2.3.3 *Isolants pulvérulents, nodulaires ou granulaires* :

Ils se présentent en général en vrac, emballés dans des sacs. Leur mise en œuvre *in situ* se fait soit manuellement, soit à l'aide d'équipements pneumatiques, dans des espaces confinés (cavité des murs) ou ouverts (combles) qui doivent être isolés (**tableau 1.7**).

Tableau 1.7 : Matériaux isolants pulvérulents, nodulaires ou granulaires

Isolant	Masse volumique (Kg/m^3)	Température limite (°C)
Silicate de calcium (compacté en plaques ou coquilles)	200 à 350	<870
Perlite expansé : en vrac agglomérée en plaques	 32 à 176 140 à 200	 272 à 760
Vermiculite (en vrac)	90 à 130	- 272 à 760
Granulats de verre cellulaire (vrac)	115 à 175	- 260 à 430
Laines minérales (vrac) : fibres de roche nodulées en flocons fibres de verre nodulées en flocons	 30 à 50 ≈ 10	 <600 <400
Liège (aggloméré en panneaux)	100 à 250	- 165 à 100
Fibres de cellulose (vrac)	30 à 50	< 100
Copeaux de mousse rigide de polychlorure de vinyle	30 à 50	< 95

Les matériaux d'origine minérale de ce type sont la perlite et la vermiculite qui se présentent respectivement sous forme de grains et de paillettes obtenus à partir de l'expansion à chaud de roches volcaniques et de mica, le granulat de verre cellulaire, les flocons de laine de roche ou de verre. Le silicate de calcium est une poudre compactée sous forme de plaques renforcées par incorporation de fibres minérales. La perlite et la vermiculite peuvent également être agglomérés et livrés sous forme de plaques. Les isolants d'origine organique de ce type sont les granulats de liège, les copeaux de mousse rigide de polychlorure de vinyle, les fibres de cellulose (obtenues à partir de papiers, de cartons, de pâte à bois avec ou sans liant et d'autres adjuvants), des perles expansées à partir de granules de polystyrène. Les granulats de liège agglomérés à l'aide de liants bitumineux ou de résines synthétiques peuvent être livrés aussi sous forme de plaques. L'utilisation des isolants appliqués *en vrac* fait intervenir la notion de surface recouverte par unité d'emballage d'isolant en vrac, posé selon les instructions du fabricant pour obtenir une performance annoncée.

2.3.4 *Superisolants* :

Ce sont des matériaux manufacturés, c'est-à-dire des matériaux microporeux de type cellulaire, comme des plaques aérogel de silice monolithique, ou pulvérulents, comme les poudres aérogel ou les poudres ultrafines (nanomatériaux) de silice (**tableau 1.8**). On peut les obtenir à partir d'isolants en poudre ou en fibre, sous vide, confinés dans un espace étanche. L'utilisation de ces matériaux isolants initialement prévue pour des applications spéciales commence à gagner le domaine du bâtiment.

MCours.com

Tableau 1.8 : Superisolants (isolants microporeux et sous vide)

Isolant	Masse volumique (Kg/m^3)	Température limite (°C)
Aérogel de silice (plaques)	70 à 230	< 600
Aérogel de silice (poudres)	200	< 800
Poudres de silice ultrafine	200 à 300	< 1000
Poudres et laines minérales sous vide	10 à 150	- 272 à760

III. Les matériaux polymères :

Les matériaux polymères ont vu leur utilisation croître dans divers domaines vu leur facilité de mise en œuvre, leur faible coût de production et leurs caractéristiques énergétiques. Un problème majeur que l'on rencontre dans ces matériaux concerne leur durée de vie. De nombreux travaux **[10-20]** ont été menés pour prédire la durée de vie. La compréhension et la prédiction de la durabilité de ces matériaux par rapport à leur dégradation sont, d'une façon générale, moins avancées et assez disparates selon le mode de vieillissement **[21, 22]**.

3.1 Polymères thermoplastiques :

Un polymère est un enchaînement de groupes organiques identiques appelés monomères. Un monomère est une suite d'atomes de carbone liés entre eux et avec d'autres éléments (H, N, Si, Cl...). On distingue les homopolymères, répétition d'une unique structure moléculaire et les copolymères, répétition de plusieurs structures différentes. Ils sont classés en deux catégories : les thermoplastiques et les thermodurcissables. Les propriétés thermodynamiques, thermomécaniques et rhéologiques des thermoplastiques varient fortement avec la température. On en distingue deux grandes familles : les amorphes et les semi cristallins. La différence entre ces deux types de matériaux est que le premier possède une transition du second ordre appelée transition vitreuse, à la température T_g, et que le second a une température de transition visqueuse plus une température de fusion T_f.

3.1.1 *Les amorphes* :

Comme dans un liquide, la configuration des chaines de macromolécule dans un solide amorphe est compacte et désordonnée. Un solide amorphe s'apparente à un liquide à très faible mobilité moléculaire. Il n'existe pas pour un amorphe de transition du premier ordre entre l'état solide et l'état liquide. On observe une variation importante de certaines propriétés à la solidification. La transition du second ordre alors observée se produit à une température de transition vitreuse. Elle correspond à une brusque variation de la mobilité moléculaire. Au-dessous de la température T_g, un matériau amorphe se comporte comme un solide.

3.1.2 *Les semi cristallins* :

Dans un cristal, on observe un ordre à grande distance. Les chaines s'arrangent de façon ordonnée et compacte : la maille cristalline est le motif élémentaire qui se répète dans les trois directions de l'espace. Les polymères ne cristallisent jamais totalement. En effet, les deux

extrémités de chaines, les défauts, les boucles, la participation d'une macromolécule à deux lamelles sont autant de cause de cristallinité imparfaite. On parle alors de semi cristallins. On utilise la notion de taux de cristallinité χ_c, fraction massique ou molaire d'unîtes structurales cristallisées par rapport à la totalité des unités présentes qui peut se calculer par méthode volumétrique ou par méthode calorimétrique. L'autre phase présente est une phase amorphe. Les thermoplastiques semi cristallins sont utilisés à une température située entre la température de transition vitreuse de la phase amorphe et la température de fusion de la phase cristalline.

