

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOUKHTAR ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOUKHTAR ANNABA



جامعة باجي مختار-عنابة

Faculté des sciences de l'ingénieur
Département de métallurgie et génie des matériaux

Année 2012

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de MAGISTER

Caractérisation Morphologique et Mécanique
du Polyéthylène Semi Cristallin Extrudé

Option: Endommagement des Matériaux

Présenté par: LABED Abdellatif

Directeur de mémoire: Kamel Chaoui Pr Université Badji Mokhtar d'Annaba

DEVANT LE JURY

Président: Mohamed lamine FARES Pr Université Badji Mokhtar d'Annaba

Examineurs: Moussa Zahzouh Pr Université Badji Mokhtar d'Annaba

Lakhdar Boulanouar Pr Université Badji Mokhtar d'Annaba

Abdelhamid. Souahi Mc Université Badji Mokhtar d'Annaba

Résumé

Les tubes en polyéthylène à haute densité, sont largement employés dans l'industrie pour la conduite des fluides, au travers de deux applications principales: Les canalisations de l'eau potable et du gaz naturel. Donc l'utilisation de ces tubes dépendent de l'application visée et aux exigences des divers constructeurs. Les propriétés dépendent fortement des conditions de mise en œuvre qui est l'extrusion pour notre thème, une technique de transformation continue des matières thermoplastiques utilisées pour fabriquer des produits finis ou semi finis et en particulier la calibration qui nous apparaît comme l'étape clé dans le développement de la structure du polyéthylène au cours du procédé.

Cependant, la variation morphologique en fonction des conditions appliquées lors de la mise en œuvre est encore très mal comprise, ce qui ne permet pas d'améliorer les caractéristiques mécaniques des tubes de façon systématique. L'objectif de notre travail sera donc de caractériser ces polymères dus aux effets des paramètres de mise en forme sur la structure (cristallinité) des tubes et de faire une quantification par des méthodes prédéfinies d'avance, et nous essayons à la fin de faire un couplage entre la morphologie et les propriétés mécaniques de ces matériaux.

ملخص

تستعمل الأنابيب (PEHD) في المجال الصناعي لنقل السوائل من خلال تطبيقين عامين و هما شبكة قنوات لنقل الماء و الأخرى لنقل الغاز الطبيعي. إذن استخدام هذه الأنابيب خاضع لتطبيق معين و كذلك لمتطلبات المنشئين المتنوعة. خواص (PEHD) خاضعة لشروط تكوين هذه الأنابيب و هو التشكيل بالكبس الذي يهم موضوعنا، و هي تقنية لصناعة منتجات كاملة و نصف كاملة و خاصة تحديد سعة الأنابيب التي تبدو لنا المرحلة الحاسمة تطور بنية البلمر خلال التكوين.

في حين التغيرات المرفولوجية بدلالة الشروط المطبقة وفق التشكيل لا تزال مبهمة، مما لا يسمح بتحسين الخصائص الميكانيكية للأنابيب. الهدف من هذا العمل توصيف هذا البلمر الناتج عن تأثير عوامل التشكيل على البنية (بلورة) و تحديد كمية نسبة البلورة بطرق معرفة مسبقا. في الأخير نحاول أن نربط بين المرفولوجيا والخصائص الميكانيكية لهذا النوع من المواد.

Abstract

Pipes in high density polyethylene HDPE, are used extensively in the industry for the conduct of fluids, through two main applications: Pipelines of the drinking water and the natural gas. Therefore the use of these pipes depends on the application aim and to various constructor requirements. Properties depend strongly on manufacturing conditions that is the extrusion for our theme, a technique of continuous transformation of thermoplastic matters used to manufacture the finished products or semi finish and in particular the calibration that appears us as the key stage in the development of the structure of the polyethylene during the process.

However, the morphological variation according to conditions applied at the time of the manufacturing is again very badly understood, what doesn't permit to improve the mechanical features of systematic way pipes. The objective of our work will be therefore to characterize these polymers owed to effects of parameters appropriate in shape on the structure (crystallinity) of pipes and to make quantification of crystallinity ratio by methods predefined of advance, and we try to make a coupling between the morphology and the mechanical properties of these materials.

