

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

M/6/2013/282

782



Université 8 Mai 1945 Guelma
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire de Projet de Fin d'Etudes
2^{ème} Année Master

**ETUDE DE LA PHOTODEGRADATION DU
POLYETHYLENE HAUTE DENSITE PEHD80**

Filière : Génie des Procédés
Spécialité: Matériaux et Traitements de surface

Présenté par :
KIRATI Ouarda

Sous la direction de :
Dr.NEMAMCHA A/Rafik.



Juin 2013

Dédicace



29/35

A ma mère,

A mon mari Ahmed,

A mes enfants, Selsabil et A/rahmane.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein de Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux Université 8 Mai 1945 Guelma sous la direction du Dr. NEMAMCHA Abderrafik. Je voudrais le remercier pour le temps qu'il m'a accordé et la patience qu'il m'a montrée tout au long de la réalisation de ce travail.

Je tiens à remercier monsieur Med Hocine BENHAMZA de m'avoir accueillie au sein du laboratoire.

Je tiens également à remercier sincèrement mademoiselle Soraya NIGRI, Mme BELBAH Hayette et Mme Saida SFRIDI pour leurs aides et leurs conseils précieux.

Un remerciement tout particulier à Mme Rehailia Hassiba.

Je remercie également le personnel de laboratoires pédagogiques de Génie des Procédés (Zohra et Tahar).

Je manifeste aussi toute ma reconnaissance à mon entourage, aussi bien à ma famille qu'à mes amis, pour leur soutien, leur jovialité et les bons moments passés.

SOMMAIRE

Dédicace	I
REMERCIEMENTS	II
LISTES DES FIGURES	III
LISTE DES TABLEAUX	IV
LISTE DES ABREVIATIONS	V
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1 : GENERALITES SUR LES POLYMERES	3
LES POLYMERES	3
I.1. Introduction	3
I.2. Définition d'un polymère	3
I.3. Classification des polymères	4
I.3.1 : Selon l'origine	4
I.3.2 : Selon l'usage	4
I.4. Fabrication des polymères	4
I.5. Formation des polymères par synthèse	4
I.5.1. Unités fondamentales	4
I.5.2. Réactions de polymérisation	5
I.5.2.1. Types de réactions	5
I.5.2.2. Aspect cinétique	5
I.5.2.3. Techniques de polymérisation	6
I.5.2.4. Aspect thermodynamique	7
I.5.2.5. Degré de polymérisation	7
II. Structure des polymères à l'échelle macromoléculaire	8
II.1. Polymères linéaires	8
II.2. Polymères ramifiés	9
II.3. Polymères réticulés	9
III. Tacticité et la stéréorégularité	10
IV. Structure Des Polymères A L'échelle Macroscopiques	11
IV.1. Propriétés thermiques	12
IV.2. Propriétés mécaniques	13
V. Présentation des polymères	14
V.1. Thermoplastiques (TP)	14
V.1.1. Propriétés principales	14
V.1.2. Les familles des thermoplastiques	14
V.2. Les thermodurcissables	15
V.2.1. Propriétés principales	15
V.2.2. Les familles de thermodurcissables	15
V.3. Elastomères	15
V.3.1. Propriétés principales	16
V.3.2. Les familles d'élastomères	16
VI. Propriétés des matières plastiques	16
VI.1. Propriétés physiques	16
VI.2. Propriétés mécaniques	16
VI.3. Propriétés chimiques	17
VI.4. Propriétés électriques	17
VI.5. Propriétés thermiques	18
VI.6. Vieillessement	18
VII. Modification des propriétés des polymères:	18

VII.1. Additifs et adjuvants	19
VII.2. Additifs utilisés	19
VIII. Transformation des polymères	20
II. GENERALITES SUR LE POLYETHYLENE (PE)	22
II.1. Introduction	22
II. Synthèse du PE	22
II.1. Les différents procédés d'obtention industrielle	23
II.1.1. Le procédé haute pression	23
II.1.2. Le procédé basse pression	23
II.2. Taux de cristallinité du PEHD	25
II.3. Description multi-échelles de la structure du polyéthylène(PE)	26
II.3.1. Structure moléculaire	26
II.3.2. Structure conformationnelle	26
II.3.3. Structure des états amorphe et cristallin	27
II.3.3.1. Structure cristallographique	27
II.3.3.2. Structure microscopique (structure lamellaire)	28
II.3.3.3. Arrangement des cristaux et de la phase amorphe	28
CHAPITRE 2 : VIEILLISSEMENT DES POLYMERES	30
II.1. Vieillessement physique	30
II.2. Vieillessement chimique	30
II.3. Vieillessement photochimique des polymères	31
II.3.1. Introduction	31
II.3.2. Mécanismes de la photo oxydation d'un polymère	31
II.3.2.1. Amorçage par photolyse des hydro-péroxydes	32
II.3.2.2. Amorçage par photolyse des groupes carbonyles	33
II.3.3. Méthode de caractérisation de la dégradation photochimique	35
II.3.4. Stabilisation du PEHD contre le vieillissement	36
II.4. TESTS DE VIEILLISSEMENT	37
II.4.1. Vieillessement naturel	37
II.4.2. Vieillessement artificiel	37
II.4.3. Sources de lumière artificielle	37
CHAPITRE 3 : MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	38
III.1. Introduction	38
III.2. Matériau pour l'étude	38
III.3. Techniques de caractérisation	40
III.3.1. Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (FTIR).	40
III.3.1.1. Principe d'analyse	40
III.3.1.2. Appareillage de mesure	41
III.3.2. Analyse Enthalpique Différentielle (DSC)	42
III.3.2.1. Principe	42
III.3.2.2. Application de la DSC	43
III.3.2.3. Appareillage de mesure	44
III.3.2.4 : Détermination du taux de cristallinité massique χ_m	45
III.4. Essais de vieillissement	45
III.4.1. Introduction	45
III.5. RESULTATS ET DISCUSSION	46
III.5.1. Caractérisation des échantillons par IR	46
III.5.1.1. Spectre du PEHD80 à l'état pur	47
III.5.1.2. Identification du PEHD80 non vieilli	48

III.5.1.3. Interprétation du spectre IR du PEHD80 photodégradé sous UVsolaire	49
III.5.1.4. Interprétation du spectre IR du PEHD80 vieilli sous UVartificiel	50
III.5.2 . Caractérisation des échantillons par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	52
III.5.2.1 . Interprétation des thermogrammes de DSC	52
CONCLUSION GENERALE	56
RESUME	57
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	58

Liste des Tableaux

Tableau .I.1 : Les procédés de transformations des polymères thermoplastiques

Tableau .I. 2 : propriétés caractéristiques du PEHD et PEBD

Tableau .I. 3 : Les principaux domaines d'applications du PE (PEBD et PEHD)

Tableau .III.1 : Quelques grandeurs caractéristiques du PEHD80

Tableau.III.2 : Nombre d'ondes des principales espèces chimiques apparaissant au cours de la dégradation oxydative

Tableau.III.3 : Les conditions et les périodes d'exposition

Tableau. III .4 : Principales vibrations du PEHD pur

Tableau.III.5 : Résultats expérimentaux obtenus par le thermogramme DSC des trois échantillons

Listes des Figures

Figure .I.1 : Voies, types et procédés de polymérisation

Figure. I.2 : polymères linéaires (a : homopolymère, b : copolymère statistique, c : copolymère alterné, d : copolymère séquencé)

Figure .I.3: Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b)

Figure .I.4 : polymère réticulé avec ponts disulfure reliant deux chaînes

Figure .I.5 : Stéréorégularités des polymères

Figure. I.6 : structures intermoléculaire des polymères

(a)structure amorphe (b) structure semi cristalline

Figure .I.7 : chaleur en fonction de la température pour un polymère cristallin et un polymère amorphe.

Figure .I.8 : Répartition des thermoplastiques dans le monde

Figure. I. 9 : Schéma d'une chaîne ramifiée de PEBD

Figure .I.10 : Schéma d'une chaîne linéaire de PEHD

Figure .I.11 : Conformations globales de la chaîne macromoléculaire du polyéthylène; a) Pelote statistique; b) Zigzag plan.

Figure .I.12 : Maille cristalline du polyéthylène.

Figure .I.13 : Schéma de l'organisation des lamelles cristallines formées par le repliement de chaînes macromoléculaire

Figure .I.14 : Croissance radiale sous forme des sphérolites.

Figure .I.15 : Représentation schématique d'un sphérolite et des lamelles le constituant.

Figure .I.16 : Schématique d'un cristal de polyéthylène (PE)

Figure. II.1 : Mécanismes de photo-oxydation des polymères [9]

Figure. II.2 : Photolyse des hydro peroxydes .

Figure. II.3: photolyse des cétones selon Norrish (I) et (II)

Figure. II.4 : Processus de coupure de chaîne macromoléculaires

Figure. II.5 : Représentation schématique des processus de réticulation dans un polymère linéaire et tridimensionnel

Figure. II.6 : Structure du noir de carbone d'après Allen

Figure.III.1 : Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR .

Figure.III.2 : spectromètre IR à transformée de Fourier

Figure.III.3 : Principe de fonctionnement de DSC

Figure. III. 4 : Spectre infra rouge d'un échantillon de PEHD pur

Figure.III.5 : Spectre IR du PEHD non vieilli

Figure.III.6 : Spectre IR du PEHD photo dégradé sous UV solaire, t=30jours

Figure.III.7 : Spectre IR du PEHD photo-dégradé sous UV, $\lambda=365\text{nm}$,

t=20heures

Figure.III.8 : Thermogramme DSC

Figure .III.9 : Thermogramme DSC du PEHD photo-dégradé sous UV, $\lambda= 365\text{nm}$, du PEHD non irradié.

Figure.III.10 : Thermogramme DSC du PEHD photo dégradé sous UV solaire, t=30j

LISTE DES ABREVIATIONS

PE	Polyéthylène
N	Degré de polymérisation
I_p	Indice de polymérisation
Ed	Energie de dissociation
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
PVC	Polychlorure de vinyle
PS	Polystyrène
PP	Polypropène
PEHD	Polyéthylène haute densité
PEBD	Polyéthylène basse densité
TP	Thermoplastique
TD	Thermodurcissable
IRTF	Infrarouge à transformée de Fourier
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
T_g	Température de transition vitreuse
T_f	Température de fusion
T_c	Température de cristallisation
PTFE	Polytetrafluoroéthylène
PCTFE	Polychlorotrifluoroéthylène
PVDF	fluorure de polyvinylidène
T_F onset et T_F offset	Bornes de température limitant l'aire du pic

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

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

Trois grandes familles de polymères peuvent être distinguées : les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères. Les polyéthylènes, toutes densités confondues (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 photochimique du PEHD80 utilisé dans le transport de gaz qui pourrait s'altérer sous l'action de la lumière solaire par photo-oxydation.

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

Introduction générale

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 photochimique 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 spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et calorimétrie différentielle à balayage ou Differential Scan 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 1

GENERALITES SUR LES POLYMERES

Généralités sur les polymères

CHAPITRE 1

GENERALITES SUR LES POLYMERES

LES POLYMERES

I.1. Introduction

L'invention de la première matière plastique a plus d'un siècle. C'est en 1869 que J.W.HYATI a inventé la première matière plastique « artificielle » le "Celluloid" (nitrate de cellulose), issue de produits végétaux.

Les matières plastiques (polymères) prennent un fantastique essor au 20ème siècle grâce aux énormes progrès de la science de la chimie macromoléculaire et l'apparition de nouvelles méthodes de synthèse grâce au développement de catalyseurs (ZIEGLER ET NATTA, prix Nobel 1953).

Les matériaux de synthèse sont au cœur des technologies modernes; utilisés dans les hautes techniques, on les retrouve aussi bien dans notre environnement quotidien ; grâce à la diversité de leur moyens de transformation ainsi que leur coût relativement modique.

I.2. Définition d'un polymère

Un polymère est une **macromolécule** de masse molaire très élevée ($> 25\ 000\ \text{g.mol}^{-1}$ jusqu'à $106\ \text{g.mol}^{-1}$); elle est engendrée par la répétition d'une unité structurale appelée **monomère**.

Exemple: l'éthylène $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ conduit au polyéthylène $-\text{[CH}_2-\text{CH}_2\text{]}_n-$.

Le nombre n de motifs est appelé **degré de polymérisation**. Il s'agit d'une valeur moyenne sur un échantillon donné.

La masse molaire est alors $M_n = n M_0$ où M_0 est la masse molaire du monomère.

Les propriétés physiques et mécaniques d'un polymère dépendent de la valeur de n ; les valeurs faibles sont caractéristiques des oligomères ou télomères.

Quant les motifs associés sont identiques on parle d'**homopolymères**, si non, ce sont des **copolymères**. Les plus fréquemment sont bi polymères ou ter polymères.

Généralités sur les polymères

I.3. Classification des polymères

Il existe plusieurs types de classification des polymères, cependant les plus courantes sont celles qui font appel à leurs origines ou l'usage que l'on en fait:

I.3.1 : Selon l'origine:

- **polymères naturels:** Ils sont issus des produits végétaux, animaux et minéraux tels que les bois, fibres végétales, protéines fibreuses (cheveux, laine, soie, coton ...) et caoutchouc naturel.
- **polymères artificiels:** polymères naturels ayant subi une ou plusieurs modifications chimiques à fin de transformer certaines de leurs propriétés tels que : l'acétate de cellulose et galalithe (bijoux et boutons)
- **polymères de synthèses :** Ils sont obtenus par synthèse chimiques tels que : polyester ; polychlorure de vinyle, polyéthylène, téflon et silicone....

I.3.2 : Selon l'usage

- **polymères de commodité :** polymères d'usage courant et de grande production à l'échelle mondiale (PVC, PE, PP.....)
- **polymères techniques :** Ils ont des propriétés mécaniques élevées tels que les polyamides et les polycarbonates polymères de haute performance (usage restreint en médecine, pharmaceutique...)

I.4. Fabrication des polymères

La grande majorité des polymères est actuellement élaborée à partir du pétrole (la pétrochimie). La distillation du pétrole suivi du vapocraquage (distillation à la vapeur) permet d'obtenir des molécules chimiques indispensables à la fabrication des polymères, les monomères : éthylène, propylène, butadiène,...