3.2 Propriétés :

3.2.1 *Volume spécifique* :

Le volume spécifique des polymères est plus élève que celui des métaux parce qu'ils sont constitués d'atomes légers et adoptent des structures d'empilement non compactes. Les polymères amorphes ont un coefficient de dilatation thermique qui augmente lors de la transition vitreuse. Pour les semi cristallins, elle dépend de la transition vitreuse mais aussi de la cristallinité. La fusion de la phase cristalline provoque une dilatation isotherme qui vient s'ajouter à celle de la phase amorphe. Leur compressibilité est de l'ordre de 10^{-1} bar^{-1}.La chaleur spécifique des amorphes augmente lors de la transition vitreuse. Pour un semi cristallin, la calorimétrie montre une enthalpie de fusion.

3.2.2 *Conductivité thermique* :

La conductivité thermique des polymères est faible, de l'ordre de 0,1W/m.K. Le transport de la chaleur est assuré uniquement par les phonons dans une structure relativement désorganisée, l'énergie de cohésion n'étant pas suffisamment forte. Pour un amorphe, le maximum de conductivité se situe à la température de transition vitreuse. Pour un semi cristallin, on observe une conductivité plus forte de la phase cristalline.

3.2.3 *Module d'élasticité* :

La rigidité d'un polymère a été définie d'après les observations de Thomas Young. Celui-ci avait remarqué que, pour une petite déformation, le rapport entre la contrainte de traction appliquée à un matériau et la déformation qui en résulte est constant, tant que la limite d'élasticité du matériau n'est pas atteinte. Cette constante, nommée module d'Young ou module d'élasticité longitudinal, se calcule via la loi de Hooke : $\sigma = E \cdot \varepsilon$ (21)

Où σ est la contrainte, E le module d'Young et ε la déformation. Le module d'Young est la valeur théorique de la contrainte mécanique (Pa) qui entrainerait un allongement de 100% de la longueur initiale d'un matériau.

On dit d'un matériau dont le module d'Young est très élève (>105 Pa) qu'il est rigide. Le module d'Young des polymères est faible : environ un centième de celui du métal. Il est de plus sensible à la température.

3.2.4 *Rhéologie* :

La viscosité d'un fluide traduit l'évolution de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement, ce qui se résume comme suit :

$$\mu(\dot{\gamma}) = \frac{\tau(\dot{\gamma})}{\dot{\gamma}} \qquad (22)$$

Où μ est la viscosité dynamique en Pa.s, τ est la contrainte de cisaillement en Pa et $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement en s^{-1}.

La viscosité est habituellement notée η par les rhéologues alors que la notation usuelle des mécaniciens des fluides est μ. Nous utiliserons par la suite la notation des rhéologues pour définir la viscosité. Pour un fluide newtonien, la viscosité est une fonction constante, indépendante du taux de cisaillement. Mais la viscosité des polymères fondus est généralement non newtonienne. La **figure 16** montre l'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement. On y observe un plateau newtonien pour les faibles vitesses de cisaillement et un comportement pseudoplastique assimilable à une loi puissance pour les taux de cisaillement élevés. La viscosité est aussi thermo et piezodependante (non montrée sur la **figure 16**). Néanmoins, ce modèle ne permet pas d'expliquer tous les phénomènes observes comme le gonflement en sortie de filière. On parle alors de comportement viscoélastique. Ce comportement est usuellement formalise selon l'analogie entre le comportement des milieux viscoélastiques et celui de systèmes composes de ressorts et d'amortisseurs **[23-25]**. D'autres formalismes sont également disponibles **[26-28]**.

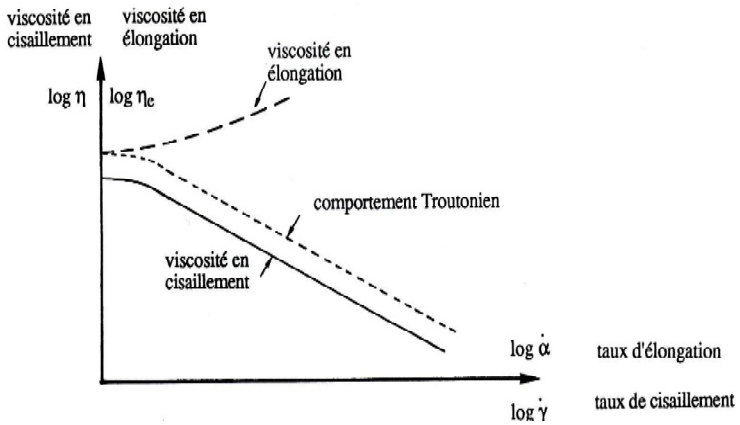
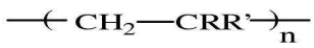


Figure 16 : Viscosité en fonction du taux de cisaillement pour un thermoplastique

3.3 Le polyéthylène :

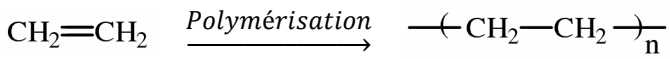
3.3.1 *Synthèse du PE* :

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



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

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



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

Les conditions de synthèse du polyéthylène influent énormément sur la structure du produit final. Le procédé dit "haute pression" est historiquement le plus ancien. Il a été découvert accidentellement par Eric 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. Difficile à reproduire, ce n'est pas avant 1935 que Michel Perrin transforma cet accident en un procédé reproductible et industrialisable. La première production industrielle a lieu en 1939.En raison des nombreuses réactions de transfert, les chaînes de polymère présentent beaucoup de ramifications (**Figure 17**).

Figure 17 : Schéma d'une chaîne ramifiée de PEBD

Ces ramifications gênent l'arrangement macromoléculaire, ce qui empêche le polyéthylène de cristalliser facilement. On le nomme Polyéthylène Basse Densité (PEBD) ou Low Density Polyethylene (LDPE). Il est défini par une densité comprise entre 0,91 et 0,94 g/cm^3.

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

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

Ces procédés permettent d'obtenir des chaines macromoléculaires linéaires qui peuvent cristallisé facilement (**figure 18**). Ce type de polyéthylène est appelé Polyéthylène Haute

Densité (PEHD) ou High Density Polyethylene (HDPE). Il est défini par une densité supérieure à 0,941 g/cm^3.