Dédicaces

JE DÉDIE CE MÉMOIRE À MES DEUX PARENTS MOHAMED et

ZOHRA, MA TRÈS CHÈRE FEMME I ET MES DEUX ENFANTS

YAHIA BAHEDDINE ET AHMED AYOUB. SANS OUBLIER TOUS MES

FRÈRES ET SCEURS, MA FAMILLE AINSI QUE MES BEAUX

PARENTS NOUREDDINE ET AFIFA ET AINSI QUE LEURS ENFANTS.

Remerciements

Ce travail représente l'aboutissement de trois années d'efforts, accompli au sein du centre de recherche nucléaire d'Alger (CRNA), le centre de recherche CRD de Boumerdes, et ainsi le laboratoire L.E.A.M (transformations microstructurales) du département de physique, université d'Annaba.

Je tiens à remercier en premier lieu mon encadreur professeure **K. CHAOUI**, en particulier pour son enthousiasme, son avis et ses critiques toujours très pertinents sur le sujet, ses idées et ses conseils éclairés par son expérience et ses très larges compétences scientifiques. Sans oublier Monsieur **A. DERCOUNI** pour ses encouragements, ses conseils durant l'année théorique.

J'ai eu le plaisir également de partager des moments de convivialité avec les membres du CRNA pour m'avoir accueilli au sein de leur centre, et qui sont respectivement M^{er} **M. BELAMRI** le (directeur de la division technique nucléaire), le Dr **N. SOUAMI** (chef de département) et enfin M^{me} **Z. MELZI** (responsable du laboratoire DRX).

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur **F. FARFERA** et M^{me} **K. GUELLIL** du centre de recherche CRD de Boumerdes.

Merci également au Dr **M. BENCHIHEUB** chef du département de physique, d'avoir sacrifié son temps précieux, d'avoir été patient et exécuté lui même les essais de la DSC dans son laboratoire.

Je suis très reconnaissant à Monsieur **S. BELHADI** et M^{me} **M. KADDECHE** pour leurs aide, pour leurs soutiens à la résolution des problèmes techniques de mon mémoire.

J'aimerais exprimer toute ma gratitude au directeur de TECHNOCID Monsieur **M. MANSOUR**, non avare de son temps et dont provient une partie des mes résultats. Ma plus grande reconnaissance à toute ma famille, mes parents, mes amis, pour leur soutien constant et leurs conseils avisés tout au long de ce travail.

Enfin, je tiens à remercier les membres du jury qui ont accepté de juger ce travail.

Table des matières

Dédicaces	1
Remerciements	2
Table des matière	3
Introduction	6
Introduction général.....	7
Chapitre I: Synthèse des travaux	9
I. Vocabulaire et rappel sur les matières plastiques.....	10
I.1. Microstructure des polymères.....	11
I.2. Constitution chimique des polymères.....	11
I.3. Différents états de polymères thermoplastiques (classement physique)	15
I.3.1. Polymères amorphes.....	15
I.3.2. Polymères cristallins.....	17
I.4. Description des structures semi cristallines et morphologie dans les procédés de mise en forme.....	20
I.5. Morphologie de base des polymères semi cristallins dans les conditions statiques.....	21
I.5.1. Lamelle cristalline.....	22
I.5.2. Sphérolite.....	22
I.6. Aptitude des polymères à cristalliser.....	24
I.6.1. Cas des thermoplastiques isotropes.....	24
I.6.2. Cristallisation par étirage (cisaillement)	27
I.7. Masse molaire.....	30
I.7.1. Influence de la masse molaire sur les propriétés.....	30
I.8. Taux de cristallinité.....	31
I.9. Aperçu sur propriétés mécaniques des polymères semi cristallins et leurs applications.....	33
I.9.1. Définition et propriétés mécaniques des polymères.....	33
I.9.2. Comportement mécanique de polymères semi cristallins.....	33
I.9.3. Quelques polymères semi cristallins et leurs applications.....	36
Chapitre II: Analyse de l'extrusion des tubes en PEHD	40
II. Mises en forme des polymères.....	41

