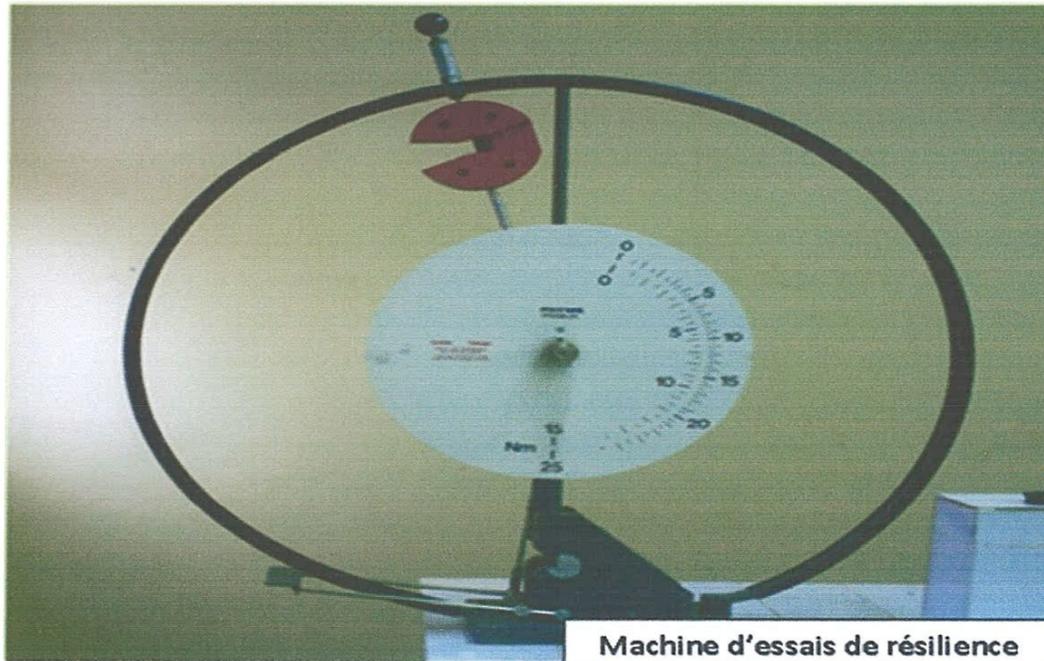


Figure II.6:Machine d'essai de résilience

II.6.2. Principe de l'essai de résilience:

L'essai consiste à rompre d'un seul coup de mouton pendule une éprouvette entaillée en son milieu et reposant sur deux appuis. On détermine l'énergie U absorbée dont on déduit la résilience. La résilience est l'énergie nécessaire pour produire la rupture de l'éprouvette, exprimée en Joule/cm² Figure (III.7).

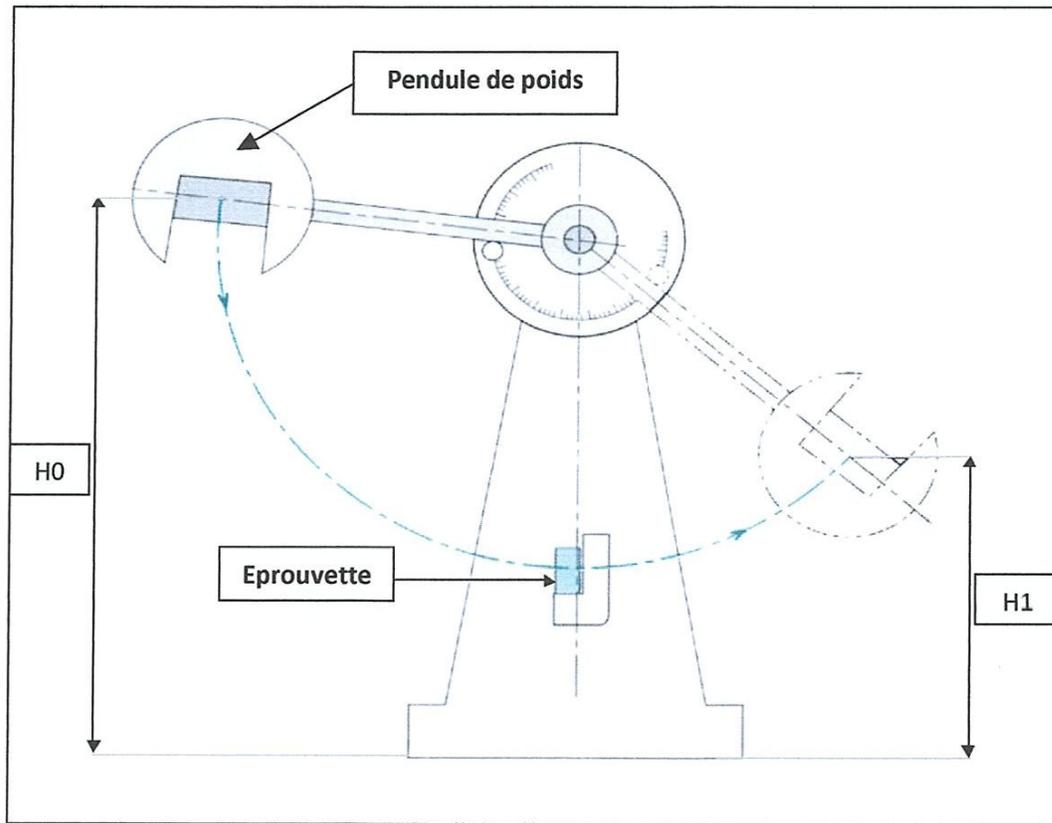


Figure II.7 : Mouton de Charpy.

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

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

m : masse du mouton pendule

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

H_0 : hauteur du mouton pendule à sa position de départ

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

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

K : Résilience en (J/cm²)

B : l'épaisseur de l'éprouvette

W:l'argeur de l'éprouvette

Mouton pendule et des hauteurs à prendre en compte pour le calcul de l'énergie absorbée.

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

Chapitre III

Résultats et discussion

III 1.:Protocoles de vieillissement

Les matériaux utilisés ont été soumis à trois types de vieillissement. vieillissement naturel où le matériau PEHD80 est exposé à une atmosphère en température et en humidité variable à oued-souf. Nous avons choisi de faire vieillir les échantillons de PEHD80 à différents climats secs et humides relatifs pendant une période de plus de 10 jours d'exposition.

Le PEHD80 a été exposé au rayonnement ultraviolet pendant 57 heures sous une lampe UV de longueur d'ondes de 365nm.

- Afin d'évaluer les dégradations par thermo-oxydation, le PEHD80

A été soumis à une température de -10°C pendant 15 jours.

III.2. Essais de traction

III.2.1.2.Objectifs

L'objectif de ces essais est de déterminer l'évolution des propriétés mécaniques suivantes au cours du vieillissement Pour l'essai de traction :

- ✓ Limite élastique à 0,2% ($Re_{0,2\%}$)
- ✓ Contrainte maximale (σ_m)
- ✓ Module d'Young (E)

III.2.1.3.Géométrie des éprouvettes

Les éprouvettes de traction que nous avons préparées sont conformément à la norme NF T 54-074, et de forme plate, obtenues par découpage en utilisant un emporte-pièce et usinées de façon à éviter de trop fortes concentrations de contraintes.

Nous avons choisi d'utiliser des éprouvettes pleines usinées à partir de tubes extrudés. Les essais ont été réalisés à température ambiante.