Figure 18 : Schéma d'une chaîne linéaire de PEHD

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

3.3.2 *Structure et morphologie du polyéthylène* :

La structure du polyéthylène peut être décrite à différentes échelles, partant de la macromolécule pour arriver à l'échantillon macroscopique. Cinq échelles se distinguent, la structure moléculaire, directement issue des réactions de synthèse du polymère, la structure conformationnelle ou l'arrangement spatial de la chaîne macromoléculaire, l'échelle des phases amorphe et cristalline, l'organisation entre elles sous forme de sphérolite constitue l'échelle microscopique, et enfin la dernière échelle représente l'échantillon macroscopique.

i. Structure moléculaire (échelle I) : Une macromolécule est constituée d'une chaîne principale appelée squelette sur laquelle des atomes de nature chimique différente ou des molécules peuvent se substituer de façon plus ou moins régulière, à certains atomes appartenant au monomère constitutif d'origine. Dans le cas où les groupes d'atomes disposés latéralement sur le squelette ont une structure chimique identique à celle de la chaîne principale, on parle de ramifications ou de branches. La présence de ces substituant peut avoir deux effets, soit ils rendent la chaîne principale et l'ensemble des macromolécules plus mobiles et flexibles, soit au contraire ils tendent à rigidifier l'édifice macromoléculaire. La macromolécule du polyéthylène est obtenue par la répétition de l'unité constitutive de masse molaire M_0. Le nombre de répétition n de cette unité est appelé degré de polymérisation (DP). Il est donc possible de calculer la masse molaire de la macromolécule selon l'expression $M = n \cdot M_0$. Au sein de cette macromolécule, l'association des atomes entre eux est réalisée par les forces chimiques de cohésion que sont les liaisons covalentes. Dans le cas où le degré de polymérisation DP est très faible, il est facile d'obtenir un matériau où toutes les macromolécules ont la même masse. Ceci n'est plus vrai dans le cas d'un polymère réel, où la masse des chaînes est distribuée. Les polymères réels sont plus ou moins polydispersés, ce qui

conduit à l'utilisation de la masse molaire moyenne en nombre $\overline{M}_n$ et la masse molaire moyenne en poids $\overline{M}_w$ **[29]**. Soit N_i le nombre de molécules de masse individuelle M_i, on définit alors n_i et w_i comme des fonctions de distribution normalisées telles que :

$$n_i = \frac{N_i}{\sum_i N_i} \text{ et } w_i = \frac{N_i \cdot M_i}{\sum_i N_i \cdot M_i} \tag{23}$$

A partir de ces fonctions de distribution, on peut calculer la masse molaire moyenne en nombre et la masse moyenne en poids qui sont respectivement :

$$\overline{M}_n = \sum_i n_i \cdot M_i = \frac{\sum_i N_i \cdot M_i}{\sum_i N_i} \tag{24}$$

$$\overline{M}_w = \sum_i w_i \cdot M_i = \frac{\sum_i N_i \cdot M_i^2}{\sum_i N_i \cdot M_i} \tag{25}$$

A partir de ces valeurs moyennes, on peut déterminer le coefficient de distribution des masses molaires, ou indice de polymolécularité correspondant au rapport $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ caractéristique de l'homogénéité des masses molaires. La masse molaire des chaînes macromoléculaires constitue un paramètre très important conditionnant les propriétés d'un matériau polymère.

ii. Structure conformationnelle (échelle II) : La chaîne macromoléculaire est caractérisée par une conformation locale qui correspond à l'orientation relative des segments et des groupes latéraux des chaînes. La conformation locale dépend de la structure covalente locale et des interactions entre atomes et groupements d'atomes. Elle résulte des possibilités de rotation autour des liaisons covalentes en fonction de l'encombrement stérique des différents groupements fixés sur la chaîne. L'autre caractéristique des chaînes macromoléculaires est la conformation globale à l'échelle de la chaîne (**Figure 19**).

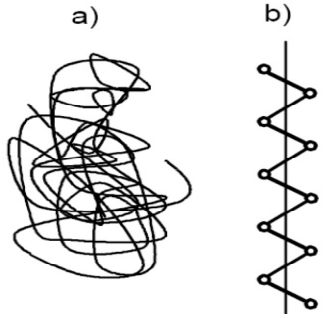


Figure 19 : Conformations globales de la chaîne macromoléculaire du polyéthylène
a) Pelote statistique; b) Zigzag plan.

Elle définit la position relative des atomes de carbone constituant l'ossature de la chaîne. Dans le cas du PE, la chaîne macromoléculaire peut adopter deux conformations globales : en pelote statistique ou en zigzag plan (**Figure 20**). L'arrangement de la chaîne macromoléculaire sous forme de pelote statistique concerne la phase amorphe du polymère, lui prodiguant la même conformation à l'état solide et à l'état fondu.

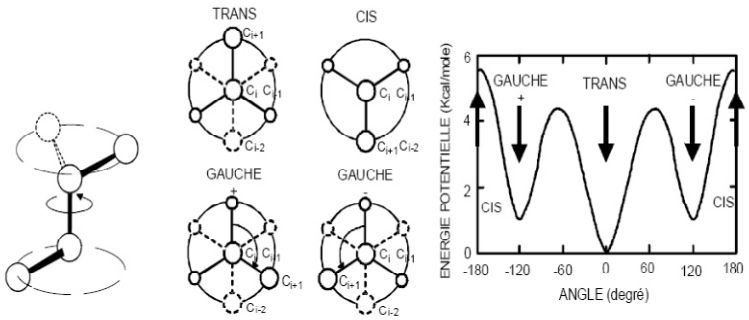


Figure 20 : Conformations locales du polyéthylène : a) Rotation d'une liaison covalente ; b) Convention d'angle de Newmann ; c) Potentiel d'interaction **[30]**.

Les enchevêtrements joueront un rôle important dans le comportement mécanique du polymère en lui donnant des propriétés viscoélastiques **[30, 31]**. La structure conformationnelle de type zigzag plan implique la phase cristalline du polyéthylène.

iii. Structure des états amorphe et cristallin (échelle III) : 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 Walls. La configuration la plus stable et la plus couramment rencontrée est la maille orthorhombique (**Figure 21**), dont les paramètres déterminés par Bunn en 1939 **[32]** sont : a = 0,740 nm, b = 0,493 nm, c = 0,253 nm, l'axe c correspondant à l'orientation des chaînes macromoléculaires. La phase amorphe, quant à elle est caractérisée par l'absence d'ordre à grande distance, c'est-à-dire, l'ordre des macromolécules par rapport à leurs proches voisins, à la différence d'un ordre à courte distance, qui décrit les états d'ordre qui ne se rapportent qu'aux premiers voisins. L'agitation thermique entraîne l'apparition et la disparition continuelle de ces ordres.