I.5. Formation des polymères par synthèse :

I.5.1. Unités fondamentales

a) **Polymère :** Un polymère est une macromolécule, organique ou inorganique, constituée de l'enchaînement répété d'un même motif, le monomère.

b) **Monomère :** unité chimique de base ou molécule des matières plastiques.

Généralités sur les polymères

Exemple : Polymère : polyéthylène (PE), Monomère : C₂H₄ (éthylène)



I.5.2. Réactions de polymérisation

Sous l'action de la pression, de la chaleur et d'un catalyseur, les molécules, ou monomères, se regroupent entre elles pour former de longues chaînes appelées **polymères**, ou macromolécules. Suivant des types et des procédés de polymérisation (Figure .1) Une macromolécule peut contenir plusieurs centaines à plusieurs millions de monomères.

I.5.2.1. Types de réactions

Selon le comportement cinétique et le mécanisme de la réaction de synthèse des polymères, il existe deux grands types de réactions chimiques.

- les réactions de polymérisations d'addition (polyadditions) :

Ce sont des réactions de polymérisations en chaîne au cours desquels des molécules simples, les **monomères**, s'additionnent successivement sans élimination de résidus pour donner un composé à masse molaire élevée.

Le mécanisme de la polymérisation en chaîne comporte 3 étapes (en général) (**amorçage - propagation - terminaison**).

Ce type de réactions est utilisé pour la polymérisation des monomères éthyléniques (vinyliques, acryliques,...) [8].

- les réactions de polymérisations de condensation (polycondensations) :

C'est une réaction de substitution entre deux molécules avec élimination d'un résidu

(H₂O, HCL,...) à chaque étape de la croissance du polymère. Cette dernière se répète un grand nombre de fois pour donner un composé à masse molaire élevée. Les réactions de polycondensations interviennent dans la synthèse des polyesters, des polyamides et des phénoplastes.

Généralités sur les polymères

I.5.2.2. Aspect cinétique

Suivant le mécanisme mis en jeu qui est forcément en chaîne: il faut donc une étape d'initiation pour créer les centres actifs de propagation (croissance).

Quatre grands types d'initiation peuvent être considérés :

- par peroxydes : mécanisme **radicalaire**
- par cation H^+ : mécanisme **cationique**
- par un anion Y^- : mécanisme **anionique**.
- par un catalyseur spécifique (complexe de métaux de transition): **mécanisme par coordination**.

Une vitesse de réaction élevée nécessite une température élevée. La cinétique est favorisée par une pression élevée [8].

I.5.2.3. Techniques de polymérisation

Il existe quatre types de techniques de polymérisations utilisés dans l'industrie, dont chaque technique présente des avantages et des inconvénients :

- Polymérisation en masse.
- Polymérisation en solution.
- Polymérisation en suspension.
- Polymérisation en émulsion.

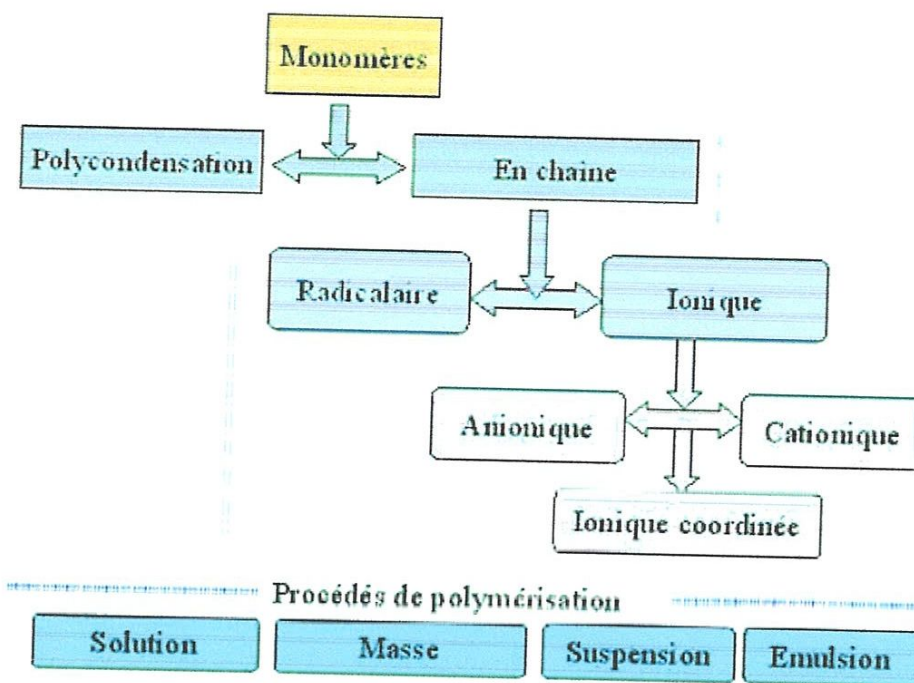


Figure I.1 : Procédés de polymérisation [9].

I.5.2.4. Aspect thermodynamique

La réaction de passage de n monomères au polymère correspond à la rupture de n liaisons C=C et à la formation de $2n$ liaisons C-C. Elle est exothermique car

$$\Delta H^\circ(n) = 2n EC-C - n EC=C = n (2 EC-C - EC=C) < 0. \quad (I.1)$$

Elle est donc favorisée par une basse température.

Le monomère est souvent gazeux au contraire du polymère; il y a donc diminution du nombre d'espèces gazeuses et la réaction est favorisée par une pression élevée [8].

I.5.2.5. Degré de polymérisation

Les réactions de polymérisations conduisent à la formation de macromolécules qui n'ont pas la même masse moléculaire. En effet, la polymérisation peut être stoppée de manière aléatoire. Les propriétés des polymères dépendent de la masse moléculaire et du degré de polymérisation qui est défini comme le nombre moyen de monomères présents dans les macromolécules.

Généralités sur les polymères

La masse moléculaire moyenne en nombre est donnée par :

$$\bar{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \quad (I.2)$$

où n_i est la fraction molaire de macromolécules ayant une masse moléculaire M_i .

La masse moléculaire moyenne en poids :

$$\bar{M}_p = \sum p_i M_i = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} \quad (I.3)$$

où p_i est la fraction pondérale de macromolécules ayant une masse moléculaire M_i .

Indice de poly moléularité : I_p

Définis par le rapport M_p / M_n donne une idée de la polydispersité du polymère. Ce rapport est égal à 1 si toutes les macromolécules ont la même masse c'est-à-dire si elles comportent toutes le même nombre d'unités fondamentales.

II. Structure des polymères à l'échelle macromoléculaire

Dans certains cas, les méthodes industrielles de synthèse (polymérisation par radicaux libres) ne conduisent pas à des macromolécules rigoureusement linéaires. On observe la formation de ramification courtes (généralement de 1 à 6 carbone) et longues (de l'ordre de la longueur de la chaîne principale). Ces dernières peuvent jouer un rôle très important au niveau des propriétés surtout rhéologiques.

Les polymères peuvent présenter des architectures extrêmement variables. Ils peuvent être linéaires, ramifiés ou réticulés (tridimensionnelles).

Généralités sur les polymères

II.1. Polymères linéaires

Les polymères linéaires sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes (**Figure I.2 : a, b et c**). Ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du polymère. Ces dernières sont des liaisons ou ponts hydrogène ou des liaisons de Van der Waals. Lorsque ces liaisons existent, le matériau devient rigide et présente un comportement de solide.

Si la température s'élève, l'agitation moléculaire qui en résulte va rompre progressivement ces liaisons secondaires. Le matériau va pouvoir s'écouler sous son propre poids : il présente alors le comportement d'un liquide visqueux.

La température à laquelle se produit cette évolution s'appelle la **température de transition vitreuse**.

La transition vitreuse correspond à l'apparition de mouvements de longs segments de chaîne et marque le passage de l'état vitreux à l'état caoutchouteux. La (**Figure I.2**) donne différents exemples de polymères linéaire (homopolymère et copolymère à différente répartition de monoméries) [8].

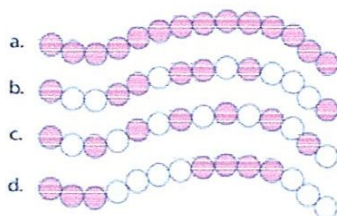


Figure I.2 : Polymères linéaires

(*a : homopolymère, b : copolymère statistique, c : copolymère alterné, d : copolymère séquencé*)[8].

Les propriétés mécaniques des copolymères varient en fonction du type et de la disposition des monomères. Les rotations de la chaîne sont facilitées ou au contraire rendues plus difficiles en fonction de la nature, de la disposition et de l'encombrement de chacun des monomères.

Généralités sur les polymères

II.2.2 Polymères ramifiés

Des chaînes homopolymériques ou co-polymériques (**Figure I.3 : a et b**) peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation. Au dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront un comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaires.

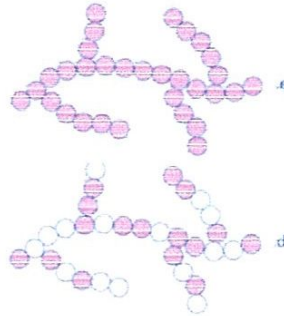


Figure I.3: Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b) [8]

II.2.3. Polymères réticulés

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une polycondensation ou d'une polyaddition, et qui conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel (**Figure I.4**).

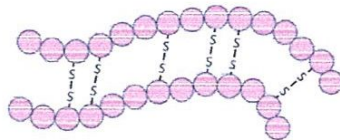


Figure I.4 : Polymère réticulé avec ponts disulfure reliant deux chaînes [8]

III .Tacticité et la stéréorégularité

Une polymérisation en chaîne linéaire peut se faire de manière stéréosélective ou non. La tacticité ne concerne que les molécules asymétriques.

Prenons le cas de l'éthylène et du PE (**Figure I.5**) sur lequel on a greffé un radical R à la place d'un atome d'hydrogène. R peut être (Cl, F, CH₃ ou C₆H₅). Rendant ainsi le monomère asymétrique ; deux types d'enchaînement réguliers peuvent être rencontrés :

Généralités sur les polymères

- les radicaux R sont tous du même côté du plan : on a un polymère *linéaire Isotactique*
- les radicaux R sont situés alternativement de part et d'autre du plan : le polymère est *linéaire syndiotactique*.

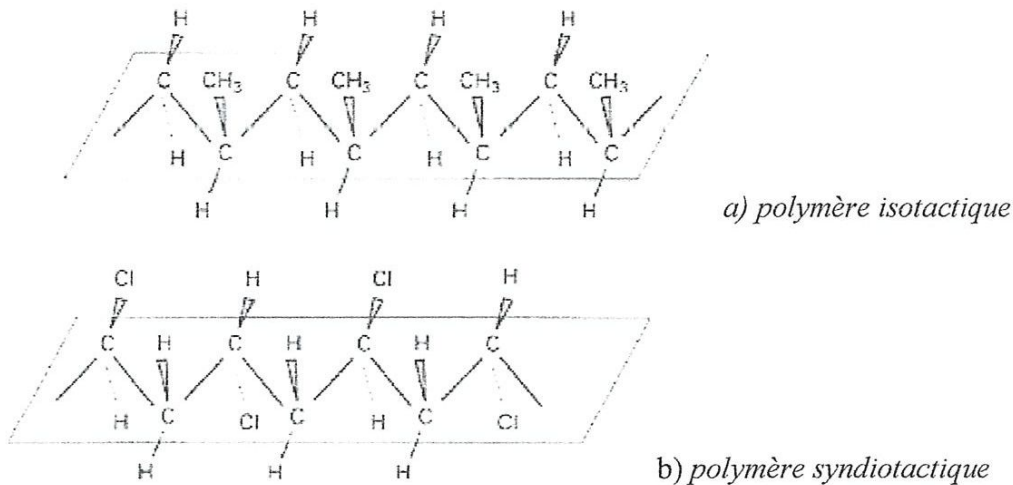


Figure I.5 : Stéréorégularités des polymères [26].

- Les radicaux R sont fixés au hasard, de façon aléatoire : le polymère est *Linéaire atactique*

Les polymères à forte prédominance isotactique ou syndiotactique sont dits stéréoréguliers, ils ont une tendance à se cristalliser.

Les polymères atactiques ont une structure trop irrégulière et donnent des matériaux amorphes.

La stéréorégularité des polymères synthétiques a des Conséquences sur les propriétés thermomécaniques des polymères [26].

IV. Structure des Polymères à l'échelle macroscopique

Le plus souvent, les polymères suivant leur comportement macroscopique sont amorphes, parfois ils peuvent être, au moins partiellement cristallisés.

Généralités sur les polymères

Leurs propriétés macroscopiques sont essentiellement dues à la structure et aux liaisons intermoléculaires.

Les polymères thermoplastiques sont essentiellement des polymères linéaires ou branchés donc peu réticulés et les liaisons intermoléculaires sont de type Van der Waals.

Lorsque le polymère est branché, les ramifications empêchent une trop grande approche des molécules et les liaisons intermoléculaires restent faibles. Cela se traduit par une structure totalement désordonnée, analogue à celle d'un verre. Cette structure est dite amorphe (ou vitreuse), le polymère est alors dur et cassant.

Par contre, pour les polymères parfaitement linéaires, les molécules peuvent, s'aligner, se rapprocher et établir des liaisons assez fortes, appelées liaisons pontales. Cette cohésion entre les chaînes entraîne l'existence de zones de structure ordonnée, analogue à celle d'un cristal. Ces zones sont appelées cristallites et leurs dimensions latérales sont de l'ordre du micromètre. Cette structure est dite semi-cristalline car l'organisation ne s'étend pas à tout le solide. Il existe des zones amorphes c'est-à-dire que le polymère se présente alors sous forme de zones cristallines dispersées dans la matrice amorphe [12].