Les dimensions de l'éprouvette sont reportées sur la (figure III.1), la géométrie des éprouvettes et l'emporte-pièce sont illustrés Figure (III.2 et.III.3). *poncho h2*

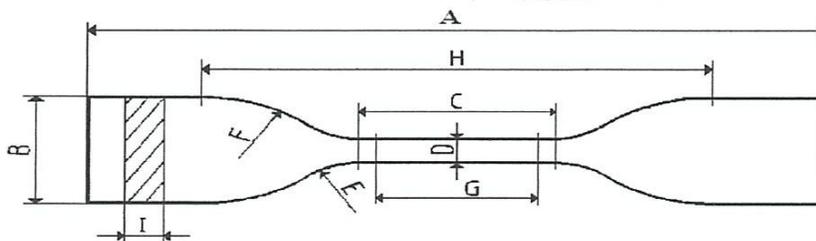


Figure III.1: Dimensions des éprouvettes normalisées.

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

III.2.1.4. Préparation des éprouvettes de traction

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



Figure III.2: Montage du tube pendant une opération de chariotage et coupeaux.

L'exécution de l'opération est réalisée sur un tour universel de type TOS SN 40C doté d'un moteur électrique d'une puissance de 6.6 KW. La deuxième étape consiste à découper des anneaux qui vont servir pour les l'éprouvettes transversal, puis en découpe des bandes de dimension égales le long de la circonférence de tube.

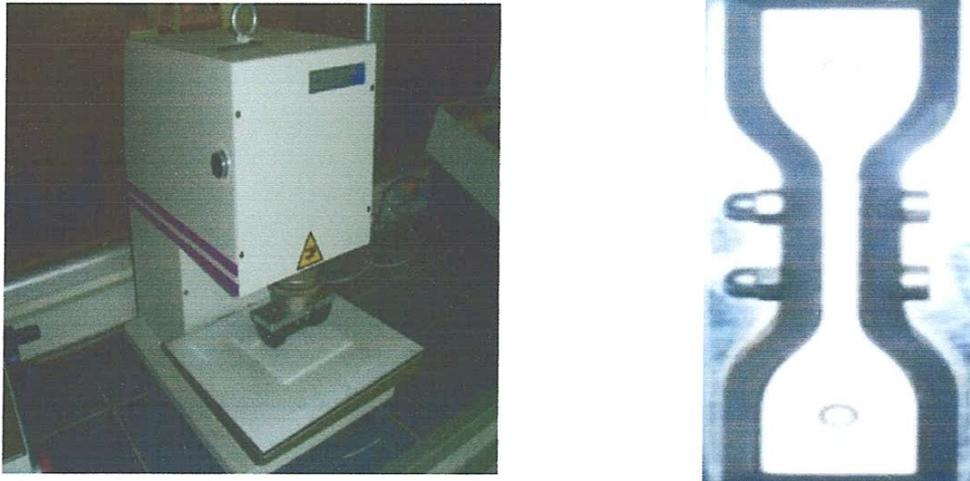


Figure III.3: Presse CEST et emporte-pièce.

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

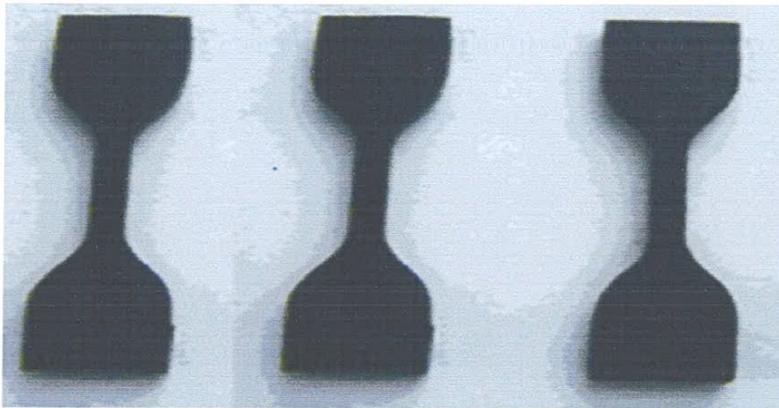


Figure III.4: Eprouvettes avant essais.

III.3 .Essais de traction du PEHD 80

Dont le but de contribuer à la compréhension du phénomène du vieillissement des polymères, une étude à court terme a été menée sur le (PEHD80). Dans le présent travail, nous avons étudié l'effet de deux types de vieillissement sur les propriétés mécaniques du PEHD. le premier est naturel sur un période de vieillissement sous l'effet des intempéries, le

deuxième est artificiel sous l'effet d'une lampe incandescente de longueur 365nm et un gel à -10°C. Les essais de traction sur le polymère PEHD80 ont été effectués à une température de 20°C et à une vitesse 100mm/mn. Afin de mettre en évidence l'influence du vieillissement sur les propriétés Mécaniques des essais de traction du PEHD80 des essais ont été réalisés sur des éprouvettes vierges et vieilles à l'état naturel et artificiel.

III.3.1 .Conditions d'essais de vieillissement

Des essais de vieillissement ont été réalisés sur différents échantillons. Les uns sous irradiation d'une lampe UV pendant 57 heures, les autres portés à la température -10°C pendant 15 jours et enfin un troisième essai ou le PEHD80 a été exposé à une atmosphère en température et en humidité variable pendant une période de plus de 10 jours d'exposition. L'objectif de cette étude est de déterminer l'évolution des propriétés mécaniques en traction au cours du vieillissement pour et afin de déterminer.

- ✓ La limite élastique à 0,2% ($Re0, 2\%$)
- ✓ La contrainte maximale (σ_m)
- ✓ Le module d'Young (E)

Les essais sont réalisés sur trois éprouvettes chaque type de vieillissement, avec une vitesse d'essai 100 mm/min et une distance entre les mores de 80mm.

Nous rappelons que les éprouvettes utilisées sont spécifiquement adaptés à la caractérisation du polymère PEHD80 suivant la norme ISO. NF T 54-074.

Notre but est de déterminer la contrainte à la rupture (σ_r) et l'allongement à la rupture (ϵ_r) à partir des courbes de traction ($\sigma = f(\epsilon)$) et le module d'Young (E).

III 3.2.Comportement mécanique en traction du PEHD 80 non vieilli.

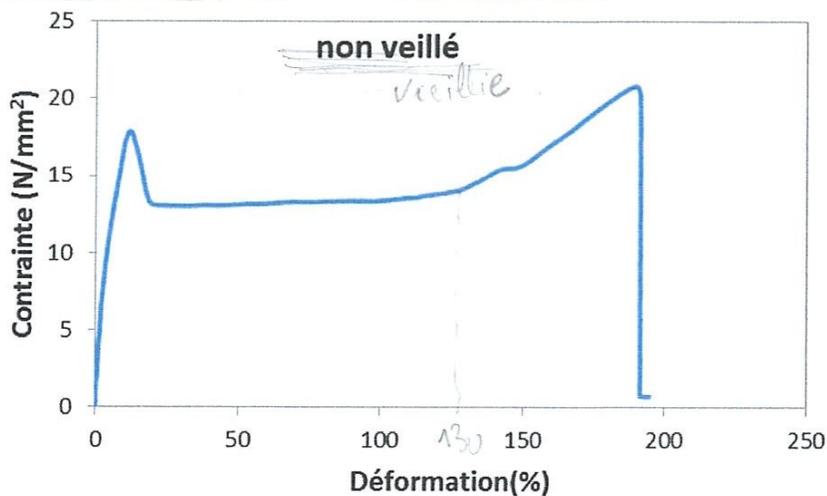


Figure.III.5: Courbe de traction du PEHD80 non vieilli

La figure III.5 présente la courbe contrainte/déformation de PEHDO obtenue pour une éprouvette non vieillie.

Les tests de traction effectués à la vitesse de 100 mm/min montrent un comportement parfaitement ductile : allongement à la rupture supérieure 350 %.

Après de l'analyse des résultats trouvés à partir de la figure on observe trois zones : dans la première zone on remarque une augmentation importante presque linéaire de la contrainte jusqu'à 20 MPa. Une deuxième zone où on observe une diminution de la contrainte, dans la troisième zone on remarque une stabilisation dans le système jusqu'à 290% d'allongement, au-delà on enregistre une augmentation de la contrainte.