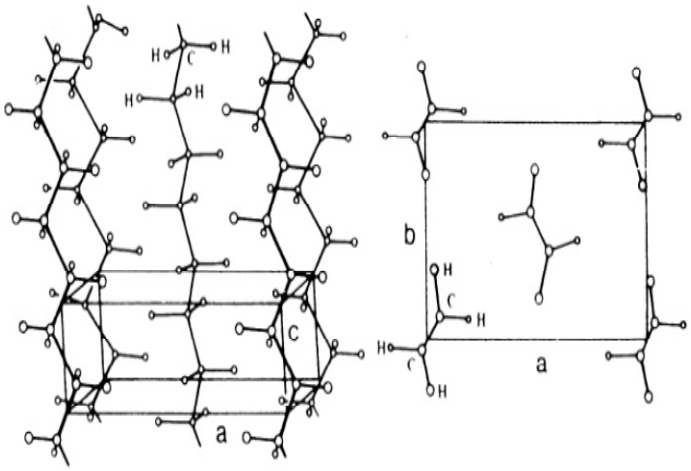


Figure 21 : Maille cristalline du polyéthylène.

A l'état amorphe, les macromolécules linéaires sont imbriquées de façon complexe et leur comportement dépend largement de la température. A haute température, elles adoptent une conformation en pelote statistique. Si l'on refroidit le polymère, l'état structural va se figer,

c'est la transition vitreuse (T_g). Structurellement, cette zone amorphe est constituée de différents types d'organisation au niveau de ses chaînes : elle contient des boucles de chaînes repliées repénétrant dans les cristallites, des chaînes traversant plusieurs cristallites, des extrémités de chaînes et même des chaînes indépendantes **[32]**. De plus la phase amorphe est caractérisée par une entropie et une enthalpie plus élevées que la phase cristalline. Une troisième phase, appelée interphase faisant l'intermédiaire entre la phase cristalline et la phase amorphe a pu être mise en évidence par spectroscopie Raman **[33, 34]**. Celle-ci est partiellement ordonnée et constituée de segments de chaîne en conformation trans. La stabilité du polymère est assurée par les liaisons inter macromoléculaires de type Van der Waals entre les différents segments de chaîne. Celles-ci sont d'énergie beaucoup plus faible que les liaisons intra moléculaires de type covalente que l'on trouve entre les atomes constituant la chaîne. Elles sont résumées dans le **tableau 1.9** :

Tableau 1.9 : Caractéristiques des différents segments de chaîne polymères

Type de liaison	Covalente		Van Der Walls		
	C – C	C – H	C…C	C…H	H…H
Energie (KJ/Mol)	19,8	23,7	0,1 – 0,5	0,7 – 1,2	0,1 – 0,5
Distance (nm)	0,154	0,109	0,34 – 0,85	0,29 – 0,7	0,23 – 0,6

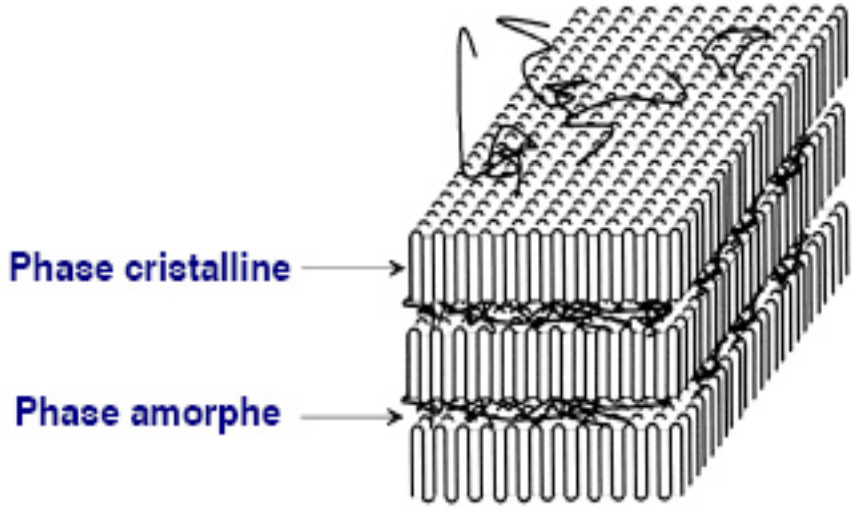


Figure 22 : Morphologie semi cristalline du polyéthylène.

L'arrangement de ces phases constituant l'échelle IV se fait par une alternance de lamelles cristallines et de zones amorphes (**Figure 22**), les lamelles cristallines étant connectées à la phase amorphe par des fragments de molécules appelées molécules de liaisons **[29]**.

iv. Arrangement des cristaux et de la phase amorphe (échelle IV) : Dans les polymères cristallisés à partir de l'état fondu comme le polyéthylène, les lamelles cristallines ainsi que la phase amorphe s'organisent en arrangements semi-cristallins dont la taille peut varier d'un micromètre à plusieurs millimètres. Les plus communément rencontrés sont les sphérolites (**Figure 23**).

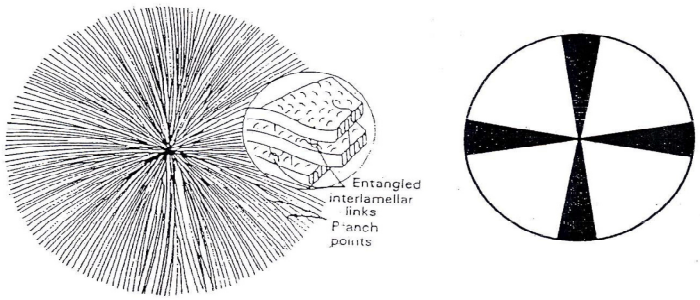


Figure 23 : Représentation schématique des sphérolites et des lamelles le constituant.