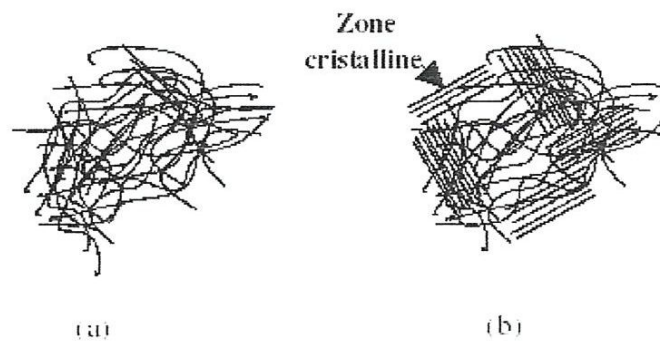


Figure I.6 : Structures intermoléculaires des polymères
(a) structure amorphe (b) structure semi cristalline

Les polymères peuvent être divisés en 3 classes:

- les thermoplastiques : ce sont des polymères semi-cristallins ou amorphes.
- les thermodurcissables : ce sont des polymères amorphes et ils sont formés d'un réseau tridimensionnel de macromolécules. Ils sont rigides compte tenu de leurs taux de réticulation élevés.

Généralités sur les polymères

– les élastomères : ce sont des polymères amorphes réticulés.

IV.1. Propriétés thermiques

Lorsqu'ils sont chauffés, les polymères amorphes passent de manière progressive de l'état solide à l'état fluide sans palier de changement d'état. La température au-delà de laquelle il est possible de réaliser les opérations de moulage est appelée **température de transition vitreuse T_g** .

Les polymères semi-cristallins se ramollissent et se transforment en liquide plus ou moins visqueux à la température T_g . Ils présentent un palier de changement d'état à une **température de fusion T_f** (seule la partie cristalline est concernée).

Un très lent refroidissement favorise la cristallinité. La plage de travail d'un polymère est le domaine de températures où les chaînes sont mobiles les unes par rapport aux autres et permettent le moulage.

Pour la plupart des polymères il existe une température T_g qui marque une frontière entre deux états fondamentaux :

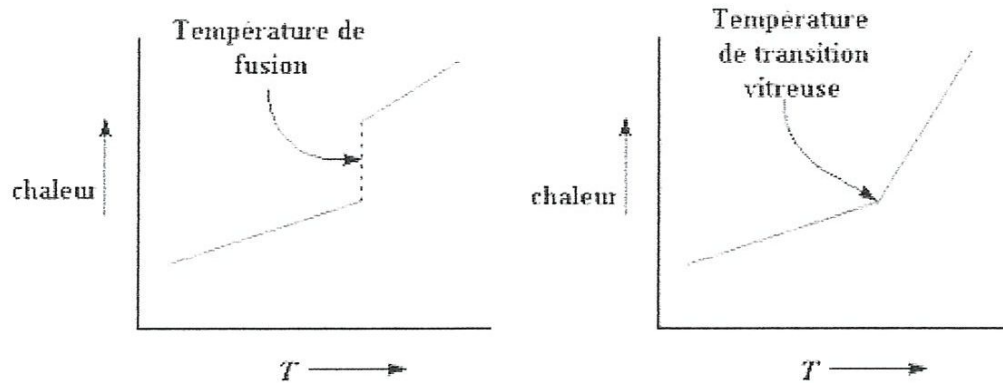
- **L'état vitreux : $T < T_g$** : le polymère est dans un état dur et fragile.
- **L'état caoutchoutique : $T_g < T < T_f$** : le polymère devient souple et capable de se déformer élastiquement et plastiquement sans rupture. En effet, les thermodurcissables et les élastomères sont des réseaux 3D plus ou moins réticulés et qui ne se fluidifient pas. Dans tous les cas, si l'on chauffe trop, on finit par détruire le polymère [26].

IV.2. Transition thermodynamique de premier et de second ordre :

Tout changement provoqué par la chaleur, que ce soit la fusion ou la solidification, l'ébullition ou la condensation, qui induit un changement de capacité calorifique, avec une chaleur latente impliquée, est appelé **une transition du premier ordre**.

Comme la transition vitreuse implique un changement de capacité calorifique, mais pas de chaleur latente, cette transition est appelée **transition du second ordre**. [29]

Généralités sur les polymères



Chaleur en fonction de la température pour un polymère cristallin sur la gauche et un polymère amorphe sur la droite

Figure I.7 : Chaleur en fonction de la température pour un polymère cristallin et un polymère amorphe [29].

V. Présentation des polymères

La classification des plastiques peut être fondée sur la distinction entre thermoplastique et thermodurcissable. A ces deux familles s'ajoute celle particulière des élastomères.

V.1. Thermoplastiques (TP)

Ils se ramollissent à la chaleur. Ils peuvent, en théorie, être refondus et remis en œuvre un grand nombre de fois (thermo plasticité). Par chauffage successifs, on peut en modifier l'état et la viscosité.

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

Ils sont moins fragiles, plus faciles à fabriquer et permettent des formes plus complexes que les thermodurcissables.

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

V.1.1. Propriétés principales

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

Généralités sur les polymères

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

V.1.2. Les familles des thermoplastiques

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

- Thermoplastiques techniques: les polyamides, les polycarbonates (lunetterie, vitrage), les polyesters (textile), les polyacétals résistent à la fatigue, à l'eau et aux solvants (lave linge, lave vaisselle).

- Thermoplastiques hautes performances: Les résines fluorées (PTFE, PCTFE, PVDF)

V.2. Thermodurcissables (TD)

Ils ne se ramollissent pas et ne se déforment pas à la chaleur. Une fois créés, il n'est plus possible de remodeler les formes par chauffage et l'élévation de température provoque plutôt leur dégradation que leur fusion. Exemples : Phénoliques, époxydes, polyesters ...

Au moment de la mise en œuvre, ils ramollissent dans un premier temps, puis durcissent de manière irréversible sous l'action prolongée de la chaleur.

V.2.1. Propriétés principales

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

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

V.2.2. Les familles de thermodurcissables

- Les phénoplastes (PF) noirs ou bruns (« bakélite »).
- Les époxydes (EP), les polyesters (UP)

Généralités sur les polymères

- Pour les hautes performances les polyamides PF (phénoplastes), et les silicones (SI)

V.3. Elastomères

Ces polymères se caractérisent par une très grande élasticité. Exemples : Silicones (SI), caoutchouc naturel, résine de polyuréthane(PUR)....

Ils sont obtenus par synthèse chimique et possèdent des propriétés comparables à celles du caoutchouc naturel. Ce sont des matériaux à mémoire de forme.

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

V.3.1. Propriétés principales

La propriété la plus remarquable est l'élasticité ou la capacité à s'allonger sans se rompre. (A% très élevé, jusqu'à 1000 %). A l'opposé le module d'élasticité longitudinal E reste très petit traduisant une faible rigidité.

V.3.2. Les familles d'élastomères

- Elastomères vulcanisés: La vulcanisation consiste à incorporer du soufre au caoutchouc et à lui faire subir un traitement thermique afin d'améliorer la résistance tout en maintenant l'élasticité. Ils peuvent être extrudés ou moulés.

- Elastomères thermoplastiques: Plus récents, ils ont les qualités des élastomères vulcanisés haut de gamme avec en plus la simplicité de mise en œuvre des thermoplastiques.

VI. Propriétés des matières plastiques

Les propriétés des matières plastiques vont varier d'une matière plastique à l'autre. Les principales propriétés sont:

VI.1. Propriétés physiques

Masse volumique (légèreté)

Les densités des plastiques sous forme compacte sont comprises entre 1 et 2.

Généralités sur les polymères

Sous forme expansée ou alvéolaire, on atteint des densités de 0,01 (mousses, polystyrène expansé).

Propriétés optiques :

Bon nombre de plastiques peuvent être transparents ou translucides. Certains ont une transparence supérieure à celle du verre

Ex : polyacrylate (transmission lumineuse supérieure à 90%), utilisation pour les vitrages.

Imperméabilité:

En général les plastiques offrent une bonne imperméabilité aux gaz et aux liquides.

VI.2. Propriétés mécaniques

Amortissement des chocs :

De ce point de vue, les mousses et les plastiques renforcés offrent de bonnes caractéristiques.

Glissement:

Certains plastiques ont des coefficients de frottement (faible résistance au glissement) qui concurrencent en ce domaine les meilleurs matériaux.

Élasticité:

La résistance élastique des plastiques se situe entre celles des bois et des caoutchoucs.

Résistance en traction et compression :

La résistance en compression est en général meilleure qu'en traction. L'allongement avant rupture peut être important, 50% en valeur moyenne.

Rigidité:

Importante pour les thermodurcissables, faible pour les élastomères et varie avec la température pour les thermoplastiques.

VI.3. Propriétés chimiques

Sensibilité aux agents extérieurs :

Les matières plastiques offrent en général une bonne résistance aux produits chimiques (acides, bases, solvants). L'eau peut les dégrader à la longue. Les plastiques sont insensibles aux bactéries, champignons et parasites.

Toxicité:

Généralités sur les polymères

Tous les plastiques n'ont pas le label alimentaire; il existe une législation assez contraignante à ce sujet. Certains plastiques peuvent provoquer chez des sujets sensibles certains troubles : allergies, inflammations, asthme, etc...

Humidité :

Certains plastiques absorbent naturellement de l'eau. D'une façon générale, le taux d'humidité fait varier les caractéristiques mécaniques et dimensionnelles des plastiques.

VI.4. Propriétés électriques

Isolation : faible conductivité, les plastiques sont de bons isolants électriques.

Électricité Statique :

Le frottement peut produire des accumulations de charges électriques. Les poussières qui se collent aux surfaces nuisent à l'esthétique.

VI.5. Propriétés thermiques

Dilatation :

Les plastiques sont très sensibles sur ce point à la chaleur; les coefficients de dilatation sont supérieurs de 5 à 10 fois à ceux des métaux.

Inflammabilité:

C'est le plus gros défaut reproché aux plastiques. Certains produits s'enflamment effectivement très vite et dégagent des fumées toxiques

Résistance thermique :

La chaleur fait perdre aux matières plastiques leurs caractéristiques mécaniques jusqu'à les décomposer; le froid leur fait perdre la souplesse.

Isolation thermique :

Ce sont des mousses de matières plastiques qui possèdent les plus bas coefficients de transmission de chaleur

VI.6. Vieillessement

Entretien :

Il n'est le plus souvent pas nécessaire. Il n'y a pas d'entretien des surfaces contrairement aux métaux qui s'oxydent rapidement. Les polymères résistent à la

Généralités sur les polymères

corrosion. De plus, comme les produits peuvent être teintés dans la masse, les couleurs tiennent bien mécaniquement.

Dégradation :

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 : fissuration, fragilisation, gonflement, décomposition...

VII. Modification des propriétés des polymères:

Pour modifier les propriétés des polymères on joue sur :

- le degré de cristallinité (χ %).
- la réticulation (vulcanisation (atomes de soufre)).
- copolymérisation et mélanges : formation d'alliages.
- utilisation d'additifs :
 - colorants : pour changer la couleur du matériau (ex : noir de carbone)
 - stabilisants : pour retarder la dégradation .
 - plastifiants : pour améliorer la souplesse (ex : PVC).

VII.1. Additifs et adjuvants

Le plus souvent, les polymères ne sont pas utilisés tels quels. On leur incorpore donc des additifs ou adjuvants qui vont faciliter leur mise en œuvre (par exemple faciliter le démoulage) ou améliorer certaines propriétés (par exemple donner plus de souplesse ou résister mieux au vieillissement).

En fonction de l'usage ultérieur de la matière considérée, les adjuvants employés doivent répondre à certaines exigences :

- non toxicité, pour un usage alimentaire (il existe une réglementation).
- tenue à long terme.
- compatibilité avec les autres adjuvants utilisés [28].

Matière plastique = résines de base + adjuvants + additifs

Généralités sur les polymères

VII.2. Additifs utilisés

Les colorants : la plupart des objets ou pièces de plastique sont colorées. Le plus souvent les colorants sont ajoutés par le producteur dans la masse.

Les plastifiants : donnent plus de souplesse au matériau.

Les antichocs : améliorent la résistance aux chocs.

Les charges : toutes sortes de charges sous forme de poudres ou de particules peuvent être incorporées à la matière. Elles ont pour objet de diminuer le coût de revient ou d'améliorer certaines caractéristiques comme la résistance au frottement, la dureté, etc. On utilise de la farine de bois, de la craie, du graphite, des microbilles de verre, du mica...

Les fibres de verre, de carbone, sont utilisées pour augmenter la résistance (circuits imprimés en électronique).

Les antioxydants et les stabilisants sont destinés à s'opposer au vieillissement.

Les antistatiques permettent de limiter l'accumulation de charges électrostatiques à surface des plastiques; on évite ainsi des phénomènes comme la fixation des poussières ou la production d'étincelles.

Les ignifugeants diminuent l'inflammabilité.

VIII. Transformation des polymères

Les opérations de transformation des matières de plastiques sont possibles au-delà de la température de transition vitreuse là où les polymères sont malléable. Une fois synthétisés, Les thermoplastiques(TP) se présentent sous forme de poudres ou granulés, prêts à être transformés en demi-produits ou en produits finis. Il existe également de nombreux procédés de transformation (**Tableau I.1**) adaptés à la nature du polymère à mettre en œuvre et à la forme finale souhaitée :

Tableau I.1 : Les procédés de transformations des polymères thermoplastiques [28].

<i>Extrusion</i>	Cette méthode permet de fabriquer des produits en continu. profilés, tubes, films, feuilles, sacs, plaques, ...
------------------	--

Généralités sur les polymères

<i>Injection</i>	Ce procédé permet de donner aux matières plastiques une fois ramollies la forme - simple ou complexe - du moule dans lequel elles ont été injectées. palettes, coques de télévisions, boîtes, pots, tableaux de bord, ...
<i>Extrusion-Soufflage</i>	Les matières plastiques extrudées cette fois en discontinu (préformes) sont ensuite soufflées dans un moule pour en prendre la forme. bouteilles, flacons, bidons, réservoirs, conteneurs, ...
<i>Compression</i>	Cette méthode sert à mettre en forme les polymères thermodurcissables. pièces plates (vaisselle, accessoires électriques, ...)
<i>Calandrage</i>	Ce procédé permet d'obtenir des produits plats de grande largeur par laminage de la matière plastique entre plusieurs séries de rouleaux. feuilles, plaques, films, sols plastiques, ...
<i>Thermoformage</i>	Après avoir été ramollis sous la chaleur, les demi-produits thermoplastiques (plaques ou feuilles) sont emboutis sur une forme. gobelets, pots de yaourts, cuves, ...