III.3 3 Comportement mécanique en traction PEHD 80 après vieillissement artificiel (gel).

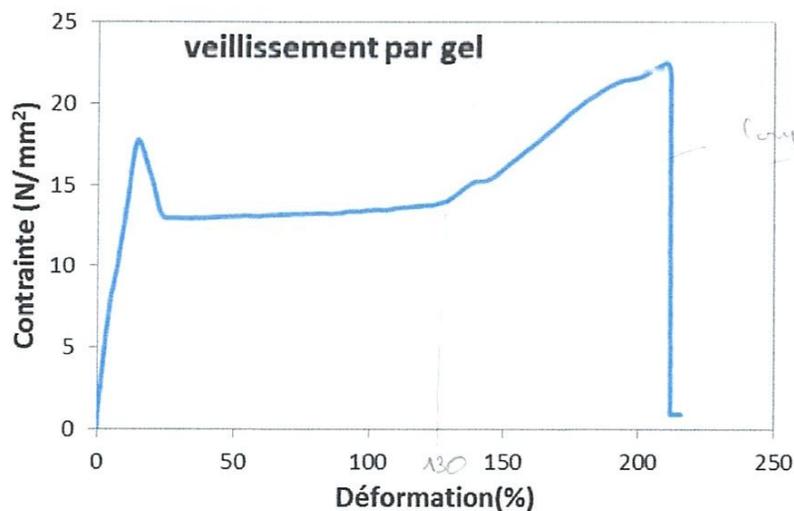


Figure III.6: Courbe de comportement mécanique expérimental en traction PEHD80 vieillissement artificiel (gel)

Au vue des essais de traction réalisés sur le PEHD80 après une période de gel à une température de (-10°C), on peut noter les modifications suivantes sur les courbes contrainte / déformation (Figure III.6) :

Pour le test de traction effectué sur une éprouvette vieillie pendant 15 jours, la contrainte à la rupture augmente, puis diminue rapidement.

La Figure (III.6) montre que, comme pour les échantillons vieillis à basse température, la courbe de traction présente une linéarité dans la première zone. Les contraintes et les déformations sont légèrement plus faibles qu'à température ambiante. Cependant la variation principale se réside au niveau des contraintes à la rupture et l'allongement à la rupture.

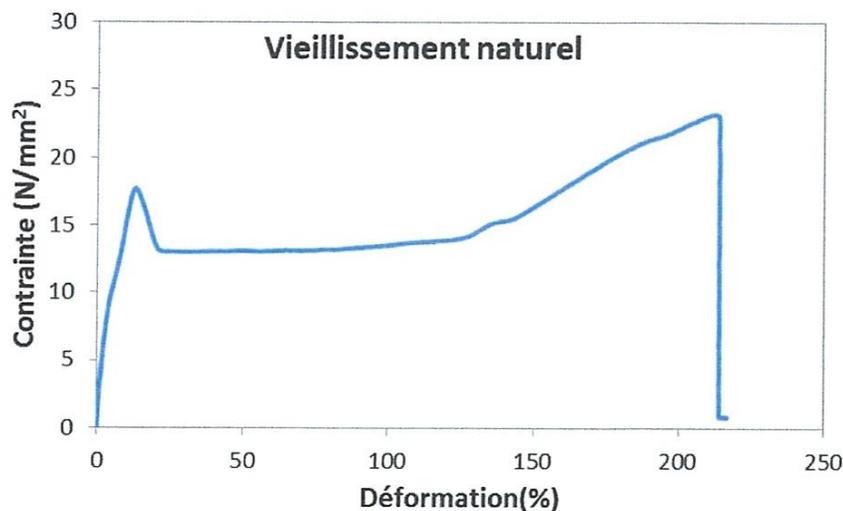
On retrouve les mêmes tendances que dans le cas du PEHD80 non vieilli avec presque une même allure des courbes c'est-à-dire que le courbe peut être divisés en trois zones. : Une diminution de la contrainte à la rupture avec un palier et une augmentation brusque de la contrainte à la rupture. L'allongement à la rupture reste le critère de vieillissement. Rappelons que l'allongement initial est plus important pour le PEHD80 puisque ses chaînes sont partiellement orientées par le processus de mise en œuvre [37].

Cependant, la stabilisation de l'allongement à la rupture au même palier, qui sera mise en relation avec l'évolution de la structure chimique, laisse présager qu'elle sera la même pour les polymères.

Les basses températures ont, quant à elles, provoqué un changement plus marqué de certaines des propriétés mesurées. Les propriétés mécaniques moyennes mesurées à $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, par rapport à la même propriété mesurée à température ambiante.

Dans le cas de la résistance en traction, une amélioration environ de 10% est observée à $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cette observation vient corroborer l'hypothèse de base selon laquelle le renforcement de la matrice provoqué par une baisse de température améliore la résistance d'un polymère [38].

III.3 4.Comportement en traction PEHD 80 vieillissement naturel



Figurier III.7.: Courbe de comportement mécanique expérimental en traction PEHD80 vieillissement naturel.

Rappelons que les courbes de traction sont obtenues sur 3 éprouvettes afin de vérifier la reproductibilité de la mesure et chacune des courbes représente la moyenne des 3 essais.

A partir des essais effectués dans une salle à 20°C, du PEHD80 ayant subi vieillissement naturel par simple exposition à l'air, on a tracé les courbes de traction (contrainte en fonction de l'allongement).

Les résultats obtenus sont très différents de ce qui avait été obtenu pour le vieillissement par gel. La courbe de traction du polymère vierge sert de référence.

Ces essais ont montré un comportement en traction quasi-similaire à un vieillissement à basse température, il y a un léger écart entre les deux courbes, avec une rigidité, une déformation et une résistance à la rupture supérieure.

Dans le cas de la résistance en traction, une amélioration environ de 10% est observée à -10 °C. Cette observation vient corroborer l'hypothèse de base selon laquelle le renforcement de la matrice provoqué par une baisse de température améliore la résistance d'un polymère [38].

De manière générale, les essais de traction ont mis en évidence une différence de comportement entre les différents types de vieillissements, notamment du point de vue de la rigidité du matériau.

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

III.3.5. Comportement mécanique en traction PEHD 80 vieilli UV artificiel (sous lampe).

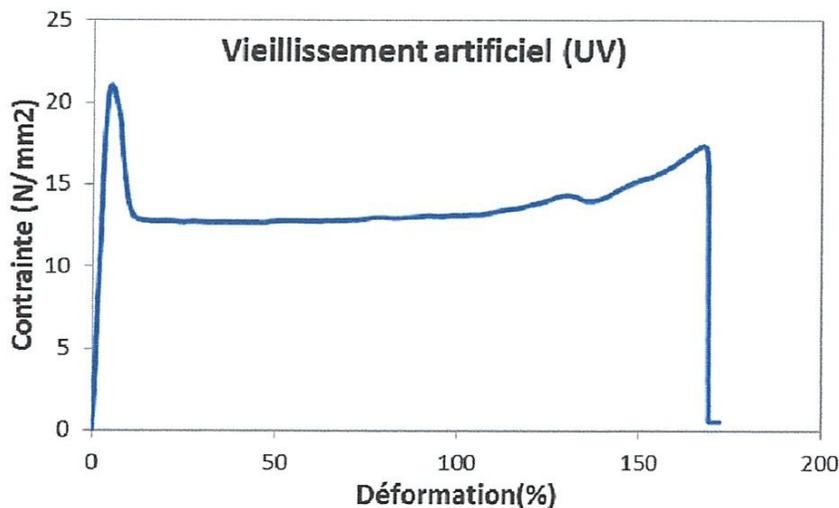


Figure III.8 Courbe de traction PEHD 80 vieillissement artificiel (UV).