Un sphérolite est un arrangement polycristallin, constitué de lamelles cristallines radiales séparées par la phase amorphe. Ils croissent à partir de leur centre avec une symétrie sphérique jusqu'à entrer en contact entre eux de façon à occuper tout l'espace disponible. La direction radiale correspondant à la direction de croissance représente une direction cristallographique. Pour le polyéthylène, cette direction correspond à l'axe b de la maille orthorhombique. Les propriétés optiques des sphérolites permettent d'en faire une observation optique entre polariseurs croisés présentant une extinction en croix de Malte (**Figure 24**).

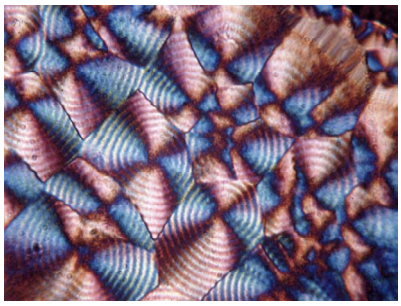


Figure 24 : Sphérolites du PE observés en microscopie optique en lumière polarisée.

Une autre méthode d'observation consiste à réaliser une attaque acide visant à dissoudre la phase amorphe, la visualisation est faite à l'aide d'un microscope à force atomique **[35]**.

3.3.3 *Propriétés physiques* :

De nombreuses propriétés physiques des polymères ont été étudiées durant les dernières décennies, telles que la fusion, la cristallinité, les propriétés diélectriques etc.… Dans le cadre de cette étude, nous allons uniquement nous focaliser sur les propriétés de cristallinité et des processus de relaxation, qui nous servirons dans la suite de l'étude pour suivre les différents phénomènes intervenant au cours des vieillissements photochimique.

i. Cristallinité et fusion : La densitométrie permet d'obtenir le taux de cristallinité à partir de la détermination expérimentale de la masse volumique ρ du matériau et en considérant les masses volumiques de la phase amorphe (ρ_a) et cristalline (ρ_c). Les taux de cristallinité en masse χ_{cm} et en volume χ_{cv} sont donnés par les relations :

$$\chi_{cm} = \chi_{cv} \cdot \frac{\rho_c}{\rho} \qquad (26)$$

$$\chi_{cv} = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \quad (27)$$

Une deuxième méthode de mesure de la cristallinité utilise la diffraction des rayons X aux faibles angles. En effet à partir d'un diffractogramme, il est possible de déconvoluer un halo amorphe et les pics cristallins. Le taux de cristallinité en masse est alors déterminé à partir de l'aire totale des pics cristallins C divisée par l'aire totale de tous les éléments diffractant cristallins et amorphes C + A **[36]** :

$$\chi_{cm} = \frac{C}{C + A} \quad (28)$$

Nous pouvons également avoir accès au taux de cristallinité par Aanalyse Enthalpique Différentielle (AED). En effet la mesure de l'enthalpie de fusion ΔH_f du matériau permet de déterminer χ_{cm} à partir de l'expression **[37, 38]** :

$$\chi_{cm} = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^\circ} \quad (29)$$

Où ΔH_f° : l'enthalpie de fusion du polyéthylène totalement cristallin qui vaut 285 J/g **[39]**.

Différentes valeurs de ΔH_f° sont proposées dans la littérature allant de 285 à 293 J/g **[29, 38, 40, 41]**. De plus, La température de fusion dépend directement de la taille des lamelles cristallines, ainsi du fait que le matériau possède une distribution de taille de lamelles, le processus de fusion se produit dans une plage de température dépendant de cette distribution. Il est alors possible de définir une température moyenne de fusion T_f qui est la température où le maximum d'énergie est absorbé par cette étape.

ii. Processus de relaxation : Dans le PE, il est généralement observé trois processus de relaxation : γ, β et α par ordre de température croissante. Ils sont observables par spectroscopie mécanique ou diélectrique. La relaxation γ qui a lieu vers T_γ = - 120°C caractérise des mouvements moléculaires dans la phase amorphe. C'est la relaxation principale associée à la transition vitreuse. Plus le taux de cristallinité est élevé, moins le pic est intense et plus T_γ est importante. Cette température de transition vitreuse varie inversement avec la masse moléculaire en nombre. En outre, le nombre et la disposition des ramifications dans une macromolécule influent sur la transition vitreuse. En général, plus les films polymères sont petits et symétriques, plus la température de transition vitreuse est faible. L'énergie d'activation de cette transition est comprise entre 50 et 100 kJ/mol.

La deuxième relaxation a lieu aux alentours de T_β = -20 °C. L'origine de cette transition est plus complexe, trois processus semblent y participer **[42]** :

- Mouvements de segments de chaînes de la phase amorphe,
- Mouvements de molécules en région interfaciale phase amorphe/phase cristalline,
- Des mouvements de boucles de repliement « libres » dans les lamelles cristallines.

L'énergie d'activation de cette transition est comprise entre 120 et 400 kJ/mol.

La relaxation α se produite entre T_α=50°C et 100°C et s'explique par des mécanismes intralamellaires. Ils se caractérisent par des mouvements coopératifs impliquant toute la longueur des chaînes cristallines se traduisant par un glissement des chaînes par cisaillement. Plus le taux de cristallinité et l'épaisseur des lamelles augmentent, plus la transition α est marquée et plus T_α est élevée. L'énergie d'activation de ce processus est comprise entre 100 et 400 kJ/mol. Cette relaxation α se caractérise dans certains cas par l'apparition d'un second pic noté α'. Plusieurs hypothèses sont émises pour expliquer ce phénomène. Ce second pic pourrait provenir d'une cristallinité hétérogène au sein du matériau, une hypothèse consiste à dire que le pic α' provient de phénomènes de glissement à la surface des lamelles conduisant à une flexion de celles-ci. Une dernière approche suppose que α provient d'un glissement inhomogène des lamelles et que α' résulte d'un glissement homogène des lamelles **[30]**.

iii. Dilatation : Sous l'effet d'une variation de température, le PE aura tendance à se dilater ou se rétracter. La variation de température entraînera une variation de longueur ΔL de l'échantillon calculée par la formule suivante : $$\Delta L = L \cdot \alpha \cdot \Delta T \quad (30)$$

L : Longueur considérée, ΔL : Variation de longueur, ΔT : Variation de température, et α **:** Coefficient de dilatation.