Pour les polymères thermodurcissables(TD), le chauffage, la mise en forme et la Polymérisation provoquant la synthèse et le durcissement du polymère, ont lieu simultanément ; le moulage en compression est très souvent utilisé.

Les élastomères sont mis en œuvre de façon similaire aux thermodurcissables : on chauffe et on comprime dans un moule un mélange d'élastomère et d'agent de vulcanisation.

Les polymères peuvent servir de revêtement de surface .on enduit la pièce d'une solution contenant le polymère linéaire, et l'évaporation du solvant laisse un film polymérique protecteur.

Généralités sur les polymères

On produit les fibres de polymères en forçant le polymère fondu ou en solution à traverser de petits trous (des filières). Les fibres ainsi produites sont torsadées pour former un fil, puis tissés pour former une étoffe.

On peut produire des mousses en générant des bulles (CO₂) au sein du polymère fondu ou de la résine en train de polymériser lors de sa fabrication.

II.GENERALITES SUR LE POLYETHYLENE (PE)

I.1.Introduction

Les PE, toutes densités confondues, 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)

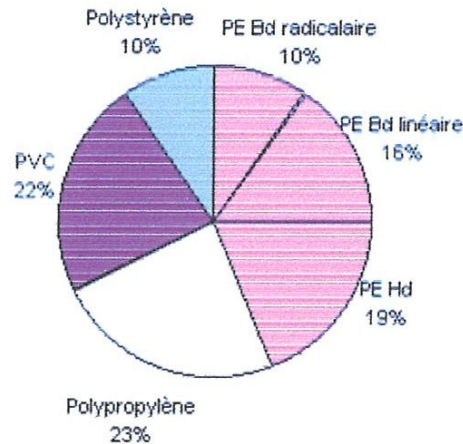
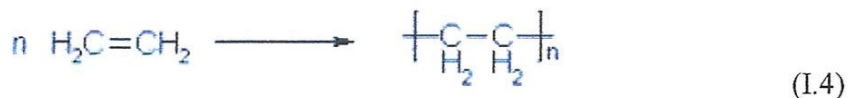


Figure I.8 : Répartition des thermoplastiques dans le monde [30].

II. Synthèse du PE

Les polyéthylènes sont des polymères (macromolécules) qui font partie de la famille des polyoléfinés. Ils sont issus de la polymérisation de l'éthylène gazeux :



Généralités sur les polymères

Les PE (polyéthylènes) font partie des thermoplastiques. C'est-à-dire qu'ils ont des propriétés qui leur confèrent une malléabilité à chaud et une thermo plasticité réversible.

II.1. Les différents procédés d'obtention industrielle

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

II.1.1. Le procédé haute pression

Il a été découvert par Eric Fawett et Reginald Gibson en 1933, en appliquant une pression très élevée (plusieurs centaines de bars) sur un mélange d'éthylène et de benzaldéhyde à haute température. La réaction s'était alors amorcée grâce à des traces d'oxygène présent dans le réacteur. Ce n'est qu'après 1935 que ce procédé devient reproductible et industrialisable [30].

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

II.1.2. Le procédé basse pression

Est apparu dans les années 50, peu de temps après des avancées majeures dans le domaine des catalyseurs. Ils permettent la polymérisation du polyéthylène à des faibles pressions (< 50 bars).

On distingue en particulier :

- *la catalyse Phillips* : découverte en 1951 par J. Paul Hogan et Robert L. Banks de la société Phillips, elle utilise des oxydes de chrome et d'aluminium en tant que catalyseurs. Le principal inconvénient de ce procédé est de ne pas pouvoir polymériser d'autres monomères que l'éthylène,
- *la catalyse Ziegler* : développée en 1953 par le chimiste allemand Karl Ziegler, elle repose sur l'utilisation d'un système catalytique composé

Généralités sur les polymères

d'halogénures de titane, appartenant à la famille des catalyseurs dits Ziegler-Natta. Ce procédé permet de travailler à des pressions encore plus faibles que pour le procédé Phillips.

Ces procédés permettent d'obtenir des chaînes macromoléculaires linéaires qui pourront donc cristalliser facilement. Ce type de polyéthylène est appelé **Polyéthylène Haute Densité** (PEHD). Il est défini par une densité supérieure à $0,941 \text{ g/cm}^3$ [30].

Tableau I. 2 : propriétés caractéristiques du PEHD et PEBD [30].

Différentes propriétés	PEBD	PEHD
Physiques et chimiques		
Masse volumique	0.915-0.935	0.945-0.960
Taux de cristallinité	60-70%	60-80%
Masse molaire moyenne	10 000 g/mol	jusqu'à 8 million de g/mol
Indice de polymolécularité	faible	faible
Mécaniques		
Structure	branchée	linéaire
Caractéristiques principales	souplesse	rigidité
	transparence	résistance mécanique
	soudabilité	résistance chimique
Contrainte au seuil (rupture)	10-13 MPa	24-30 MPa
Module de traction	200-300 MPa	800-1200 MPa
Module de flexion	60-400 MPa	1150-1500 MPa
Thermiques		
Température de fusion	110-120°C	128-135°C
Transition vitreuse	environ -110°C	environ -110°C
Plage de t° de résistance	de -70 à +60°C	de -70 à +90°C

Généralités sur les polymères

Retrait au moulage	1.5/3.5%	1.3/3%
Conductivité thermique	faible	faible
(Remarque : ils ont une grande résistivité électrique)		

Plus récentes que le verre et les métaux, les matières plastiques ont su toutefois prendre en quelques années une part non négligeable dans tous les secteurs d'activités. Les principaux domaines d'utilisation du PE sont donnés dans **(Tableau I.3)**.

Tableau I. 3 : Les principaux domaines d'applications du PE (PEBD et PEHD) [30]

PEBD	PEHD
Emballage industriel, alimentaire,	Bidon d'huile, Bouteille de lait
Adhésiveurs	Flacons détergents solides et liquides
Emballage alimentaire	Jouets
Emballage produits hygiéniques	Bidons produits sanitaires et chimiques
Isolation câbles d'énergie et de télécommunications	Sacs/Poubelles/Palettes
Gainage câbles téléphoniques	Réservoirs à essence
Revêtement de pipe-line	Fûts/Cuves/Réservoirs
Articles ménagers	Casiers bouteilles
Bouchons/Couvercles	Planches à voile
Poignées	Sachetterie fine
Sacs cabas	Seaux, ménagé
Transport de l'eau	Transport de gaz

Généralités sur les polymères

II.2. Taux de cristallinité massique du PEHD

Le taux de cristallinité du polyéthylène qui est le rapport de la masse de phase cristalline sur la masse totale du système est intimement lié à sa densité : un PE sera d'autant plus dense qu'il est cristallin. Le taux cristallinité généralement est de l'ordre de 60 % pour un PEHD, alors qu'il n'est que de 40 % pour un PEBD.

Le PEHD est d'autant plus cristallin que :

- le nombre de branchements courts est plus faible.
- la masse molaire est plus basse.
- la vitesse de refroidissement est plus lente [12].

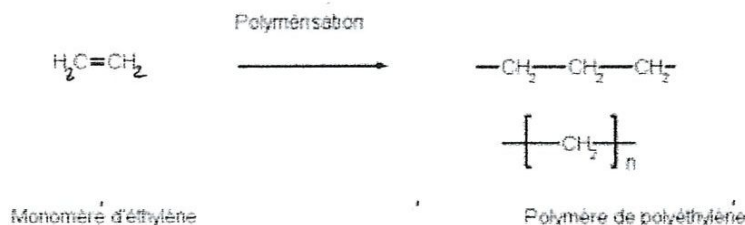
La cristallinité est mesurée par diffraction des rayons X, RMN, spectroscopie infrarouge et calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

II.3. Description multi-échelles de la structure du polyéthylène (PE)

La structure du polyéthylène peut être décrite à différentes échelles, partant de la macromolécule pour arriver à l'échantillon macroscopique.

II.3.1. Structure moléculaire :

Une molécule de polyéthylène n'est rien de plus qu'une longue chaîne d'atomes de carbone, avec deux atomes d'hydrogène attachés à chaque atome de carbone.



II.3.2. Structure conformationnelle

L'arrangement spatial de la chaîne macromoléculaire est caractérisée par :

- ❖ une conformation locale qui correspond à l'orientation relative des segments et des groupes latéraux des chaînes.
- ❖ une conformation globale à l'échelle de la chaîne. Elle définit la position relative des atomes de carbone constituant l'ossature de la chaîne. Dans le cas

Généralités sur les polymères

du PE, la chaîne macromoléculaire peut adopter deux conformations globales : en pelote statistique ou en zigzag plan (**Figure I.11**).

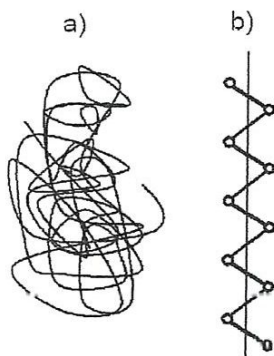


Figure I.11 : Conformations globales de la chaîne macromoléculaire du polyéthylène.

a) Pelote statistique; b) Zigzag plan [15].

L'arrangement de la chaîne macromoléculaire sous forme de pelote statistique concerne la phase amorphe du PE fondu. Les enchevêtrements joueront un rôle important dans le comportement mécanique du polymère en lui donnant des propriétés viscoélastiques. La structure conformationnelle de type zigzag plan concerne la phase cristalline du polyéthylène [15].

II.3. 3. Structure des états amorphe et cristallin

II.3.3.1. Structure cristallographique

La structure cristalline du polyéthylène est constituée par l'assemblage périodique de chaînes ayant une conformation régulière, liées entre elles par des liaisons faibles de Van Der Waals. La configuration la plus stable et la plus couramment rencontrée est la maille orthorhombique (**Figure I.12**) dont les paramètres déterminés par Bunn en 1939 sont :

($a=0,740$ nm, $b=0,493$ nm, $c=0,253$ nm) [15].

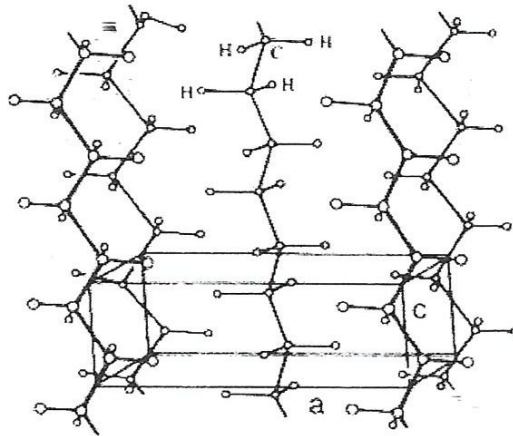


Figure I.12 : Maille cristalline du polyéthylène [15].

II.3.3.2. Structure microscopique (structure lamellaire)

Lors de la cristallisation, les chaînes macromoléculaires s'organisent selon un processus résultant de repliement multiple d'une même chaîne en segments de longueurs égales pour former des lamelles cristallines. L'épaisseur et la régularité de ces lamelles dépendent des conditions de cristallisation.

La phase amorphe est caractérisée par l'absence d'ordre à grande distance. Structurellement, cette zone est constituée de différents types d'organisation au niveau de ses chaînes : elle contient des boucles de chaînes repliées pénétrant dans les cristallites, des chaînes traversant plusieurs cristallites, des extrémités de chaînes et même des chaînes indépendantes.

De plus la phase amorphe est caractérisée par une entropie et une enthalpie plus élevées que la phase cristalline [12].

L'arrangement de ces deux phases se fait par une alternance de lamelles cristallines et de zones amorphes (Figure I.13), les lamelles cristallines étant connectées à la phase amorphe par des fragments de molécules appelées molécules de liaisons.

Généralités sur les polymères

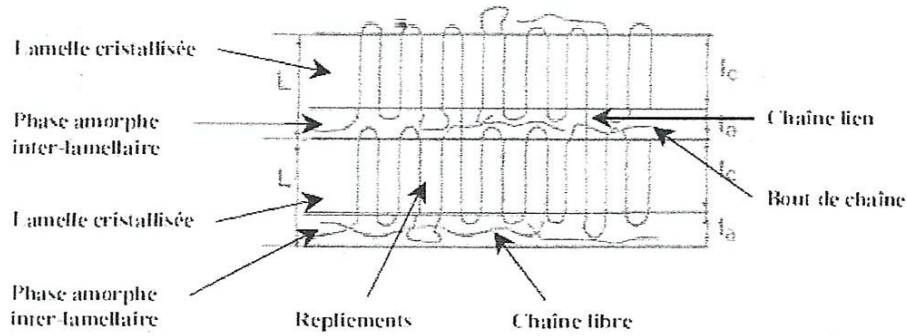


Figure I.13 : Schéma de l'organisation des lamelles cristallines formées par le Repliement de chaînes macromoléculaire.

11.3.3. 3. Arrangement des cristaux et de la phase amorphe

Dans les polymères cristallisés à partir de l'état fondu comme le polyéthylène, les lamelles cristallines s'organisent en un arrangement polycristallin, constitué de lamelles cristallines séparées par la phase amorphe. Si la croissance des lamelles se fait à partir d'un point unique, on obtient une structure radiale ou **sphérolite**. Dont la taille peut varier d'un micromètre à plusieurs millimètres dépendant généralement des conditions de refroidissement [12] (Figure I.14).

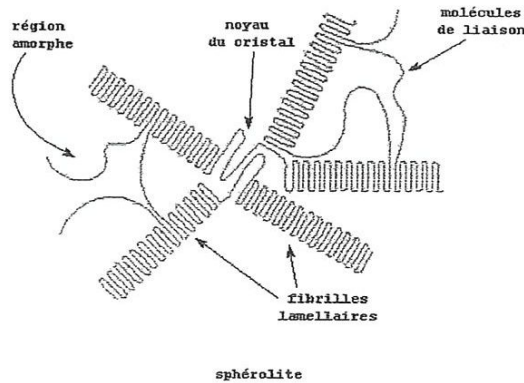


Figure I.14 : Croissance radiale sous forme des sphérolites [29]

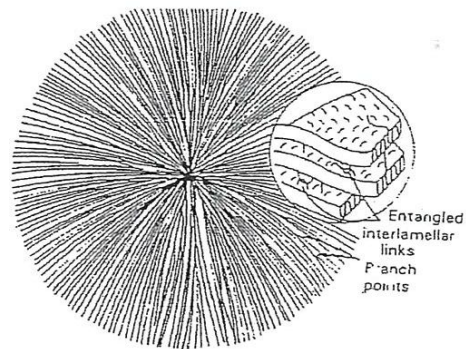


Figure I.15 : Représentation schématique d'un sphérolite et des lamelles le constituant [15].