La courbe de traction du PEHD80 exposé pendant 57 heures sous lampe UV et en humidité, représente l'évolution de l'allongement à la rupture en fonction de la contrainte.

Nous constatons que le comportement mécanique diffère complètement des autres essais de vieillissement.

Les UV ont, quant à eux, provoqués un changement plus marqué de certaines des propriétés mesurées ; On enregistre une augmentation de la contrainte dans la première zone , puis une chute brusque de la contrainte et une diminution de valeur da contrainte à la rupture à la fin de l'essai.

Les résultats obtenus sont très différents de ce qui avait été obtenu pour le vieillissement thermique et naturel. En effet, une diminution de l'allongement est observée ici alors que le vieillissement thermique provoquait une augmentation de celui-ci.

Finalement, les modes de rupture sont similaires pour toutes les conditions.

III.3 6. Etude comparative

Les propriétés mécaniques font partie des propriétés clé du PEHD80.

La figure III.9 montre l'évolution des courbes contrainte-déformation des éprouvettes vieilles différemment en fonction de la durée de vieillissement. Chaque courbe est représentative du comportement d'un état de vieillissement. Nous rappelons que pour chaque durée de vieillissement trois éprouvettes ont été testées.

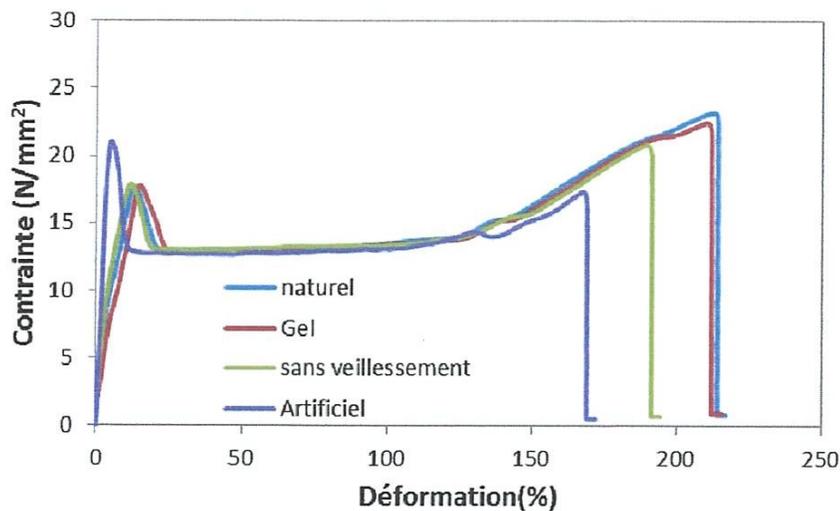


Figure III.9 Comparaison des courbes en traction PEHD 80

Les tests en traction effectués à la vitesse de 100 mm/min montrent un comportement parfaitement ductile : allongement à la rupture supérieure 350 %, avec presque une même allure des courbes c'est-à-dire que la courbe peut être divisée en trois zones. Cependant la variation principale se réside au niveau des contraintes à la rupture et l'allongement à la rupture.

Malgré les fortes incertitudes inhérentes aux essais de traction, nous avons représenté sur la Figure III.9. L'évolution de l'allongement à la rupture pour les quatre types d'éprouvettes étudiées (non vieilles, vieillissements artificiel (UV), vieillissements gel, vieillissements naturel).

Pour les quatre types d'éprouvettes étudiées, nous constatons, dans une première zone une augmentation de l'allongement à la rupture, qui indiquerait une prédominance de l'effet des ramifications sur celui des coupures de chaînes [39]. Nous avons vu précédemment que cette prédominance reste vérifiée au cours de l'allongement pour un vieillissement artificiel (UV). Ainsi, la fragilisation du PEHD80 se produirait même si l'effet des ramifications prédominent encore sur celui des coupures de chaînes. Les coupures de chaînes ne seraient donc pas les seules responsables de la fragilisation [39] du PEHD80. Dans le deuxième zone on remarque une stabilisation dans toutes les courbes. La rupture de l'éprouvette ayant subie vieillissement artificiel (UV) se fait avant les autres.

Il est aussi évident qu'il y a un écart entre les courbes qui correspondent à des contraintes et des allongements différentes ce qui permet de dire que la puissance du rayonnement influe également sur la contrainte / déformation.

Le comportement en traction est devenu complètement élastique jusqu'à la rupture pour l'échantillon vieilli naturellement et à basse température. Ceci indique la présence d'un phénomène différent pour le vieillissement:

Les résultats obtenus sont très différents de ce qui avait été obtenu pour le vieillissement UV où une diminution de l'allongement à la rupture avec contrainte est observé ici, alors que le vieillissement naturel et à basse température provoquait une augmentation de celui-ci.

Afin de mettre à jour les causes de cette variation des propriétés mécaniques, une analyse de l'évolution de plusieurs propriétés du PEHD80 par DSC (cristallinité, composition chimique, température de transition vitreuse et morphologie) a été réalisée.

L'effet des rayonnements UV est remarquable sur la contrainte du PEHD80.

Le module élastique initial, la contrainte et la déformation seuil ainsi que la contrainte et la déformation à la rupture sont identifiés à partir des courbes de traction.

Les modules d'élasticité sont calculés selon la norme ISO 527-1.

Le tableau III.1 regroupe les caractéristiques mécaniques expérimentales déduites des courbes de comportement contrainte déformation.

Valeurs moyennes vieillissements	E (N/mm ²)	σ_e (N/mm ²)	ξ_e (%)	σ_{rup} (N/mm ²)	ξ_{rup} (%)
non vieilli.	110,53	23,23	20,71	27,60	375
vieillissement artificiel (gel)	93,78	22,78	6,79	29,64	413,88
vieillissement naturel.	102,11	22,95	23,21	30,66	417,37
vieillissement artificiel (uv)	271,56	27,25	8,04	22,48	330,54

Des exemples représentatifs des courbes contrainte-déformation (σ ; ξ), obtenues en traction pour le PEHD80 vieilli sous différentes conditions sont comparés. Les valeurs correspondantes de la contrainte et de la déformation à la rupture, ainsi que du module d'élasticité (ou module d'Young) initial sont données dans le tableau (III.1). Ces valeurs sont calculées sur environ trois essais pour chaque type.

Ces valeurs confirment que les propriétés (module d'Young, contrainte maximale, contrainte à 0,2%) sont significativement affectées par le vieillissement.

Lorsque le PEHD80 est exposé sous irradiation UV, on observe que la contrainte à la rupture et le module d'Young augmentent alors que l'allongement à la rupture diminue significativement sans que le matériau ne se fragilise.

Le module semble être significativement affecté par les rayons UV dans le cas du vieillissement photochimique.

On note une augmentation importante de certaines propriétés mécaniques : contrainte à la rupture et à la déformation pour le vieillissement naturel et l'exposition à basse température que l'on peut expliquer par un accroissement du caractère visqueux du polymère [40].

Par ailleurs, contrairement au vieillissement UV, on enregistre une diminution du module de Young du PEHD80 vieilli naturellement et sous gel, le module ne semble pas être significativement affecté par autres types de vieillissement.

Les courbes obtenues Lors de l'étirement on observe deux étapes. Le polymère devient blanc ensuite on observe un phénomène de striction c'est-à-dire un étranglement macroscopique de l'éprouvette au niveau de la partie devenue blanchâtre. La déformation de l'échantillon se fait ensuite uniquement aux limites de la zone de striction.

Le phénomène de striction apparaît sur la courbe par un maximum. Le phénomène de striction correspond à la rupture des lamelles les plus grosses et les plus imparfaites, cette

opération s'accompagne d'une réorganisation totale de la répartition des zones cristallines par rapport aux zones amorphes.

Le schéma résume la précédente explication.