II.1. Extrusion des tubes en PEHD.....	41
II.2. Principe de fonctionnement d'une extrudeuse.....	43
II.2.1. Tête d'extrusion.....	45
II.3. Etapes d'une ligne d'extrusion.....	46
II.3.1. Introduction.....	46
II.3.2. Calibrage.....	46
II.3.3. Refroidissement.....	48
II.3.4. Tirage des profilés.....	48
II.3.5. Réception des profilés terminés.....	49
Chapitre III: Méthodes expérimentales et préparation des échantillons.....	50
III. Introduction.....	51
III.1. principales techniques d'analyse de caractérisation.....	51
III.1.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	51
III.1.1.1. Appareillage et principe.....	52
III.1.1.2. Principe de fonctionnement.....	52
III.1.1.3. Caractéristique et mise en garde de l'appareil.....	53
III.1.1.4. Courbe DSC d'un polymère semi cristallin quelconque.....	53
III.2. Diffraction des rayons X sur les polymères semi cristallins.....	54
III.2.1. Définition des rayons X.....	55
III.2.2. Principe des rayons X.....	55
III.2.3. Observation expérimentale.....	56
III.3. Microscope électronique à balayage environnemental.....	57
III.3.1. Principe de fonctionnement du MEBE.....	58
III.3.2. Formation de l'image.....	58
III.3.3. Chambre d'analyse.....	60
III.3.3.1. Détecteur d'électrons secondaires (GSED)	61
III.4. Planification des expériences et équipements utilisés.....	61
III.4.1. Problématique et procédure.....	61
III.4.2. Précautions à prendre pour la préparation de l'échantillonnage.....	62
III.4.3. Choix d'échantillons.....	62
III.4.4. Usinage des échantillons.....	63
III.4.5. Préparation d'éprouvettes à partir des filaments usinés.....	65
III.5. Détermination des propriétés physiques et thermique par la DSC.....	67
III.5.1. Procédure expérimentale.....	68

III.6. Analyse de la microstructure des échantillons par DRX.....	69
III.7. Observation de nos échantillons au MEBE.....	71
Chapitre IV: Résultats et discussions	73
IV.1. Résultats DSC.....	74
IV.1.1. Discussion.....	76
IV.2. Dépouillement des spectres et résultats.....	76
IV.2.1. Calcul du taux de cristallinité par DRX.....	82
IV.2.2. Bilan des taux de cristallinité.....	84
IV.3. Description des images des échantillons obtenues par le MEBE.....	85
Conclusion générale	89
Annexes	91
Annexe A/ Résultats DSC du tube A	92
Annexe B/ Résultats DRX sous forme de diffractogrammes des tubes A et B	112
Fiche JCPDS 00-054-1982	122
Annexe C/ Images du MEBE des tubes A et B	124
Références bibliographiques	129

Introduction

Introduction générale :

Depuis longtemps, les tuyaux ont servi à transporter les fluides. L'arrivée des matières plastiques a permis de réaliser des tuyaux dont les caractéristiques mécaniques (module d'Young ou contrainte à la rupture) sont certes plus faibles que pour la fonte ou le béton, mais leur caractère viscoplastique (fluage) permet, sous une déformation constante, d'avoir une contrainte qui diminue avec le temps, voire s'annule. Cette caractéristique est très importante pour les tuyaux d'évacuation et de distribution (utilisés dans les réseaux urbains) qui sont enterrés et subissent des déformations importantes dues à l'enfouissement. Leur résistance à la pression interne du fluide n'est donc pas diminuée s'ils sont déformés, contrairement aux tuyaux en acier ou en fonte qui subissent une rupture de type fragile en cas de déformation trop importante.

Tous ces tuyaux sont fabriqués par extrusion (monovis ou bivis), qui est un procédé de fabrication de pièces de section droite constante. Quelle que soit l'extrudeuse, sa fonction est de plastifier la matière afin de la pousser dans la tête d'extrusion.

L'influence des méthodes de production et les conditions de mise en forme des pièces en plastique, cas de l'extrusion ou autres, sont très importantes. De plus les pièces jadis considérées globalement comme homogènes sont au fait hétérogènes, au niveau des propriétés physico chimiques et la distribution des propriétés à travers les parois; à diverses échelles pouvant être à l'origine d'une anisotropie des propriétés et/ou de l'apparition de contraintes internes.