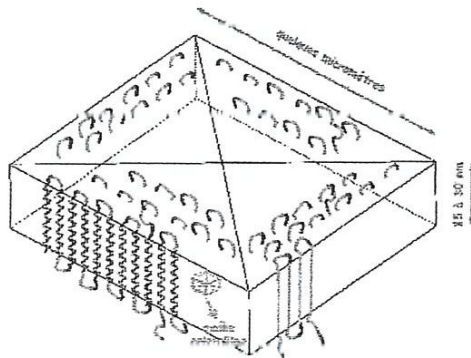


Figure I.16 : Schématique d'un cristal de polyéthylène (PE) [29]

Le polyéthylène cristallin dont il a été question ci-dessus est un polyéthylène haut densité (PEHD) dont les molécules sont parfaitement linéaires. Si par contre les chaînes sont ramifiées, elles ne s'empilent pas en cristallites. On a affaire à un polyéthylène basse densité (PEBD) amorphe.

CHAPITRE II

VIEILLISSEMENT DES POLYMERES

CHAPITRE II

VIEILLISSEMENT DES POLYMERES

II.1.Introduction

Les polymères sont des matériaux synthétiques utilisés dans les applications les plus diverses de la vie quotidienne. Si les caractéristiques intrinsèques de ces polymères leur permettent de prendre toutes les formes et d'être utilisés dans de multiples applications, ils sont par ailleurs plus ou moins facilement dégradables pendant leur mise en forme et pendant leur durée de vie.

Le vieillissement des thermoplastiques correspond à une évolution irréversible des propriétés physiques, chimiques ou mécaniques du matériau. Les différents mécanismes responsables de la dégradation des polymères peuvent être classés en deux catégories vieillissement physique ou chimique.

II.2. Vieillissement physique

Ce type de vieillissement correspond à tout processus conduisant à une modification des propriétés sans qu'il y ait altération chimiques des macromolécules ou des additifs. Il englobe les phénomènes de vieillissement sous contrainte mécanique, les phénomènes de relaxations, les phénomènes liés au transfert de masse (pénétration de solvants, migration d'adjuvants).

II.3. Vieillissement chimique

Il concerne tout phénomène impliquant une modification chimique du matériau .Dans la pratique, ce vieillissement se superpose le plus souvent au vieillissement physique et les deux phénomènes interfèrent. On rencontre différents modes de dégradations, tels que :

- Dégradation photochimique.
- Dégradation thermochimique.
- Dégradation radiochimique.

II.4. Vieillessement photochimique des polymères

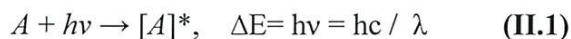
II.4.1. Introduction :

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

II.4.2. Mécanismes de la photo oxydation d'un polymère

L'acte primaire de tout processus de photo-dégradation est l'absorption d'une énergie lumineuse dans l'UV. Cette absorption est due à la présence de chromophores dans le matériau (impuretés absorbantes, défauts de structure, les résidus de catalyseurs, produits d'oxydation etc.). La molécule est alors portée en un temps très court dans un état excité, l'énergie potentielle de cet état excité peut atteindre une valeur très élevée de l'ordre de 400 kJ/mol [10,17].

La seule condition pour l'initiation du processus de photo-oxydation est que la radiation puisse promouvoir la molécule à l'état excité c'est-à-dire à un niveau électronique d'énergie plus élevée, donc conférant à la molécule une réactivité qu'elle n'a pas à l'état fondamental.



ΔE : l'énergie du photon, ν : la fréquence, $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ js, $c = 3 \cdot 10^8$ ms⁻¹, λ : longueur d'onde.

Pour décrire les réactions mises en jeu lors de la photo-oxydation, il est possible de se baser sur un processus standard composé essentiellement de trois étapes : l'amorçage, la propagation et la terminaison.

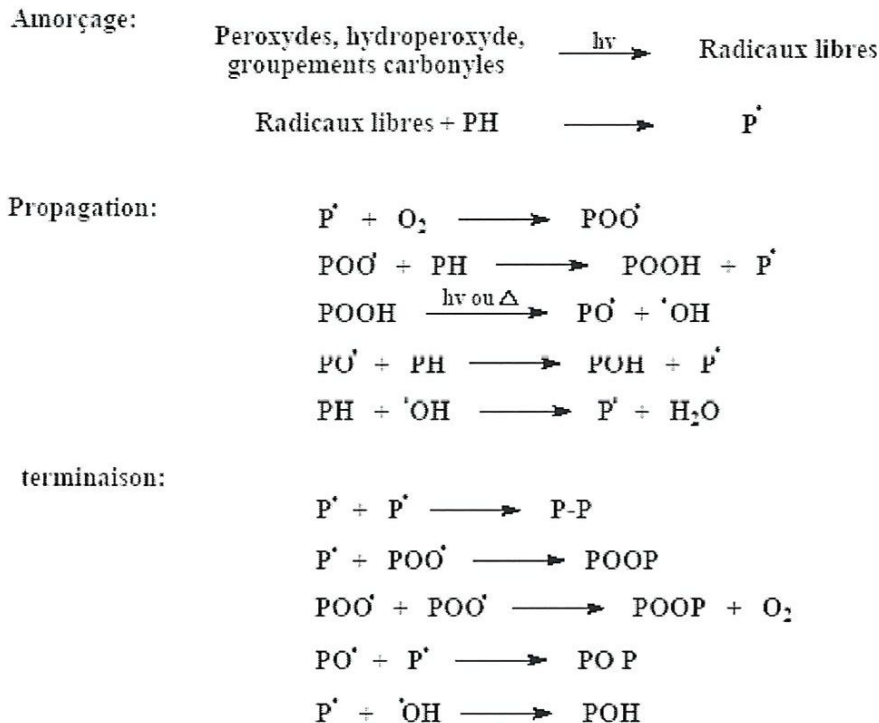


Figure. II.1 : Mécanismes de photo-oxydation des polymères [9].

Où PH représente la chaîne de polymère, P[•] et POO[•], des radicaux macromoléculaires. Ces réactions d'oxydation radicalaires conduisent donc à deux types de produits: les hydro peroxydes ROOH relativement instables et les produits de la réaction de terminaison (peroxydes ROOR', cétones R-CO-R', aldéhydes R-COH et alcools ROH) [11].

Il est bien établi que la photo-oxydation a un rôle majeur dans la dégradation des polymères exposés à la lumière et à l'air atmosphérique.

Le mécanisme standard est applicable avec un amorçage soit :

III.4.2.1. Amorçage par photolyse des hydro-peroxydes :

Les hydro-peroxydes très réactifs et instables ; résultant de la thermo-oxydation du polyéthylène lors de sa mise en œuvre sont capables d'initier le processus de photo-oxydation en se décomposant sous l'effet de la chaleur. Sachant que la création des radicaux est reliée à l'énergie de dissociation (Ed) d'une liaison, les hydro-peroxydes présentent au niveau de leurs liaisons O-O une faible énergie de dissociation de l'ordre de 140 kJ.mol⁻¹ comparativement aux autres liaisons C-C : 350

Vieillessement des polymères

$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; C-H : $380 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [23]. Cela signifie que les hydro-peroxydes se décomposent très facilement et qui conduit à la création de deux sortes de radicaux :

- hydroxyles OH^\bullet très réactifs pouvant intervenir dans d'autres mécanismes de dégradation,
- alkoxy instables PO^\bullet .

Donc le POOH a le rôle d'amorceur des réactions d'oxydation (**Figure.II.2**) en donnant différents produits de dégradation tels que l'acide carboxylique, l'alcool ou les cétones provenant des coupures de chaînes et conduit également à des processus de réticulation des chaînes [9,5].

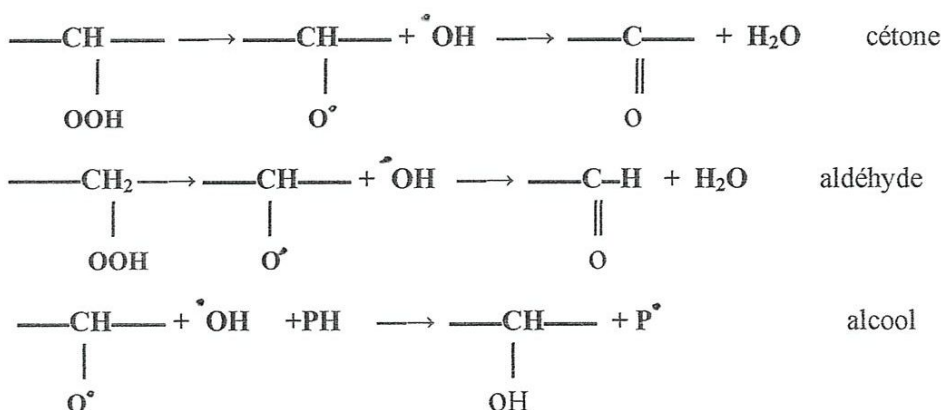


Figure. II.2 : Photolyse des hydroperoxyde .
L'oxydation des aldéhydes donne des acides carboxyliques.

II.4.2.2. Amorçage par photolyse des groupes carbonyles

Les cétones en particulier produites dans les réactions de terminaison sont photo réactives et se décomposent selon deux modes de réaction : Norrish (I) et (II).

La dégradation des groupes carbonyles suivant le mécanisme Norrish (I) conduit à la réticulation et à des ruptures de chaînes accompagnées par la formation des radicaux alkyles (**Figure II.3**) [10,19].

Dans le cas d'une dégradation de type Norrish II, seul le processus de rupture de chaîne intervient, accompagnée par l'apparition de produit de dégradation vinyle et cétone (**Figure II.3**).

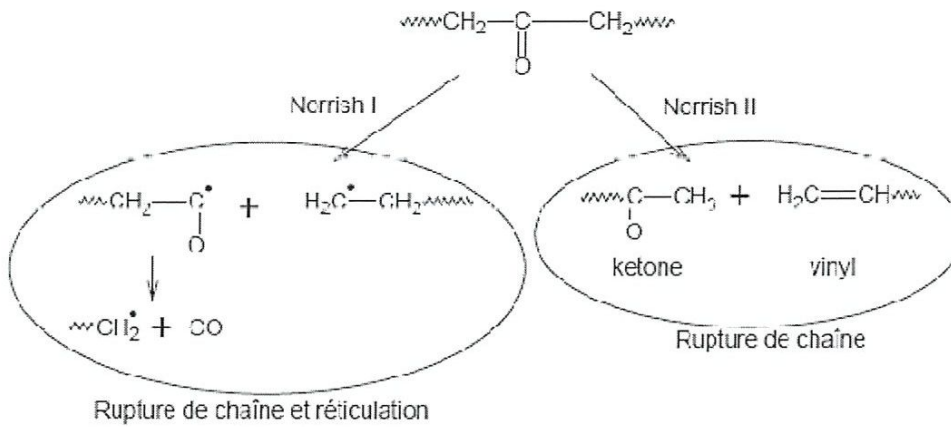


Figure. II.3: photolyse des cétones selon Norrish (I) et (II) [10].

Les phénomènes de dégradation mis en jeux lors de la photo-dégradation sont communs à tous les autres vieillissements chimiques et regroupent principalement les mécanismes suivants [25].

- ❖ **les coupures statistiques des chaînes :** qui dépendent de l'énergie de dissociation des liaisons chimiques et correspondent à la création de deux chaînes polymères à partir d'une seule (**Figure. II.4**)

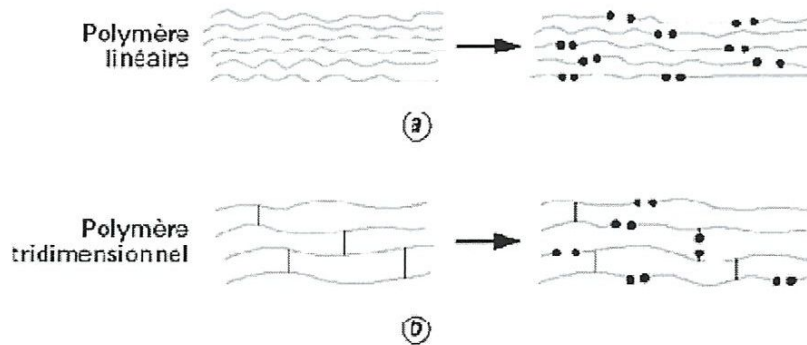


Figure. II.4 : Processus de coupure de chaîne macromoléculaires [14].

Vieillessement des polymères

❖ **la réticulation** : c'est le processus inverse de la coupure de chaînes. Il se traduit par une augmentation de la masse moléculaire à cause de la création de ponts entre les segments voisins de macromolécules.

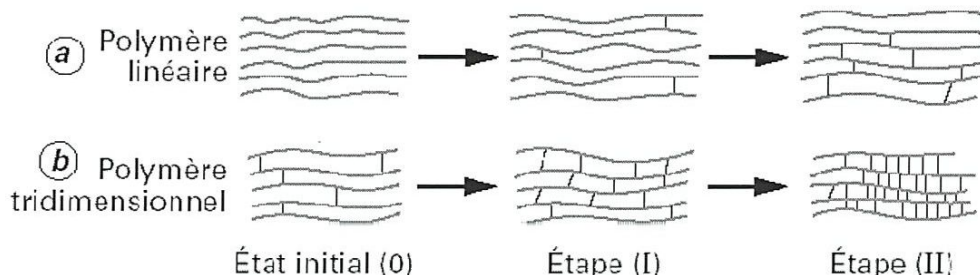


Figure. II.5 : Représentation schématique des processus de réticulation dans un polymère linéaire et tridimensionnel [15].

Si certains polymères réagissent essentiellement par coupures de chaînes (PMMA, PP,...), d'autres par contre, peuvent subir simultanément coupures de chaînes et réticulations (PE, PVC, nombreux polymères tridimensionnels).