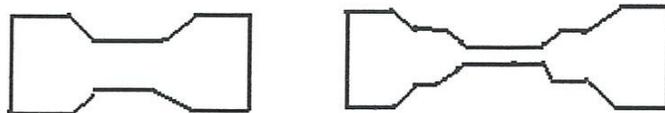


Schéma: Phénomène de striction observé sur l'éprouvette

Ce schéma est caractéristique d'un thermoplastique ou d'un polymère semi-cristallin.

III.4 : Analyse Enthalpique Différentielle (DSC)

III.4.1: Essais de vieillissement

La durabilité de structure est 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.

Différentes techniques seront mises en œuvre pour caractériser les échantillons vieillis et déterminer leur cinétique de dégradation.

Dont le but de contribuer à la compréhension du phénomène du vieillissement des polymères, une étude à court terme a été menée sur le polyéthylène haute densité PEHD80. Dans le présent travail, nous avons étudié l'effet de deux types de rayonnement sur le vieillissement du PEHD. Le premier est naturel sous l'effet des intempéries en mois de Mars-Avril 2013, le deuxième est artificiel sous l'effet d'une lampe UV modèle LV-6L de longueur d'ondes ($\lambda=365\text{nm}$).

Les conditions et les périodes d'exposition sont représentés dans le Tableau III.2

Tableau III.2: Les conditions et les périodes d'exposition

Echantillons	Conditions de vieillissement	Période (h)
PEHD	non vieilli	
PEHD	Vieillissement naturel	30 j (720h)
PEHD	Vieillissement accéléré	20h

III.4.2: RESULTATS ET DISCUSSION

Pour notre étude, les analyses thermiques par DSC du PEHD ont été effectuées au laboratoire d'analyses industrielles et génie des matériaux (département de génie des procédés), Université de Guelma.

III.4.3: Caractérisation des échantillons par analyse de calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Ces tests DSC ont été réalisés sur des échantillons de 20 à 21mmg avant et après le vieillissement naturel et accéléré afin de suivre l'évolution structurale et de quantifier les phénomènes endothermiques ou exothermiques qui accompagnent le changement d'état physique de l'échantillon photo-dégradé par rapport à l'échantillon non irradié.

La fusion a lieu sur un domaine de température plus au moins étendu, du fait de la dispersion des épaisseurs des lamelles cristallines. La température de fusion (T_f) est choisie au maximum du pic endothermique de fusion sur le thermo gramme de DSC.

III.4.3.1 : Interprétation des thermogrammes de DSC

Le thermogramme du PEHD non irradié est donné par la Figure III.10

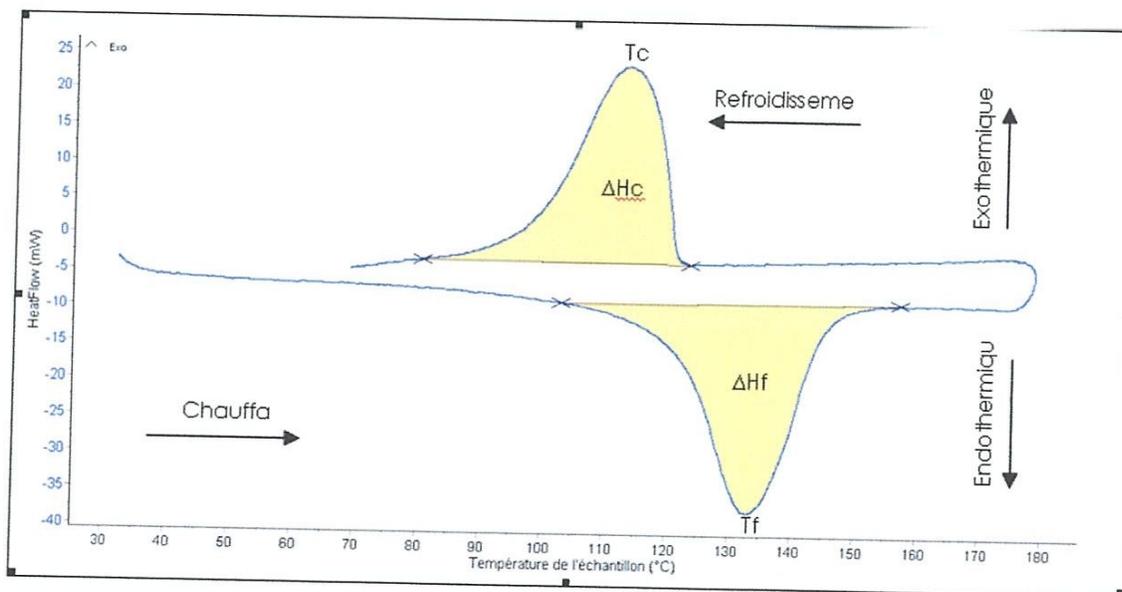


Figure III.10: Thermogramme DSC du PEHD non irradié.

Le thermogramme DSC du PEHD non irradié montre deux pics. Le premier pic correspond à la fusion (processus endothermique).

Celui-ci est représenté dans la partie inférieure du thermogramme et a été obtenu par chauffage du polymère dont le creux est dirigé vers le bas indiquant une fusion endothermique.

La température de fusion T_f est mesurée au point le plus bas du pic et l'enthalpie de fusion ΔH_f a été prise entre deux températures : T_f onset et T_f offset. Ces bornes n'étant pas toujours facile à identifier, nous avons utilisé la ligne de base après fusion pour définir le pic de fusion (l'aire du pic).

Le second pic correspond à la recristallisation (processus exothermique). Sa température de cristallisation T_c et l'enthalpie de cristallisation ΔH_c sont déterminées à partir du thermogramme.

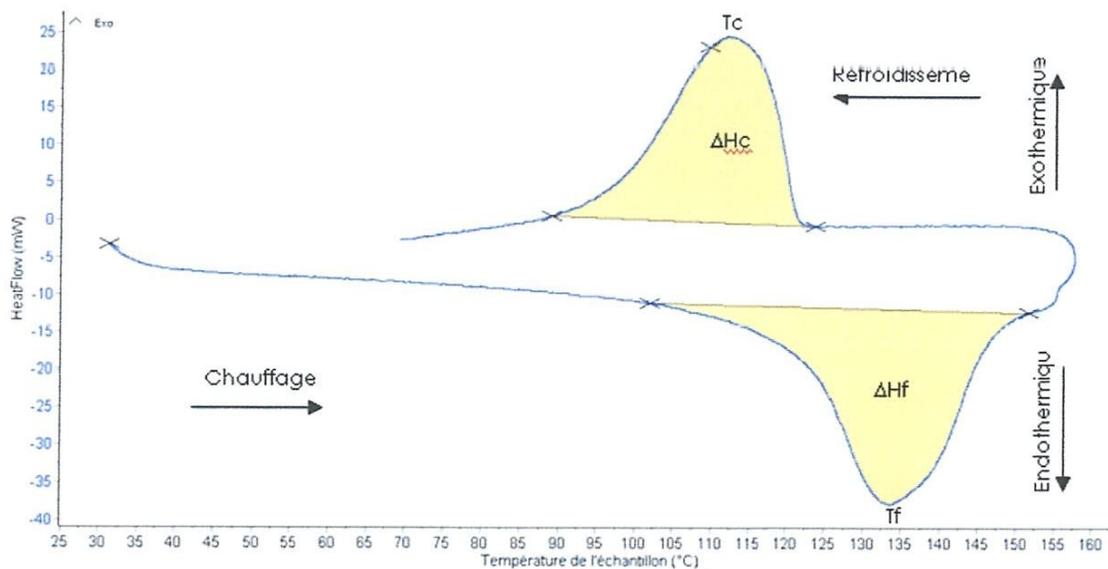


Figure III.11: Thermogramme DSC du PEHD photo-dégradé sous UV, $\lambda = 365\text{nm}$, $t = 20\text{h}$.