En fonction de la température, le coefficient de dilatation évolue. En règle générale, pour un calcul approché, une valeur de $2 \cdot 10^{-4}$ convient.

iv. Tenue à l'UV : Une exposition aux UV trop longue peut entraîner une décoloration et une diminution sensibles des qualités intrinsèques du matériau. Le PE noir comporte du noir de carbone qui lui permet d'augmenter de manière considérable cette tenue aux UV. Ainsi, le PE noir a une remarquable stabilité au vieillissement.

v. Tenue au gel : Le PE apporte une sécurité sans égal, vis à vis des risques de gel. Il a :

- La grande souplesse du film en PE lui permet de bien résister au gel,
- Le PE se prête à la déformation due au gel puis reprend sa forme initiale au dégel,
- Le PE peut supporter des températures pouvant aller jusqu'à -40°C,
- Le PE apporte une résistance thermique très importante,
- Le gel n'alterne pas la tenue de l'échantillon et sa souplesse lui permet de se prêter aux déformations dues à l'augmentation du volume lorsque le fluide gèle.

3.3.4 *Propriétés chimiques* :

i. Résistance chimique : Le PE a une bonne tenue chimique pour les cas les plus courants. Il résiste aux sels, aux acides et aux alcalis en solution aqueuse diluée. De nombreux solvants peuvent être acceptés jusqu'à 50°C. La résistance chimique des films en PE dépend de plusieurs paramètres comme le milieu, la concentration, la température, la charge. Le PE

possède l'une des meilleures tenues chimiques de l'ensemble des matières synthétiques. Il présente l'avantage d'avoir une bonne tenue au H_2S et résiste généralement très bien, dans des gammes importantes de concentration et de température, aux acides et aux eaux usées. Il résiste à des fluides ayant des valeurs de PH pouvant aller de 1,15 à 14.

ii. Perméation : La Perméation aux produits pétroliers est pour le PE très faible. La Perméation est un phénomène qui est fonction, entre autre des matériaux, de l'épaisseur, de la température. Le PE de dernière génération présente de très bonnes résistances à la Perméation.

iii. Corrosion : Le PE présente l'avantage d'être totalement inerte chimiquement pour les plages de températures conventionnelles. Ainsi, son utilisation garantit une pérennité maximale à la conduite et à son dimensionnement. En effet, il ne se concorde pas, ne se pique pas et ne rouille pas. Son épaisseur ne peut être modifiée ni par une corrosion électrique, ni par une corrosion chimique (insensibilité totale). Cette insensibilité à l'environnement évite d'onéreuses études de sol, tout en garantissant que les changements de propriétés environnementaux n'auront aucune incidence sur la tenue de la conduite.

IV. Vieillissement des polymères semi-cristallins :

Le vieillissement des thermoplastiques se manifeste par une dégradation souvent irréversible de leurs propriétés physiques, chimiques ou mécaniques. Ce phénomène de dégradation entraîne la notion de « durée de vie » du matériau, où le temps nécessaire pour qu'une propriété atteigne un seuil critique en dessous duquel le matériau n'a plus les propriétés attendues. Les différents mécanismes responsables de la dégradation des polymères peuvent être classés dans deux grandes catégories : les vieillissements physiques et chimiques.

4.1 Vieillissement physique :

On appelle vieillissement physique tout phénomène de vieillissement n'impliquant pas une altération chimique des macromolécules ou des additifs. On distingue :

- Les vieillissements physiques avec transfert de masse dans lesquels de la matière est adsorbée ou désorbée par le matériau (pénétration de solvants, migration d'adjuvant,…).
- Les vieillissements physiques sans transfert de masse, où il n'y a pas d'échange de ce type, concerne les vieillissements sous contrainte mécanique et les phénomènes de relaxation.

4.2 Vieillissement chimique :

Le vieillissement chimique concerne quant à lui tous les phénomènes conduisant à une modification chimique du matériau. Dans la pratique, il s'agit le plus souvent d'un vieillissement entraîné par l'attaque d'un réactif chimique. On rencontre donc différents modes de dégradation, tels que thermochimique, radiochimique, hydrolytique ou

photochimique. Dans le cadre de cette étude, c'est le vieillissement photochimique qui nous intéresse. Donc, on va s'intéresser au processus de la photo-oxydation.

i. Principe fondamental : L'acte primaire de tout processus de photodégradation est l'absorption d'une énergie lumineuse dans l'UV ou dans le visible. Cette absorption est due à la présence de chromophores dans le matériau (impuretés, défauts, produits d'oxydation etc.) **[43]**. La molécule est 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 (une élévation de température permet seulement d'atteindre une énergie potentielle inférieure à 100 kJ/mol). Ainsi la photo-oxydation autorise certains processus inexistant en thermo-oxydation **[44]**. La seule condition pour l'initiation du processus de photo-oxydation est que la radiation puisse promouvoir la molécule à l'état excité suivant la loi de Planck : $\Delta E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$ (31)

Avec E l'énergie, h la constante de Planck, ν la fréquence, c la vitesse de la lumière et λ la longueur d'onde.

Il faut donc que la longueur d'onde du photon incident soit telle que : $\lambda < \frac{h \cdot c}{\Delta E}$ (32)

Dans certain cas, l'énergie de l'état excité peut être transférée de l'espèce absorbante à une autre espèce non absorbante. Si D est la molécule donneuse et A la molécule accepteuse, la réaction peut être écrite comme ceci : $D_0 + h \cdot \nu \rightarrow D^*$ et $D^* + A_0 \rightarrow D_0 + A^*$. Une molécule absorbante peut transférer l'énergie à une molécule non absorbante et lui donner la possibilité de réagir à partir de son état excité, ce qui lui aurait été impossible si elle était isolée.

Par définition, le vieillissement par photo-oxydation se développe sous l'action conjointe des ultraviolets et de l'oxygène, ce qui en fait une des principales causes du vieillissement des polymères. Il appartient à la classe des vieillissements chimiques associés aux phénomènes d'oxydation. Contrairement au vieillissement physique, il entraîne des modifications chimiques des chaînes macromoléculaires, de façon préférentielle en surface des échantillons. L'épaisseur dégradée étant fonction décroissante de la capacité d'absorption du matériau, le facteur limitant de ce processus est donc la capacité de l'oxygène à diffuser dans le matériau **[45, 46]**. Pour décrire les réactions mises en jeu lors de la photo-oxydation, il est possible de se baser sur un schéma composé essentiellement de trois étapes :

- Amorçage : polymère ou impureté$\rightarrow P^{\bullet}$
- Propagation : $P^{\bullet} + O_2 \rightarrow PO_2^{\bullet}$; $PO_2^{\bullet} + PH \rightarrow PO_2H + P^{\bullet}$
- Terminaison : $PO_2^{\bullet} + PO_2^{\bullet} \rightarrow$ Produits inactifs

Divers mécanismes de terminaison peuvent être envisagés :

$PO_2^{\bullet} + PO_2^{\bullet} \rightarrow POOOOP$(Structure très instable).