❖ **les réactions de dépolymérisation** : qui sont, l'inverse des réactions de polymérisation. Elles font donc intervenir une élimination séquentielle de molécules de monomère, à partir d'un site particulièrement instable préexistant (par exemple extrémité de chaîne), ou résultant d'une coupure statistique.

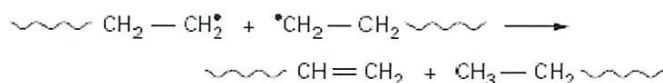


Figure.II.6 : Reaction de dépolymérisation.

II.4.3.Méthode de caractérisation de la dégradation photochimique

Les méthodes de caractérisation les plus pertinentes pour évaluer le vieillissement du PEHD nous permettent de suivre les modifications physico-chimiques et mécaniques des matériaux en utilisant les indicateurs de vieillissement Physico-chimiques :

- teneurs en fonctions carbonylées et en hydro-péroxydes, pour évaluer le degré de vieillissement par oxydation.

Viellissement des polymères

- teneurs en phases amorphes et cristallines, pour rendre compte des changements structuraux intrinsèques et évaluer les évolutions des propriétés.
- masses moléculaires (M_w et M_n) du PEHD pour suivre les coupures de chaînes.
- Indicateurs rhéologiques et mécaniques pour évaluer la fragilisation des matériaux induite par les coupures de chaînes.

II.4.4. Stabilisation du PEHD contre le vieillissement

Une stabilisation bien étudiée en fonction de la durée d'exposition du PEHD et de l'intensité du rayonnement permet, par incorporation des composés retardant ou empêchant l'action des rayons UV d'obtenir une importante amélioration de sa résistance à la lumière et permet d'allonger sa durée de vie [12].

Le PEHD est chargé par 2-2,5% (suivant le fabricant) en masse de noir de carbone qui serait multifonctionnel et pourrait agir dans le processus de photo-oxydation, par exemple:

- Agir comme un puissant absorbeur UV (facteur de stabilité aux UV) et visible,
- Opérer comme un désactivateur d'espèces amorçantes et stopper le processus de dégradation en chaîne,
- Participer à la décomposition des hydro-peroxydes.

Ce chargé en masse de noir de carbone peut être déterminé par analyse thermogravimétrique

et par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse [22].

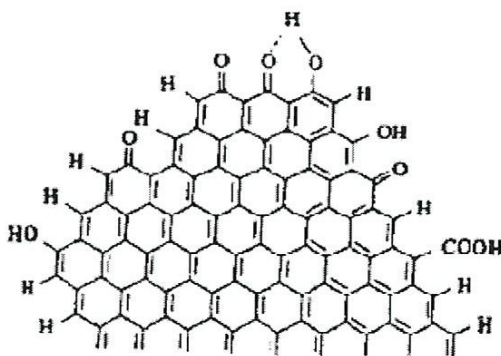


Figure. II.7 : Structure du noir de carbone d'après Allen [22].

II.5. 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.

II.5.1. Vieillessement naturel

Les essais de vieillissement en lumière naturelle sont par définition très longs, on doit prendre compte que les paramètres (température, intensité lumineuse) varient de façon cyclique (jour-nuit, cycle saisonnier, couverture nuageuses..).

Les rayonnements UV ne représentent que 1 - 5 % de l'irradiation totale du soleil Mais ils sont plus dégradants en raison de leur forte pénétration dans les matrices organiques. Cependant, dans la région ultraviolette, l'énergie des photons est du même ordre de grandeur que l'énergie d'une liaison chimique [10].

II.5.2 : Vieillessement artificiel

Afin d'obtenir rapidement des informations sur le comportement des matériaux, des méthodes et des équipements de tests en conditions d'exposition artificielles ont été développés au laboratoire, comme les enceinte UV de photo-vieillessement.

Sources de lumière artificielle :

Trois types de sources sont particulièrement utilisés :

- les lampes au xénon.
- les lampes à vapeur de mercure haute pression.
- les lampes fluorescentes à phosphore émettant dans l'UV.
- Selon des critères purement techniques, les lampes au xénon constituent le meilleur choix dans la très grande majorité des cas [10].

CHAPITRE III

MATERIAUX ET TECHNIQUES

EXPRIMENTALES

↓
E

CHAPITRE III

MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

III.1.Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter le matériau étudié ainsi que l'évolution des mécanismes de dégradation du PEHD soumis à une irradiation UV artificielle et naturelle et décrire comment la dégradation affecte ses propriétés physico-chimiques.

Pour caractériser ces évolutions suite à la dégradation photochimiques, nous avons fait appel à des différentes techniques d'analyses qui seront décrites ultérieurement.

III.2. Matériau étudié

Parmi les polymères utilisés dans le transport de fluide, on peut citer le polyéthylène haute densité (PEHD), qui représente depuis les années 1990, une part non négligeable dans les distributions d'eau potable et de gaz.

Les tubes sont censés résister à une pression hydrostatique constante pendant une durée de 50 ans à température ambiante (20°C).

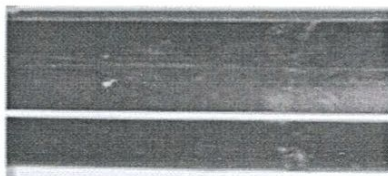


Figure .III.1 : Tube en PEHD80 utilisé pour la distribution de gaz naturel.

Le matériau utilisé dans cette étude est le PEHD80 fabriqué par la société STPM CHIALI, correspondant à la dernière génération des résines PE destiné au transport du gaz à pression élevée. Il s'agit d'un thermoplastique semi-cristallin comportant une phase amorphe et une phase cristalline. Il a été extrudé afin de fabriquer des tubes de différents diamètres.

Matériaux et Techniques Expérimentales

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

Il résiste au gel, incassable, n'éclate pas quand le fluide est gelé.

Le PEHD80 brûle de manière lente et progressive, sans dégager de gaz toxiques ou corrosifs.

Il résiste à des températures comprises entre 80 à 85 ° voir 100°C.

Le tableau représente quelques grandeurs caractéristiques du PEHD80

PEHD	Caractéristiques
Température de fusion	128 à 135 °C
Température de transition vitreuse	-110 °C
Teneur en noir de carbone	2 - 2,5 %
Masse volumique	$\geq 0,930 \text{ g/m}_3$
Temps d'induction à l'oxydation	$\geq 20 \text{ min}$

Tableau III.1 : Quelques grandeurs caractéristiques du PEHD80

Les conséquences de la photo-oxydation sur l'état physico- chimique du polymère (PEHD80) sont généralement caractérisées uniquement par les produits de dégradation et l'évolution du taux de cristallinité.

Donc le vieillissement du PEHD80 va être analysé à deux échelles : à l'échelle moléculaire, avec l'identification des espèces chimiques formées au cours du processus de photo-dégradation. Celui-ci est facilement réalisable par des techniques d'analyses telle que la spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (IRTF), puis à l'échelle microscopique, avec un suivi des modifications du taux de cristallinité du PEHD80 pour sa tendance marquée soit à réticuler, soit à évoluer vers des coupures de chaînes sous l'impact du photo vieillissement. Cela est facilement évalué par analyse calorimétrie différentielles (DSC).

III.3. Techniques de caractérisation

III.3.1 : Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (FTIR).

III.3.1.1 : Principe d'analyse

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'analyser qualitativement et quantitativement les fonctions chimiques présentes au sein du polymère.

Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi à l'aide d'un faisceau de lumière infrarouge passant au travers de l'échantillon. L'étude de la lumière transmise indique la quantité d'énergie absorbée pour chaque longueur d'onde. La transmission T est définie comme la fraction d'énergie lumineuse traversant l'échantillon. A l'entrée de l'échantillon, l'intensité de la lumière est I_0 . Elle est égale à I de l'autre côté de ce même échantillon. On a donc $T = I/I_0$.

On définit le pourcentage de transmission (Transmittance) $\%T = 100 (I/I_0)$. L'absorbance est alors $A = \log (I_0/I)$.

De là, un spectre en absorbance A ou en transmittance ($\%T$) est obtenu avec les longueurs d'ondes d'absorption indiquées. L'analyse de ces caractéristiques indique des détails de la structure moléculaire de l'échantillon.

Deux modes principaux permettent de réaliser des spectres infrarouges : en transmission (le faisceau traverse l'échantillon) et en réflexion totale atténuée (ATR) (le faisceau traverse un cristal avant d'être réfléchi par l'échantillon). Dans notre étude, la technique en transmission a été utilisée pour l'étude de l'échantillon

En pratique, un spectre IR est souvent représenté comme la transmittance ($\%T$) en fonction du nombre d'onde (cm^{-1}). Chaque bande est caractérisée par sa valeur $\bar{\nu}$ au maximum d'absorption, on précise également son intensité relative (forte, moyenne ou faible).

Les principaux éléments d'un spectromètre IR transformée de Fourier sont donnés dans la (Figure .III.1).

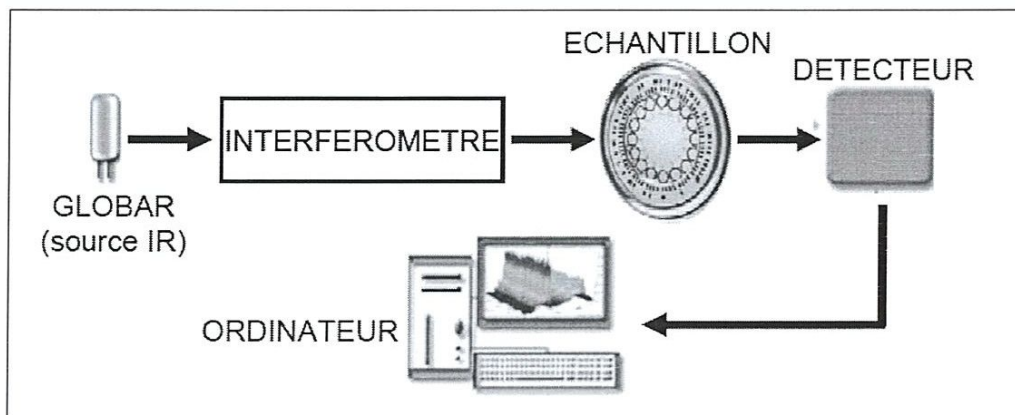


Figure.III.2 : Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR [26].

III.3.1.2 : Appareillage de mesure :

L'appareil d'analyse utilisée est un spectromètre à transformée de Fourier, de type Spectrum one Perkin Elmer piloté par un micro-ordinateur muni d'un logiciel d'acquisition des données Spectrum permettant l'enregistrement des spectres dans le moyen infrarouge (**Figure .III.2**).

Ce mode de mesure nécessite l'utilisation de supports transparents en infrarouge qui est assuré par de nombreux sels de métaux alcalins. Les différents échantillons des produits analysés PEHD80 sont réalisés sur des pastilles de bromure de potassium (KBr).

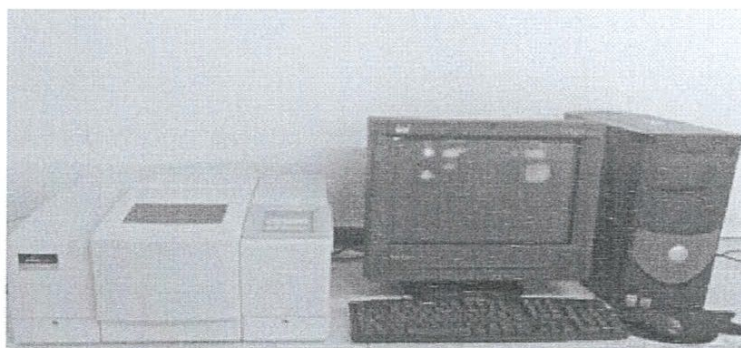


Figure.III.3 : Spectromètre IR à transformée de Fourier type Spectrum one Perkin Elmer.

Matériaux et Techniques Expérimentales

Le domaine infrarouge se situe entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} et correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. La résolution spectrale est de 4 cm^{-1} et le nombre de Scans 10

Il existe dans la littérature des tables permettant de relier la longueur d'onde à laquelle l'échantillon absorbe la lumière, au groupement fonctionnel correspondant (Tableau.III.2)

Espèce chimique	Nombre d'onde (cm-1)
hydroxyles	3430
hydro peroxydes	3410
γ -lactones	1773
esters	1746
aldéhydes	1736
carbonyles	1720
cétones	1718-1725
acides	1700-1712
trans-vinylènes	965
vinyles	908
vinylidènes	889

Tableau.III.2 : Nombre d'ondes des principales espèces chimiques apparaissant au cours de la dégradation oxydative. [14]

Pour notre étude, cette technique a été principalement utilisée pour suivre l'évolution chimique du polymère PEHD80 au cours de son vieillissement.

III.3.2 : Analyse Enthalpique Différentielle (DSC)

III.3.2.1 : Principe

La calorimétrie différentielle à balayage permet de déterminer et de quantifier les phénomènes endo- et exo- thermique 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.

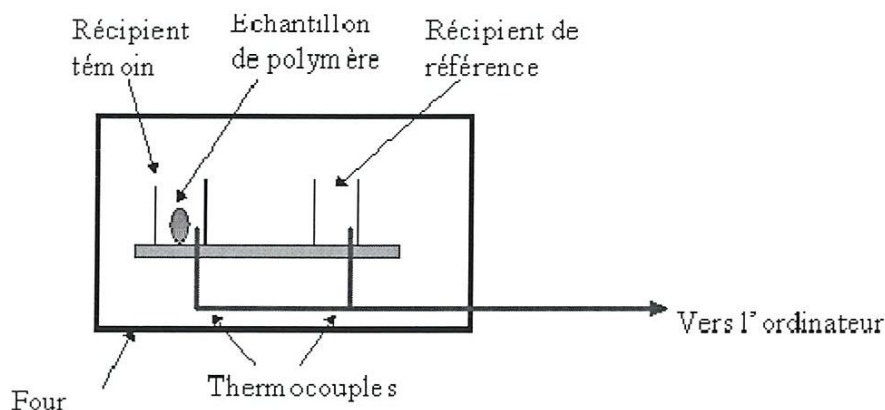


Figure.III.4 : Principe de fonctionnement de DSC [21]

Il y a deux creusets. Un creuset témoin, où on va mettre notre échantillon de PEHD80. L'autre, est vide, appelé creuset de référence. Les deux creusets se trouvent dans un four qui chauffe habituellement à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. 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 cristallisations et les fusions. Les polymères complètement amorphe ne monteront ni cristallisation ni fusion.