Une légère augmentation du point de fusion a été observée sur les échantillons PEHD vieillis.

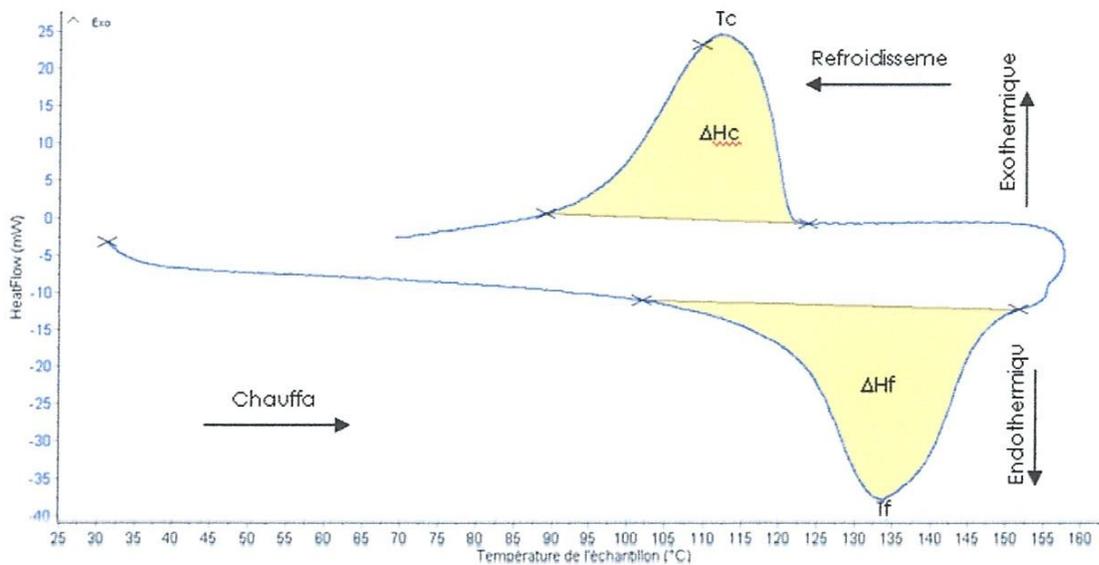


Figure III.12: Thermogramme DSC du PEHD photo dégradé sous UV solaire, t=30j

Les résultats expérimentaux donnés par le thermogramme DSC des trois échantillons tels que les températures caractéristiques (T_f , T_c) et les enthalpies de fusion ΔH_f et de cristallisation ΔH_c ainsi que le taux de cristallinité qui a été calculé par les méthodes citées auparavant.

Les résultats expérimentaux obtenus par les thermogrammes DSC des trois échantillons sont regroupés dans le tableau III.3.

Nature échantillon	Types de vieillissement	T_f °C	T_c °C	ΔH_f (J/g)	ΔH_c (J/g)	Taux de cristallinité %
Non vieilli	-	133,09	113,245	132,66	-144,62	44
Vieilli 20heures	Artificiel	133,67	112,119	127,49	-134,15	64
Vieilli 720 heures	Naturel	133,30	112,384	123,63	-141,47	45,8

Tableau III.3: Résultats expérimentaux obtenus par le thermogramme DSC des trois échantillons

Que ce soit au cours du vieillissement naturel ou bien accéléré photo-chimiquement, une analyse par DSC a permis de montrer une augmentation du taux de cristallinité qui serait

la conséquence des coupures de chaînes en accord avec un mécanisme de dégradation conduisant à la rupture des chaînes, (mécanisme de type Norrish I).

Dans la littérature, plusieurs auteurs [41, 42] expliquent ce résultat par la modification des chaînes macromoléculaires du polymère due aux irradiations UV. Les rayons UV provoquent des ruptures des chaînes dans la phase amorphe, les chaînes voient leur longueur diminuer, les rendant plus mobiles, favorisant ainsi le phénomène appelé recristallisation, illustré ici par l'augmentation du taux de cristallinité en fonction de la durée de l'irradiation UV).

Une légère augmentation des températures de fusion a été observée sur les échantillons de PEHD vieilli.

- Discussion

Après avoir décrit les effets induits par un vieillissement sur les propriétés mécaniques du polyéthylène, nous tenterons d'explicitier l'origine de la fragilisation observée.

Pour cela, rappelons les principales hypothèses de la fragilisation des polymères linéaires citées dans la littérature, à savoir :

✓ Hypothèse 1 : La fragilisation interviendrait lorsque le réseau d'enchevêtrement est sévèrement endommagé. [43].

✓ Hypothèse 2 : La fragilisation dépendrait directement de l'espace interlamellaire.

Le polyéthylène adopterait un comportement mécanique fragile [44].

Afin d'identifier les paramètres variant par le vieillissement et pouvant être à l'origine de la fragilisation, nous avons résumé, les évolutions observées aux échelles macromoléculaire et microstructurale après diminution de l'allongement à la rupture. A ce stade, nous observons :

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

Et les coupures de chaînes détruisant le réseau d'enchevêtrement de la phase amorphe.

Les observations visuelles des faciès de rupture en traction des différents échantillons ont révélé un mécanisme de rupture identique pour les cas.

Pour les trois cas de vieillissement considérés, nous constatons, dans un premier temps une augmentation de l'allongement à la rupture, qui indiquerait une prédominance de l'effet

des ramifications sur celui des coupures de chaînes. Ainsi, la fragilisation du PEHD80 se produirait même si l'effet des ramifications prédomine encore sur celui des coupures de chaînes. Les coupures de chaînes ne seraient donc pas les seules responsables de la fragilisation du PEHD80.

De manière générale, les essais de traction ont mis en évidence une différence de comportement entre les différents types de vieillissement du PEHD80, notamment du point de vue de la rigidité

Il est intéressant d'étudier et comparer l'évolution des propriétés mécaniques du PEHD80 au cours du vieillissement, propriétés qui sont probablement les propriétés d'utilisation déterminantes.

Pour expliquer le comportement mécanique du PEHD80 au cours du temps (augmentation de la contrainte à la rupture et du module d'Young et la diminution de l'allongement) dans le cas du vieillissement artificiel, nous ferons appel aux modifications de la structure chimique.

Lorsque le PEHD80 est exposé en température à ambiante, on observe que la contrainte à la rupture et le module d'Young diminuent alors que l'allongement à la rupture augmente significativement sans que le matériau ne se fragilise.

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

III.2. Essai de résilience

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

Le but de cet essai est la détermination de la résistance au choc et La résilience.

II.2.1. Norme des éprouvettes

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

Le couteau a lui aussi des dimensions et une masse M également standardisées.