$POOOOP \rightarrow PO_2^{\bullet} + PO_2^{\bullet} + O_2$

$PO^{\bullet} + PO^{\bullet} \rightarrow POOP$(Combinaison)

$P''HO^{\bullet} + P'O^{\bullet} \rightarrow P'' = O + P' - OH$ (Dismutation)

La formation des hydroperoxydes (PO_2H), les peroxydes (PO_2P), les cétones, les aldéhydes ($P' = 0$) ou les alcools (POH) est envisageable avec ce processus standard.

Les phénomènes de dégradation mis en jeux lors de la photodégradation sont communs à tous les autres vieillissements chimiques et regroupent principalement les mécanismes de rupture de chaîne et de réticulation **[47]**.

ii. Mécanisme de coupures de chaîne : Il se traduit par une diminution de la masse moléculaire moyenne du polymère et peut être schématisé par la **Figure 25** :

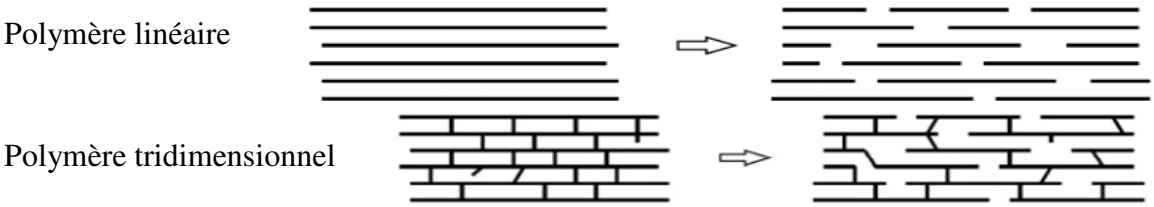


Figure 25 : Processus de coupures de chaînes macromoléculaires.

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

iii. Réticulation : C'est le processus inverse de la coupure de chaîne, il se traduit par la formation de ponts entre les segments voisins de macromolécules (**Figure 26**).

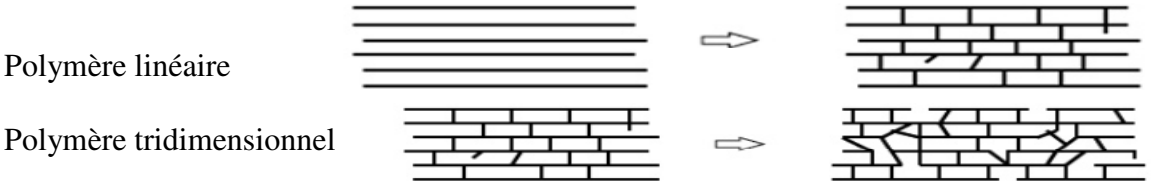


Figure 26 : Représentation schématique des processus de réticulation dans un polymère.

Ce mécanisme de dégradation se traduit par une augmentation de la masse moléculaire moyenne à cause de l'association des différentes chaînes. Cependant ces deux mécanismes interviennent dans la plupart des cas simultanément, rendant ainsi l'étude de la photodégradation des polymères complexes **[48-49]**.

4.3 Vieillissement du polyéthylène :

C'est un polymère très répandu dans les applications énergétiques en raison de son faible coût, de sa facilité de mise en œuvre, de ses propriétés barrières à l'eau, ou encore de sa

résistance à l'humidité et aux principaux agents chimiques. Cependant, en environnement extérieur, plusieurs facteurs tels que le lessivage par l'eau de pluie, les rayonnements ultra-violets (UV) et les variations saisonnières de température peuvent entraîner une dégradation chimique du polymère et, à terme, sa fragilisation **[50]**. La durabilité des polyéthylènes a retenu l'attention de nombreuses équipes de recherche et elle a donné lieu à la publication des dizaines d'ouvrages et des milliers d'articles. Malgré l'abondance de travaux relatifs à ce sujet, des zones d'ombre persistent sur les différents mécanismes de vieillissement et il n'existe pas encore de méthodologie générale de prédiction de la durée de vie dans ce domaine. Cette étude bibliographique vise à définir l'état de l'art relatif au comportement à long terme des films en polyéthylène utilisées sur les dispositifs à effet de serre. Nous aborderons les problèmes liés au vieillissement du polyéthylène tel qu'il est décrit dans la littérature. Après un bref rappel des différents agresseurs environnementaux pouvant induire des dégradations sur ce type de polymère, une description approfondie des mécanismes physiques et chimiques de perte des antioxydants, de thermo-oxydation et photo-oxydation du polymère PE, sera réalisée à l'échelle moléculaire. Nous poursuivrons cette partie en décrivant les conséquences de l'oxydation aux échelles macromoléculaire et morphologique.

4.3.1 *Perte physique des antioxydants* :

➢ Perte physique par extraction : Les principales études menées sur l'extraction des antioxydants visent à prédire la durabilité des conduites d'eau, des géomembranes ou des films minces d'emballage alimentaire en PE **[51-56]**. Mueller et Jackob **[57]** ont étudié la durabilité de géomembranes en PEhd immergées dans l'eau à 80°C pendant 6 ans en se basant sur des mesures du temps d'induction à l'oxydation (TIO). Leurs observations les ont amenés à définir deux régimes cinétiques distincts de perte des antioxydants (**Figure 27**) :

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

Smith et al. **[58]**, ont également décrit, à l'aide de la même méthode, l'évolution en deux étapes dans le cas de tuyaux en PEmd immergés dans l'eau entre 80°C et 105°C. Néanmoins, selon ces auteurs, la deuxième étape d'extraction débuterait plus tôt dès que le TIO atteint 30 à 50% de la valeur initiale. Des tendances similaires ont été décrites dans le cas de films et de plaques en polypropylène (PP), PE réticulé (PEx) ou PEmd, stabilisés à l'aide de différents antioxydants de type phénolique, immergés dans l'eau à différentes températures **[59-61]**.