III.3.2.2 : 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 [20]).

III.3.2.3 : 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**). Au cours des essais, des masses de polyéthylène haute densité 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 type labSys 1600°C (SETARAM).

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

III.3.2.4 : 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

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

- Connaissant la masse de l'échantillon m_{tot}

→ On obtient la chaleur totale $H_{f,tot}$ mise en œuvre 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

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

$$\text{Fraction cristalline} \times 100 = \% \text{ cristallinité} = \chi_m \quad [21]$$

III.4. Essais de vieillissement

III.4.1. Introduction

La durabilité des structures 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.

Matériaux et Techniques Expérimentales

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

Dans 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 PEHD80. le premier est naturel sous l'effet des intempéries en mois de mars-avril, le deuxième est artificiel sous l'effet d'une lampe UV modèle UV-6I, de longueur d'ondes ($\lambda=365\text{nm}$)

Les conditions et les périodes d'exposition sont représentés dans le **Tableau .III.4**

Echantillons	Conditions de vieillissement	Période (h)
PEHD80	non vieilli	00
PEHD80	Vieillissement naturel	720
PEHD80	Vieillissement accéléré	20

Tableau.III.3 : Les conditions et les périodes d'exposition

III .5. RESULTATS ET DISCUSSION

Pour notre étude, les analyses par IR à transformée de Fourier et les analyses thermiques par DSC du PEHD80 ont été effectuées au laboratoire d'analyses industrielles et génie des matériaux (département de génie des procédés), Université de Guelma.

III.5.1. Caractérisation des échantillons par IR

Avant d'aborder l'étude de la dégradation du PEHD80, il est nécessaire de connaître les caractéristiques spectroscopiques de l'échantillon à l'état pur (résine de base) et son état avant vieillissement (état après incorporation des additifs). Ce dernier sera utilisé comme référence de comparaison pendant notre étude de l'évolution du vieillissement photochimique.

III.5.1.1. Spectre du PEHD à l'état pur

Les polyéthylènes PEHD à l'état pur (résine de base), sont constitués de groupements méthylène (CH_2), Ainsi leurs spectre IR représenté par la **Figure.III.3**, comporte les bandes d'absorptions de forte ,moyenne et faible intensité des groupements (CH_2) dont les longueurs d'ondes sont rassemblées dans le **Tableau.III.3**

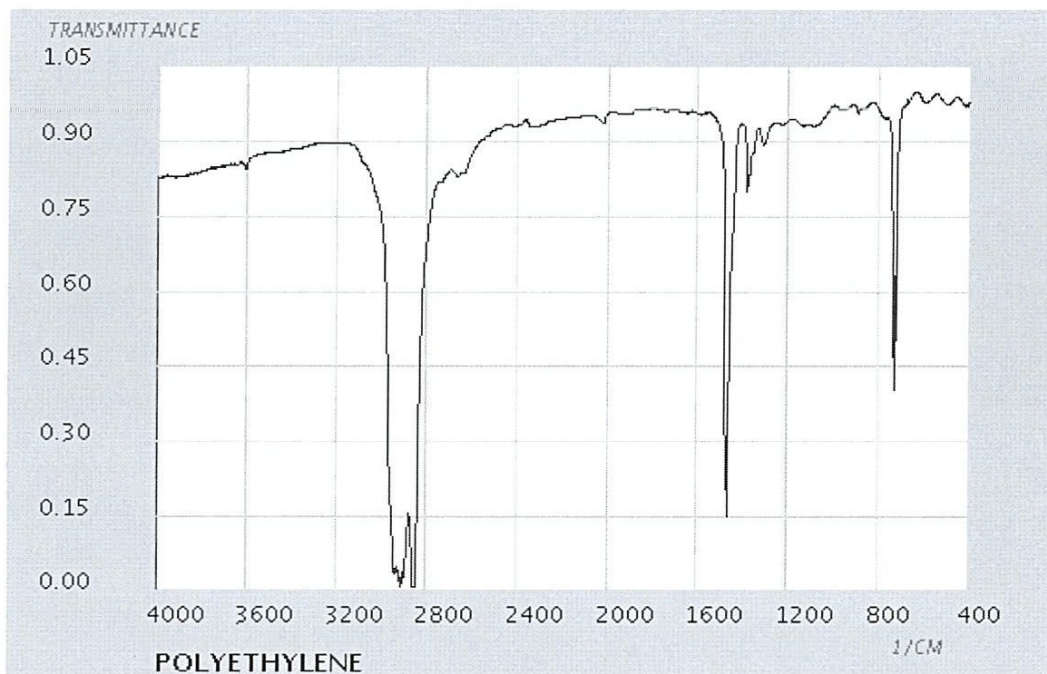


Figure. III. 6 : Spectre infra rouge d'un échantillon de PEHD pur [13].

Nombre d'onde (cm-1)	Attribution
2917	élongation asymétrique C-H
2848	élongation symétrique C-H
1472	Déformation CH_2 dans le plan (cisaillement)
1465	Déformation CH_2 dans le plan (rotation)
720	Déformation CH_2 hors plan (balancement)

Tableau. III .4 : Principales vibrations du PEHD pur [13].

III.5.1.2. Identification du PEHD80 non dégradé

Le spectre du PEHD80 non dégradé est représenté par la **Figure.III.7**

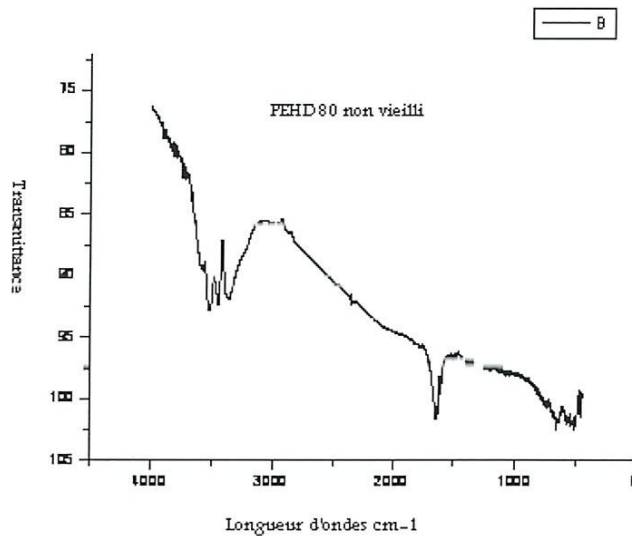


Figure.III.7 : Spectre IR du PEHD80 non vieilli

En comparant les spectres du PEHD80 pur et PEHD80 non vieilli, on constate une modification caractérisée par :

- ❖ La disparition des deux bandes d'absorption de forte et moyenne intensités des groupements CH_2 dans les zones limitées par $(2848-2991\text{cm}^{-1})$ et $(1465-1472\text{cm}^{-1})$.

Cette disparition est attribuée à l'arrachement d'atome d'hydrogène H_2 par des radicaux libres lors de la propagation de l'oxydation thermique du PEHD80 pendant sa mise en forme [10].

- ❖ L'apparition de deux bandes d'absorption de forte intensité dans les zones suivantes :
 - Dans la Région $3200-3600\text{ cm}^{-1}$ zone des vibrations de valence des groupes hydroxyle O-H, se présente par la superposition de plusieurs pics :
 - Vers 3500 cm^{-1} : caractéristique de l'élongation O-H provenant de l'humidité.
 - Vers $3410-3584\text{ cm}^{-1}$, bande attribué par l'hydro pyroxyles lies et non lies.

Dans la région $1600-1800\text{ cm}^{-1}$ correspond au groupes carbonyles $\text{C}=\text{O}$ qui regroupe différentes espèces telles que :

-Vers $1650-1660\text{ cm}^{-1}$: les bandes d'absorptions caractéristiques de l'élongation $\text{C}=\text{C}$ du groupes vinyles (cis et trans) peut être du à l'existence d'irrégularités structurales (liés fortement avec des conditions de polymérisations et de mise en forme).

Cette apparition est signalée par la présence des hydro peroxydes ROOH qui est due à une thermo-oxydation du PEHD80 lors de sa mise en forme, d'après Genskens et David [17] la production en hydroperoxyde serait 10 fois plus importante que celles des carbonyles pendant la mise en forme du PEHD80 à 190°C .

-Vers $720\text{ à }725\text{ cm}^{-1}$, une bande d'absorption d'intensité faible attribuée à la déformation CH_2 .

III.5.1.3. Interprétation du spectre IR du PEHD80 photodégradé sous UV solaire, $t=30$ jours

L'analyse par infrarouge a été réalisée sur l'échantillon PEHD80 avant et après le vieillissement photochimique naturel et accéléré.

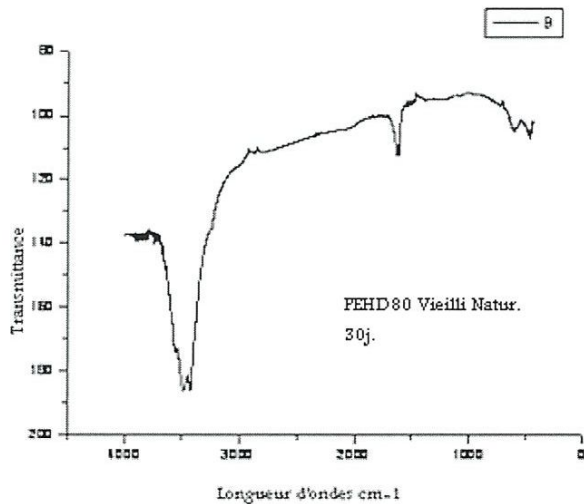


Figure.III.8 : Spectre IR du PEHD photodégradé sous UV solaire, $t=30$ jours

Après l'exposition de 30 jours de l'échantillon sous les conditions climatiques, on constate les modifications suivantes sur l'intensité des bandes d'absorption du spectre IR du PEHD80 photodégradé :

❖ Une augmentation de l'intensité des bandes d'absorption du massif hydroxyle O-H dans la région : $3200-3600\text{ cm}^{-1}$

- Vers : 3477 cm^{-1} une bande d'absorption attribuée à l'élongation du groupement O-H
- vers : 3428 cm^{-1} bande d'absorption attribuée au groupement hydroperoxydes POOH.

Cette augmentation représente l'évolution du mécanisme de photo-dégradation qui se manifeste par l'apparition des produits chimiques.

❖ Une légère diminution de l'intensité du massif carbonyle (C=O) dans la région : $1600-1800\text{ cm}^{-1}$, qui est due à une diminution du groupe cétone en accord avec le mécanisme de dégradation Norrish (I).

Cette diminution aussi peut être très probablement associée avec la consommation des agents stabilisants, dont l'efficacité est liée à leur capacité d'inhibiter la formation des groupes oxydés.

- vers : $1636-1611$: les bandes d'absorptions caractéristiques de l'élongation C=C du groupes vinyls (cis et trans).

III.5.1.4. Interprétation du spectre IR du PEHD80 dégradé sous UV, $\lambda=365\text{nm}$, $t=20\text{ heures}$

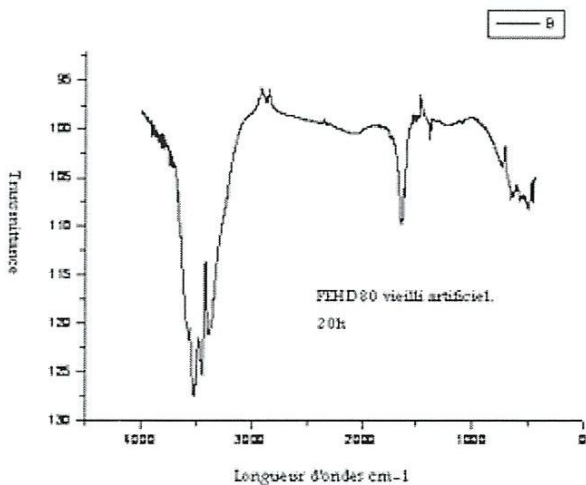


Figure.III.9 : Spectre IR du PEHD80 photo-dégradé sous UV, $\lambda=365\text{nm}$, $t=20\text{heures}$

Durant la photo-dégradation du PEHD80 d'une manière accélérée sous lampe UV, des modifications au niveau des bandes d'absorption IR ont été observées par comparaison au spectre non dégradé :

- ❖ Une augmentation dans la région du massif des groupes carbonyles C=O qui est limité par la zone $1600-1800\text{ cm}^{-1}$
- ❖ Une augmentation dans le massif des hydroxyles O-H compris entre $3200-3600\text{ cm}^{-1}$ regroupe différentes espèces telles que :
 - vers $3570-3450\text{ cm}^{-1}$ bandes d'absorption attribuées à des élongations du groupement hydroxyle libre et liés respectivement.
 - vers 3450 cm^{-1} bande d'absorption attribuées à des élongations du groupement hydroperoxyde.
 - Vers 3503 cm^{-1} bande d'absorption attribuées à des élongations d'acide carboxylique.

On constate que l'augmentation de l'intensité des groupements hydroxyles est très importante par rapport à celle des groupements carbonyles à cause du fait de la stabilisation (noir de carbone) qui agit dans le processus de photo-oxydation, d'une part on désactivant les espèces amorçantes (capture des radicaux libres) afin d'entraver la propagation de l'oxydation et, d'autre part, en participant à la décomposition des hydro-peroxydes afin de retarder le processus de dégradation en chaîne.

Cette augmentation d'intensité des bandes d'absorption des deux massifs carbonyles et hydroxyle indique l'avancement de la photo-dégradation. De nombreux auteurs [14,15,9] confirment la formation des produits de dégradation lors de la photolyse du PEHD80 par la décomposition des hydro peroxydes et des cétones en donnant des produits de dégradation (lactones, cétones, esters, acides carboxyliques...).

L'évolution de la photo dégradation caractérisant un vieillissement photochimique prend en considération le facteur temps d'exposition. La courte durée de l'exposition de notre échantillon PEHD80, que ce soient aux conditions climatiques (30 jours) ou artificiellement accélérés (20 heures) peut être plus ou moins insuffisante.