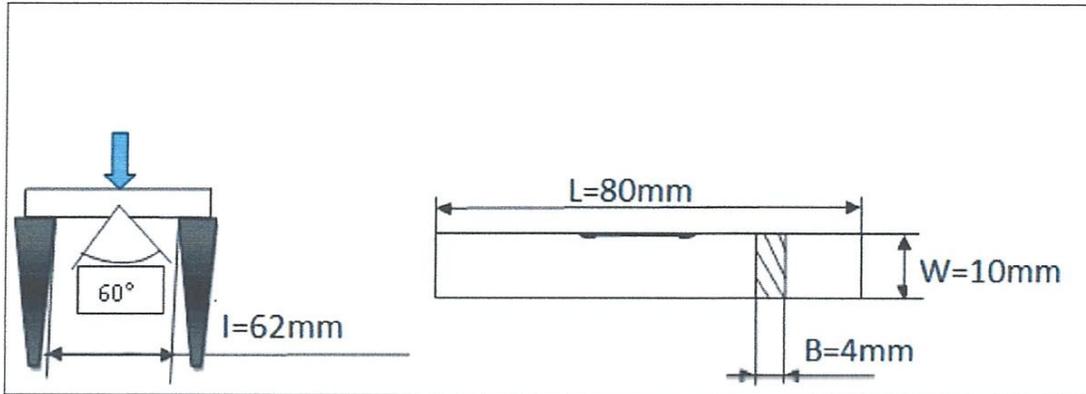


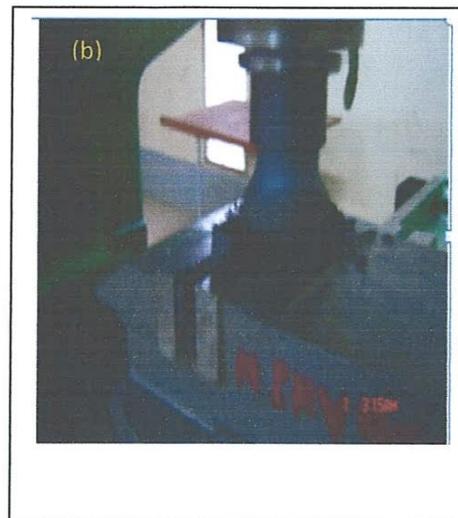
Figure II.13: éprouvettes standardisées ISO179-1.

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

La première étape consiste à réduire l'épaisseur de tube jusqu'à 4 mm, cette opération est réalisée sur une machine de fraisage Figure (II.14).



(a) Machine de fraisage vertical



(b) Opération de l'usinage.

Figure II.14: Préparation des éprouvettes de choc sur une machine de fraisage verticale type Almo Fv15.



Figure III.15: éprouvettes avant essais.

III.2.2. Position de l'éprouvette pendant l'essai

L'éprouvette repose sur un support et se trouve au point le plus bas sur la trajectoire du marteau Figure (III.16).



Figure III.16: Support de l'éprouvette.

III.3 Résultats et discussion

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

Nous signalons que toutes les mesures de résilience ont été effectuées sur des éprouvettes rectangulaires de longueur $L = 80$ mm, largeur $b = 10$ mm et d'épaisseur $e = 4$ 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

$$U = H_{\max} - H_{\min}$$

Résultats d'énergie (U)

Echantillons	Non traité énergie (U) J	Naturel énergie U(j)	Gel énergie U (j)	UV énergie U (J)
Echantillon n°1	22.25	22.25	22.75	21.5
Echantillon n°2	22.75	22.5	23.25	21.25
Echantillon n°3	22.75	22	23	22
La moyenne	22.58	22.25	23	21.58

Tableau III.4. Représente les valeurs d'énergie (U) obtenues pour le tube PEHD80

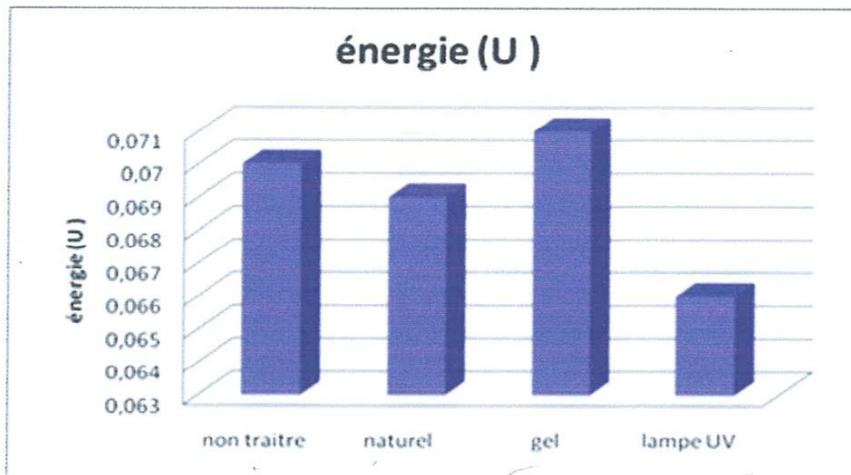


Figure. III.17: représente les valeurs d'énergie (U) obtenues pour le tube PEHD80

Résultats de résilience

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

Tableau III.5: représente les valeurs de résilience K obtenues pour le tube PEHD80

Echantillon	Echantillon non traité	Echantillon Naturel	Echantillon gel	Echantillon UV
résilience (K) (J/mm ²)	0.56	0.55	0.57	0.53

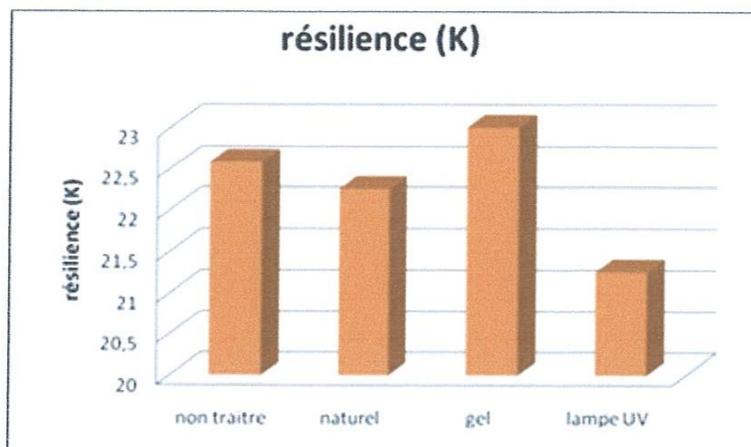


Figure III.18: représente les valeurs de résilience K obtenues pour le tube PEHD80

Afin de déterminer la variation de l'énergie et la résilience en fonction de la durée d'irradiation pour le polyéthylène PEHD80, nous avons tracé histogrammes à partir des résultats expérimentaux obtenus. Le vieillissement artificiel UV du PEHD 80 n'a montré aucune altération chimique du polymère.

L'allure générale des histogrammes représentant la résilience en fonction des différents modes de vieillissement montre une nette augmentation 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. La dégradation des caractéristiques mécaniques du polyéthylènePEHD80 après une exposition de l'ordre de 10 jours très insuffisante.

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

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.

Néanmoins de nombreux auteurs ont rapporté des dégradations après exposition des polyéthylènes sous rayonnements UV ($\lambda > 300$ nm) [45,46, 47].

Un rayon lumineux est porteur d'énergie, celle-ci dépendant de la longueur d'onde associée. Si elle est suffisamment élevée, elle peut être à l'origine de la dégradation du

polymère. Le rayonnement UV qui possède de faibles longueurs d'onde et donc une énergie élevée est particulièrement néfaste [48].

III.5 CONCLUSION

Ce travail nous a permis d'étudier les propriétés mécaniques des différents vieillissements du polymère PEHD80 que l'on rencontre fréquemment dans l'industrie. Nous avons pu déterminer les différents paramètres qui permettent d'évaluer l'efficacité d'un matériau et sa résistance aux chocs, à la chaleur. Ces paramètres sont : l'allongement à la rupture, la contrainte à la rupture, le module d'Young, l'énergie libérée à la rupture etc.

CONCLUSION GENERALE

Les effets de la dégradation des matériaux polymères sont reliés à la notion de durée de vie, c'est-à-dire au temps nécessaire pour qu'une propriété atteigne un seuil en dessus duquel le matériau devient inutilisable. Le suivi du vieillissement des matériaux polymères présente donc un enjeu important.

L'objectif de ce travail était de contribuer à une meilleure compréhension des mécanismes de vieillissement d'un PEHD80 correspond à la dernière génération des résines PE destiné au transport du gaz à pression élevée. Pour cela, nous avons étudié le comportement du PEHD80 à l'état non dégradé et dégradé par exposition sous irradiation UV naturel (conditions climatiques) et artificiel (accélérée) sous lampe UV et à basse température (gel).

Les échantillons ont été soumis à une analyse adaptée à cet objectif la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) dont le but de caractériser les modifications physico chimiques subies par le PEHD80.