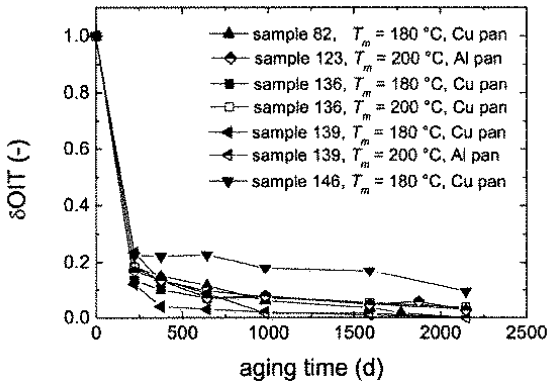


Figure 27 : Stabilité résiduelle d'une géomembrane en PEhd en fonction de son temps d'immersion dans l'eau à 80°C. **[57]**

D'autres auteurs se sont intéressés à l'influence de la température sur la vitesse d'extraction des antioxydants. Hsuan et Koerner **[57]** ont étudié la stabilité de géomembranes en PEhd immergées dans de l'eau entre 55°C et 85°C. Leurs observations révèlent une diminution du TIO au cours du temps (de 25% à 55°C et de 75% à85°C au bout de 25 mois d'exposition) et une dépendance de la vitesse d'extraction avec la température. A partir des courbes cinétiques de TIO, ces auteurs ont déterminé les lois de variations de TIO et de la vitesse maximale d'extraction des antioxydants (S) avec le temps et la température d'exposition :

$$TIO = TIO_0 \cdot \exp(-S \cdot t) \tag{33}$$

$$S = S_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \tag{34}$$

TIO_0 est le temps d'induction à l'oxydation initial (en min), S_0 un facteur pré-exponentiel (en min^{-1}) et E_a une énergie d'activation (en kJ/mol).

➢ Comparaison des phénomènes d'extraction et d'évaporation : Cette comparaison a donné lieu à de nombreuses publications. Lundbäck et al. **[52]** se sont intéressés à des plaques en PE réticulé stabilisées par un antioxydant phénolique de type Santonox R. Les résultats obtenus par suivi du TIO au cours du vieillissement dans l'air et dans l'eau entre 75°C et 95°C sont résumés sur la **figure 28**. Ces auteurs observent des diminutions importantes de TIO dans le cas des films immergés (de 46% à 92% après 1600h d'exposition) alors que les diminutions sont jugées négligeables dans l'air ou l'azote. Ainsi, selon Lundbäck et al. **[52]**, les phénomènes d'évaporation seraient négligeables devant l'extraction. Par ailleurs, Smith et al. **[58]**, ont étudié les pertes en antioxydants de tuyaux en polyéthylène de moyenne densité (PEmd), stabilisés à partir d'un mélange synergique conventionnel d'antioxydants (phénol et phosphite), dans l'air et l'eau entre 80°C et 105°C. En se basant sur les profils de TIO, ils ont observé, dans les deux cas, une diminution du TIO attribuée à une perte des antioxydants respectivement par évaporation et par extraction. Pour chaque température, ces auteurs ont déterminé des coefficients de diffusion, d'évaporation et d'extraction. La détermination de ces

paramètres a permis à Smith et al. **[58]** de pouvoir simuler numériquement les pertes par extraction et par évaporation et d'estimer qu'en cas d'une double exposition air/eau, à chaque température, l'extraction représenterait environ 75% des pertes totales en antioxydants alors que l'évaporation n'en représenterait seulement que 25%. Sangam et Rowe **[62]** ont observé, dans le cas de géomembranes en PEhd exposées dans l'air et l'eau entre 22°C et 85°C, une diminution du TIO avec le temps d'exposition. En se basant sur ces résultats, ces auteurs ont exprimé les vitesses (s) d'évaporation et d'extraction à l'aide d'une loi d'Arrhénius :

- Cas de l'évaporation : $\ln(s) = 15{,}901 - 6480/T$ (35)
- Cas de l'extraction : $\ln(s) = 16{,}054 - 6305/T$ (36)

En faisant le rapport des vitesses de ces deux processus, Sangam et Rowe **[63]** ont estimé que la perte physique des antioxydants serait 1,6 à 2,4 fois plus rapide dans l'eau que dans l'air.

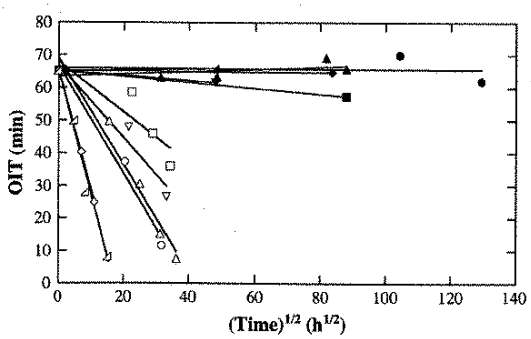


Figure 28 : Stabilité résiduelle de plaques PEx stabilisées par le Santonox R en fonction du temps d'exposition dans différents environnements **[52]**.

Cette partie a mis en évidence deux processus de perte physique des antioxydants : l'évaporation et l'extraction. Les pertes engendrées par ces deux processus obéiraient, d'après l'ensemble des auteurs cités, à une loi d'Arrhénius. De plus, il semblerait que les pertes par extraction soient environ deux fois plus rapides que celles par évaporation à une même température. Selon une hypothèse avancée par Calvert et Billingham **[64]**, la protection contre l'oxydation resterait active tant que les pertes ne dépassent pas 90% de la concentration initiale en antioxydants. Au-dessus de cette valeur critique, le polymère ne serait plus protégé contre les agressions chimiques de l'environnement extérieur. Comme décrit précédemment par Sangam et Rowe **[62]**, la perte de la stabilisation peut s'expliquer par des phénomènes physiques (évaporation et extraction) mais aussi par des phénomènes chimiques. Afin de pouvoir décrire les principales réactions chimiques de stabilisation du polymère, il paraît indispensable de décrire au préalable les produits de dégradation apparaissant au cours de l'oxydation du PE. Dans la partie suivante, nous commencerons par donner une description des mécanismes de thermo- et photo-oxydation du PE pur avant de montrer comment les principaux stabilisants industriels essaient de retarder l'apparition de ces mécanismes.

MCours.com