En comparant l'évolution de la dégradation du PEHD80 par vieillissement naturel et accéléré, on constate que les mêmes bandes d'absorptions apparaissent sur le spectre IR dans les deux cas, néanmoins des différences quantitatives apparaissent

au niveau de l'intensité des bandes d'absorption. On peut donc conclure que la vitesse de formation des produits de dégradation est dépendante des conditions d'exposition. Tidjani et Arnaud [16] dans leur étude par IR du vieillissement naturel et accéléré sur des films du polyéthylène confirme cette hypothèse.

III.5.2. 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.5.2.1. Interprétation des thermo grammes de DSC

Le thermo gramme du PEHD80 non irradié est donné par la **Figure.III.10**

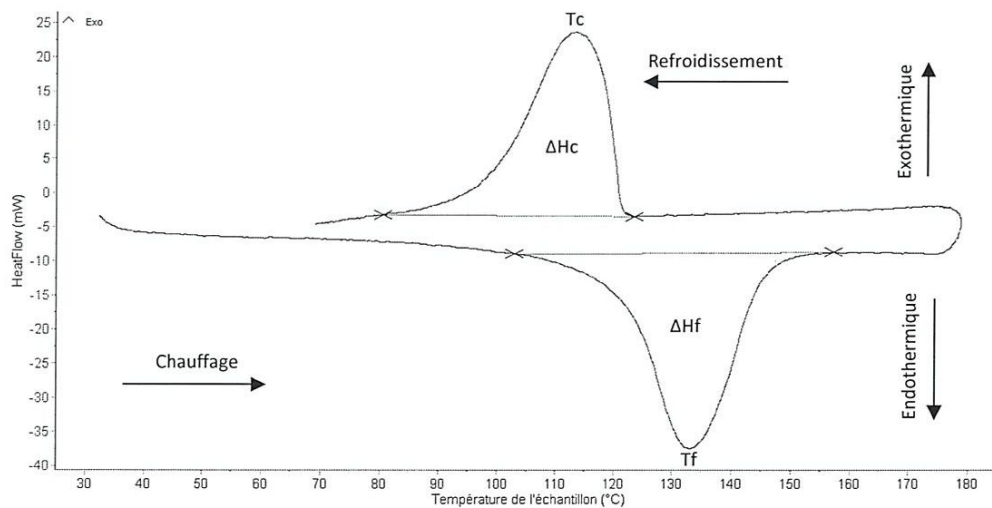


Figure.III.10 : Thermo gramme DSC du PEHD80 non irradié.

Le thermo gramme DSC du PEHD80 non irradié montre deux pics. Le premier pic correspond à la fusion (processus endothermique).

Celui-ci est représenté dans la partie inférieure du thermo gramme 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 : $T_{f\text{onset}}$ et $T_{f\text{offset}}$. 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 thermo gramme.

Les thermo grammes des trois échantillons présentent tous deux pics : l'un endothermique correspondant à la fusion, l'autre exothermique correspondant à la recristallisation mais avec un léger décalage pour chaque cas.

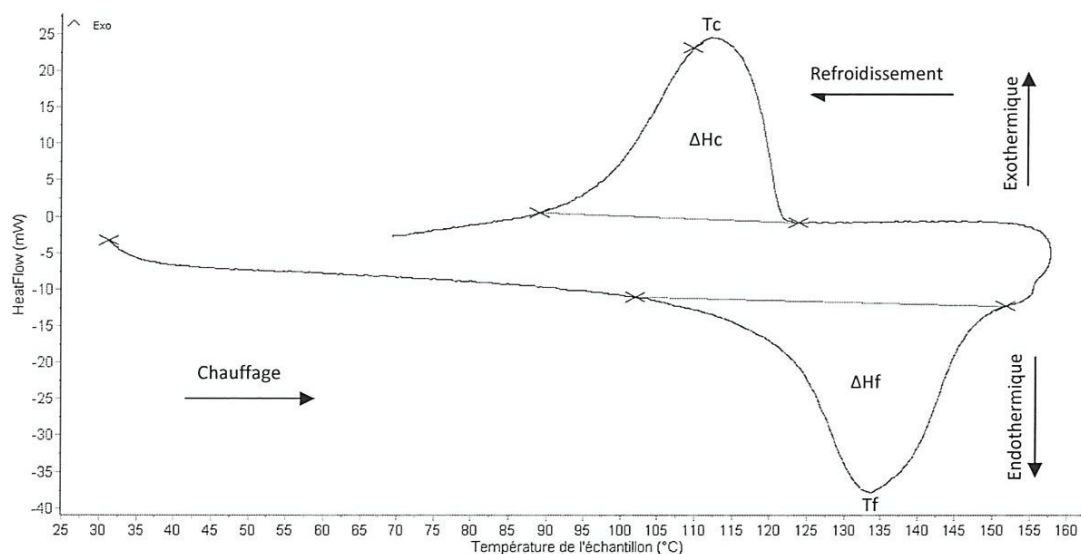


Figure .III.11 : Thermo gramme DSC du PEHD80 photo-dégradé sous UV, $\lambda=365\text{nm}$, $t=20\text{h}$.

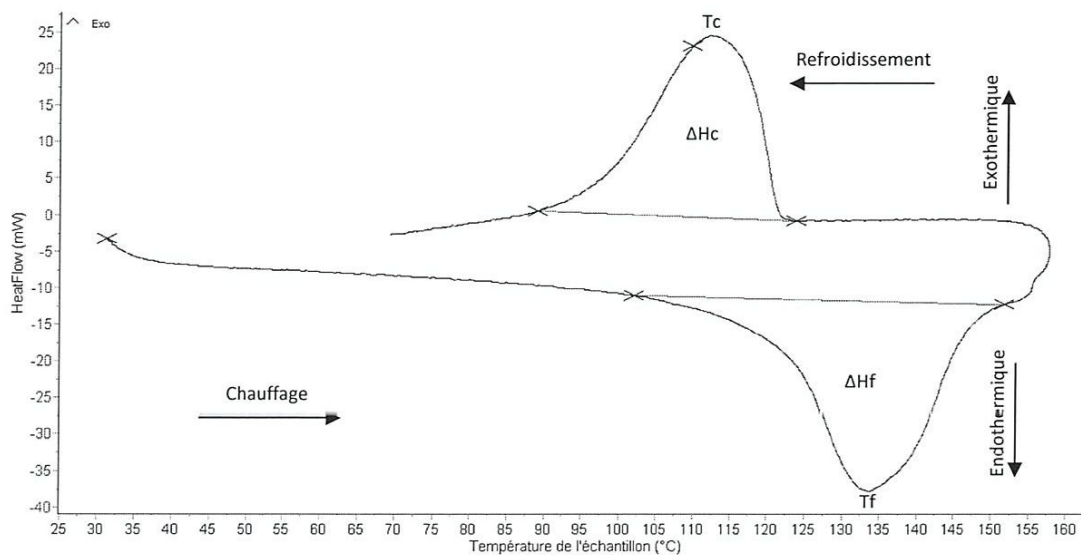


Figure.III.12 : Thermo gramme DSC du PEHD80 photo dégradé sous UV solaire, $t=30j$

Les résultats expérimentaux donnés par la technique 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 la méthodes citée auparavant ,sont regroupés dans le **tableau. III.5**.

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.5 : Résultats expérimentaux obtenus par la technique DSC des trois échantillons.

Que ce soit au cours du vieillissement naturel ou bien accéléré photochimiquement, les valeurs regroupées aux tableau (III.5) montrent une nette 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) .

Plusieurs travaux de recherche [14, 15, 9] ont expliqué ce résultat par la modification des chaînes macromoléculaires du polymère due aux irradiations UV. En effet, 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 PEHD80 vieillis, les mêmes auteurs [14, 15, 9] ont attribué cette augmentation de T_f à un épaissement des lamelles cristallines au cours de la photo-oxydation.

Conclusion

L'étude comparative des deux types de vieillissement, montre que la photo dégradation évolue en fonction du temps.

Les résultats de l'analyse IR révèlent une augmentation de l'intensité des bandes d'absorption des produits de dégradation attribuée à l'évolution de la photo-oxydation des matériaux vieillis.

Enfin une analyse par DSC a permis de montrer que pour les vieillissements naturel et artificiel, une augmentation du taux de cristallinité du PEHD80 dû à une destruction des segments de chaînes macromoléculaires du matériau.

Conclusion générale

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 dessous 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 photochimique 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 naturelle (conditions climatiques) et artificielle (accélérée).

Les échantillons obtenus ont fait plusieurs analyses adaptées à cet objectif telles que l'infra rouge à transformée de Fourier (IRTF) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) dans le but de caractériser les modifications physico chimiques subies par le PEHD80

Des résultats expérimentaux ont été obtenus suite à ces essais de vieillissements photochimiques du PEHD80, une augmentation du taux de cristallinité calculé à partir du thermogramme DSC des deux échantillons dégradés par rapport à l'échantillon de référence (non dégradé).

L'observation des spectres IR des échantillons vieillis révèle une augmentation de l'intensité des bandes d'absorptions des produits de dégradations (groupements hydroxyles et carbonyles) qui mettent en évidence l'évolution de la photo dégradation sous irradiation UV qui seraient responsables de l'apparition de coupures de chaînes macromoléculaire

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

En perspective, il serait intéressant de prolonger la durée de traitement photochimique du PEHD80 et de varier l'intensité de l'irradiation UV. Pour mieux caractériser les coupures de chaînes macromoléculaires résultant du vieillissement photochimique,

Conclusion générale

une analyse complémentaire par thermogravimétrie ATG est nécessaire pour mesurer la perte de masse.

Résumé

RESUME

Dans le but de contribuer à la compréhension du phénomène du vieillissement des polymères, une étude à court terme a été menée sur le PEHD 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.

Le phénomène de vieillissement est caractérisé au moyen de spectroscopie IRTF. Une étude comparative a été menée sur le PEHD80 dégradé et non dégradé. Les résultats de l'analyse quantitative et qualitative sur les spectres IR révèlent une augmentation de l'intensité des bandes d'absorption des produits de dégradation (groupements hydroxyles et carbonyles) attribuée à l'évolution de la photo-oxydation des matériaux vieillis.

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. Cela est dû à une destruction des segments de chaînes macromoléculaires du matériau. 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, IRTF.

Références

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] S. Etienne et L. David, Introduction à la physique des polymères, (2002).
- [2] La chimie des polymères, Support de Cours, Université Médicale Virtuelle Francophone, Société Francophone de Biomatériaux Dentaires (2009-2010).
- [3] D. Gridaine, Structures des polymères, méthodes et conceptions avancés, (2009-2010).
- [4] J. Verdu, Vieillissement chimique, techniques de l'ingénieur [A3151] ,(1990).
- [5] J. Verdu, Vieillissement chimique des plastiques : aspects généraux, techniques de l'ingénieur [AM3151] (2002).
- [6] C. Devillier, Thèse doctorat, Dégradation chimique du PE et influence sur le comportement, l'endommagement et la rupture en fluage, (2011).
- [7] G. Geuskens et C. David. The photo-oxidation of polymers. A comparison with lowmolecular weight compounds. Pure Appl. Chem., 51, 233–240, (1979).
- [8]
http://www.lyceepothier.com/LYCEE/psi/file/physique/poly/chimie/orga_polymere.pdf.
- [9] F. Lakhdari , 'hèse de magister, synthèses de polymères photorésistants, (2008).
- [10] Techniques de l'ingénieur : traité plastiques et composite A3315-5-6-7
- [11] Techniques de l'ingénieur plastiques-plasturgie, analyse physico-chimiques des polymères A3151 8-10, (1990).
- [12] Techniques de l'ingénieur: traité plastiques et composites A3315-10, 1994
- [13] <http://people.csail.mit.edu/jaffer/FreeSnell/polyethylene.html>. FreeSnell: Polyethylene spectre pehdIR
- [14] J. Tireau, thèse de doctorat : Propriétés à long terme des gaines de polyéthylène haute densité utilisés pour les ponts à hausbands , Institut des sciences et technologies, Paris, (2011).
- [15] L. Doumange, thèse doctorat, Etude du comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation ultraviolette ou sollicitation mécanique, université de la Rochelle, France, (2010).
- [16] A. Tidjani et R. Arnaud. Photo-oxidation of linear low density polyethylene: a comparison of photoproducts formation under natural and accelerated exposure. Polymer degradation and stability, 39(3):285–292, (1993).

Références

- [17] T. Ferhoum, Thèse de doctorat, Etude Expérimentale et Modélisation Numérique du comportement mécanique du PEHD à l'état vierge et après vieillissement thermique, université Mouloud Mammeri Tizi-ouzou, (2012).
- [18] D.C. Mellor, A.B. Moir, et G. Scott. The effect of processing conditions on the uv stability of polyolefins. European Polymer Journal, 9(3):219–225, (1973).
- [19] www.fsr.ac.ma/cours/.../Master%20Sc%20Anal%20Cours%20IR.pdf - Chapitre III, La spectroscopie infrarouge.
- [20] DSC Master pdf <http://www.psle.ws/french/lg.htm>.
- [21] <http://www.psle.ws/french/crystal.htm>.
- [22] N.S. Allen, M. Edge, T. Corrales, A. Childs, A. Minihan, et D. Aldcroft. Ageing and stabilisation of filled polymers: Polymer degradation and stability, 1998.
- [23] J. Lemaine et R. Arnaut. Primary hydroperoxyde in photooxidation of polyolefins and polymar, 1984.
- [24] J. Verdu. Vieillissement chimique des plastiques: aspects généraux.
- [25] E. Kramer et J. Koppelman. Measurement of oxidation stability of polyolefins by thermal analysis. Polymer Degradation and Stability, 16:261–275, 1986.
- [26] A. El hajji et S. Zaydoun. U.M. V / FSR/ Master sciences analytiques. / M9 / Cours de Spectroscopie Infrarouge/
- FreeSnell: Polyethylene spectre pehdIR
- [27] <http://ns7.freeheberg.com/~const59/CPO/Cours/materiaux/plastiques.pdf>.
- [28] LES matieres plastiques. Economie Géographique N°311 :La plasturgie, 1994.
- [29] <http://www.pslcws/french/index.htm>.
- [30] <http://www.plastic s.ca>.