Des résultats de traction et de chocs ont été obtenus suite différents types de vieillissement p du PEHD80, une augmentation du taux de cristallinité calculé à partir du thermmogramme DSC des deux échantillons dégradés par rapport à l'échantillon de référence (non dégradé).

L'évolution dans le cas du vieillissement accéléré révèle une dégradation plus importante due à la dépendance du vieillissement aux conditions d'expositions.

Les résultats obtenus ont montré la très grande sensibilité du vieillissement capable dès les premières heures de mettre en évidence des modifications de propriété du PEHD80

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

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

Les tests de traction uniaxiale ont permis de mettre en évidence une diminution de l'allongement à la rupture au cours d'exposition aux UV.

Les tests de vieillissement en condition de gel réalisés, mettent en évidence une augmentation de la résistance mécanique. En présence d'air et de lumière, la photo-oxydation est le mécanisme de dégradation le plus important.

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] univf.univ.nantes .fr/odontologie/enseignement/Chap3/site/ntme/com:pdf.
- [2] :A.BLAGA, CBD-157-F. Propriétés et comportement des matières plastiques (1975).
- [3] F. Ashby et D.RH. Jones., Matériaux 2, Microstructure et mise en œuvre, Dunod, Paris 1991.
- [4] Connaissances matériaux Matières plastiques synthétiques et naturelles.
- [5] B. MONASSE, S. QUEYROU, O. LHOST., Simulation par dynamique la déformation élastique et plastique moléculaire de polyéthylène semi-cristallins CFM.
- [6] J. P. Courpied Delhoume, J. L. Kerboull, M. Kerboull., Comparison of polyethylene wear in machined versus molded polyethylene in total hip prosthesis, Rev Chir Orthop vol 86 10-14, 2000.
- [7] M Colombié. Pratique des matériaux industriels, propriétés, choix, utilisation, Volume 5, DUNOD, Paris, juillet 2000
- [8] G. VIGIER, J. TATIBOUET, A. BENATMANE, R. VASSOILLE., Amorphous phase
- [9] transition vitreuse <http://www.cybel.fr/glossaire/transvitreus.htm>
- [10] Propriétés, synthèses, polymérisation, utilisation. Des cours de chimie, Site internet : www.chimie-sup.fr
- [11] SAPE POLYTEK © - Route de Saucats - Z.A. Jarry - 33610 CESTAS. <http://www.polytek.fr/>
- [12] E. Showaib, A., Moet, Mechanistic analysis of fatigue crack initiation in medium-density polyethylene, Journal of Materials Science; 28, 3617-3625, 1993.
- [13] J. Bost., Matières plastiques II, Technologie-plasturgie, Technique et documentation, Paris, 1982.
- [14] STRLIK L.C.E., Physical ageing in amorphous polymers and other materials, Elsevier, Amsterdam, 1978.
- [15] Clermont Ferrand. Méthodes d'essai de la durabilité des matériaux polymères pour la construction automobile, Journée d'études du CNFP, 18 mars 2004.
- [16] FREURE C., CHEN G., HORTON J.H., Examination of solvent interactions at the surface of poly(ethylene) terephthalate films using atomic force microscopy and infrared spectroscopy, Surface Science, 437,1999, pp. 231-238.
- [17] LAMBERT S., DUQUENNOI C., TCHARKHTCHI A., Utilisation des géomembranes en altitude:1,1999. pp. 285-292.
- [18] THOMAS R.W., KOERNER R.M., Advances in HPDE Barrier walls, Geotextiles and geomembranes, 14, 1996, pp. 393-40
- [19] b.bossu ;P.Dubots et M .lecordter. Contribution au problème de la corrosion et du vieillissement des plastiques
- [20] A.DAHOUN, C.G'SELL, A.MOULINARI et G.CANOVA, plastics behavior and deformation texture of poly(ether Ketene) under uniaxial tension and simple shear, Edition ASME New York (1993).
- [21] ACHWAL W. B., Use of UV absorbers for minimizing photo degradation of disperse dyes as well as polyester fiber, Colourage, 1994, June, pp. 21-22.
- [22] Tang, L., Sallet, D., Lemaire, J., Macromolécules, 1981, 15, 1437.
- [23] carma. Le vieillissement des polymères. Laboratoire d'essais et d'évaluation en environnement, Centre d'animation régional en matériaux avancés, Décembre 2003
- [24] Fatima HASSOUNA. Etude des mécanismes de phototransformation de polymères hydrosolubles en milieu aqueux. THESE Présentée pour obtenir le grade de DOCTEUR
- D'UNIVERSITE (Spécialité : Chimie-physique. Numéro d'ordre : D. U. 1702. Soutenue publiquement le 1er Décembre 2006, devant la commission d'examen
- [25] Christi J. Sychterz, MS, Anthony M. Young, MS, Karl Orishimo, MS, and Charles A. Engh, MD. The Relationship Between Shelf Life and In Vivo Wear for Polyethylene Acetabular Liners. The Journal of Arthroplasty Vol. 20 No. 2 2005

- [26] R. Kerry Rowe, Henri P. Sangam. Durability of HDPE geomembranes. *Geotextiles and Geomembranes* 20 (2002) 77–95
- [27] 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
- [28] 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
- [29] UR P. LANGBOUR 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
- [30] A. BESSI, A. MEGHEZZI. ETUDE « MELANGES A BASE DE POLYSTYRENE (PS) – POLYETHYLENE (PE) ». *Courrier du Savoir – N°06*, Juin 2005, pp.151-154
- [31] Dominique Appert., longévité des polymères, 9 octobre 2007, p.3.
- [32] D. THENON., J. DEVALLOIR, Ter instrumentation d'un choc Charpy, Ecole des Mines de Douai, pp., 5, 2002 [33] l'IFTH. Etude du vieillissement des produits textiles de type sangles, élingues et cordes toronnées., Rapport, pp.64, 2004
- [34] Frédérique Salpin, Laine et Colorants : fixation, quantification et vieillissement. Etude par spectrométrie Raman, THESE DE DOCTORAT, Soutenue le 14 mars 200
- [35] DSC Master pdf <http://www.psle.ws/french/lg.htm>
- [36] <http://www.psle.ws/french/crystal.htm>.
- [37] Laurent Cormier. EFFETS DU FROID, DE L'HUMIDITÉ ET DES CYCLES DE GEL ET DÉGEL SUR LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES COMPOSITES VERRE/ÉPOXY UTILISÉS POUR LA FABRICATION DE PALES D'ÉOLIENNES. thèses 2009 p140 :141
- [38] Jonathan TIREAU. Propriétés à long terme des gaines de polyéthylène haute densité utilisées pour les ponts à haubans
- [39] Etude du vieillissement des produits textiles de type sangles, élingues et cordes toronnées. Rapport de l'IFTH, pp, 64, 2004.
- [40] Yang, R., et al., Effects of inorganic fillers on the natural photo-oxidation of high-density polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*. 2: B. 333-340, 2005.
- [41] J. Verdu, Vieillissement chimique, techniques de l'ingénieur [A3151], (1990)
- [42] J. Verdu, Vieillissement chimique des plastiques : aspects généraux, techniques de l'ingénieur [AM3151] (2002).
- [43] 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.
- [44] B. Fayolle. Fragilisation des polymères induite par dégradation, aspect cinétiques. Habilitation à Diriger des Recherches, 2009.
- [45] 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.
- [46] J.R. MacCallum., Kinetics and Mechanisms of Photo-Oxidation Processes. Elsevier Applied Science Publishers Ltd, *Developments in Polymer Degradation*, B, 191–205, 1985.
- [47] 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.
- [48] REINERT G., FUSO F., Stabilization of textile fibers against ageing, *Review of Progress in Coloration*, 27, B, 32-41, 1997