La microstructure des matériaux polymères étant fondamentalement hétérogène [3], pour certain bi phasique, c'est à dire l'existence d'une interface; pour ce genre de matériau, une phase amorphe et une phase cristalline. Cette interface induira une discontinuité des propriétés physiques d'où mécaniques. Aussi, la composition des matériaux plastiques est souvent complexe et constitue un mélange d'ingrédients divers où le polymère de base est parfois minoritaire. Il est donc essentiel de prendre soin à bien contrôler la nature exacte de ces ingrédients dans un polymère étudié. Sinon, les lois à déterminer seraient sans intérêt, car relative à un matériau mal défini. L'historique thermomécanique joue aussi un rôle considérable sur les propriétés mécaniques des polymères en raison notamment de l'importance des processus visqueux dans leur comportement mécanique. La question qui s'impose est à quelle échelle se situe les mécanismes qui interviennent dans le comportement apparent du matériau pour qu'on puisse prédire la conduite du polymère [2].

Objectif du mémoire et annonce du plan

Notre objectif et la stratégie pour ce mémoire, sont la mise en œuvre sur la morphologie (cristallinité), c'est à dire déceler l'hétérogénéité en structure d'un tube extrudé en polyéthylène à haute densité (PEHD) utilisé pour le réseau de transport souterrain du gaz naturel et d'eau potable. Cela veut dire aussi, qu'on voudra connaître la distribution de la cristallinité, d'où les propriétés mécaniques localement et partout à travers toute la paroi de ces tubes. Ainsi maîtriser la production des produits finis avec une morphologie et des caractéristiques bien définies. La connaissance des propriétés mécaniques en fonction de leurs microstructures est donc primordiale pour déterminer les lois de comportement de ces matériaux, nécessaires pour l'optimisation de leurs utilisations industrielles.

Ce travail donc, peut être réparti en deux parties, la première est une synthèse des travaux où les points suivants sont illustrés:

- ✓ Introduction générale sur les polymères.
- ✓ Les différentes catégories de polymères (thermoplastiques): les polymères amorphes et les polymères semi cristallins.
- ✓ La cristallisation des matériaux polymères.
- ✓ Polymères cristallins, propriétés et applications.
- ✓ Analyse de l'extrusion des tubes en PEHD.

La deuxième est la partie expérimentale, réalisée au laboratoire de physique d'Annaba et aussi au centre de recherche nucléaire d'Alger (CRNA) et enfin au centre de recherche et développement de Boumerdès (CRD).

Les matériaux choisis pour cette étude, mis en œuvre par extrusion sous forme de tubes sont, le PEHD100 et le PEHD80 fournis par K-plast Sétif.

Les essais expérimentaux que nous avons effectué sont:

- ✓ La calorimétrie à balayage différentielle DSC (Differential Scanning Calorimetry), pour la détermination des températures de fusion et de cristallisation et ainsi les enthalpies de fusion.
- ✓ La diffraction des rayons X aux grands angles pour définir la structure, technique pour le calcul du taux de cristallinité.
- ✓ La microscopie électronique à balayage environnemental pour la morphologie.

CHAPITRE I
Synthèse des travaux

I. Vocabulaire et rappels sur les matières plastiques:

Un matériau est dit plastique s'il peut être déformé à une température relativement basse pour prendre une forme désirée. Contrairement aux matériaux métalliques, chauffés à des températures élevées pour être mis en forme; la plupart des matières plastiques sont ainsi malléables en dessous de 200°C. En les moulant ou en les effilant, elles peuvent prendre quasiment toutes les formes possibles. Cette propriété est à l'origine de leur succès dans le domaine des emballages ou de l'industrie automobile par exemple. Quelques matières plastiques existent à l'état naturel, tel le caoutchouc ou la cellulose des plantes, mais le terme désigne surtout les produits de synthèse dérivés du pétrole (naphta). Les polymères ne sont pas utilisables à l'état pur tout comme c'est le cas de la plupart des métaux. En effet, pour qu'ils soient utilisables comme matériaux industriels, on rajoute aux polymères certains additifs et le produit obtenu est appelé plastique, donc le mot plastique désigne les polymères qui ont subi des modifications et des ajouts pour servir industriellement. En ajoutant différentes substances, comme des colorants ou des molécules ignifugeantes, ces produits sont à l'origine d'objets aussi divers que des sacs en plastiques (polyéthylène), des boîtes de CD (polystyrène), des bouteilles de shampoing (polychlorure de vinyle ou PVC), des colles (résines époxy, cyanoacrylate ou super glue), des peintures (acryliques) ou des fibres synthétiques (nylon, polyester) [3]. Par exemple l'introduction de 2 % de noir de carbone finement dispersé dans le PEHD le colore en noir et lui évite de devenir fragile et le stabilise aux rayons ultras violet, voir figure 1.

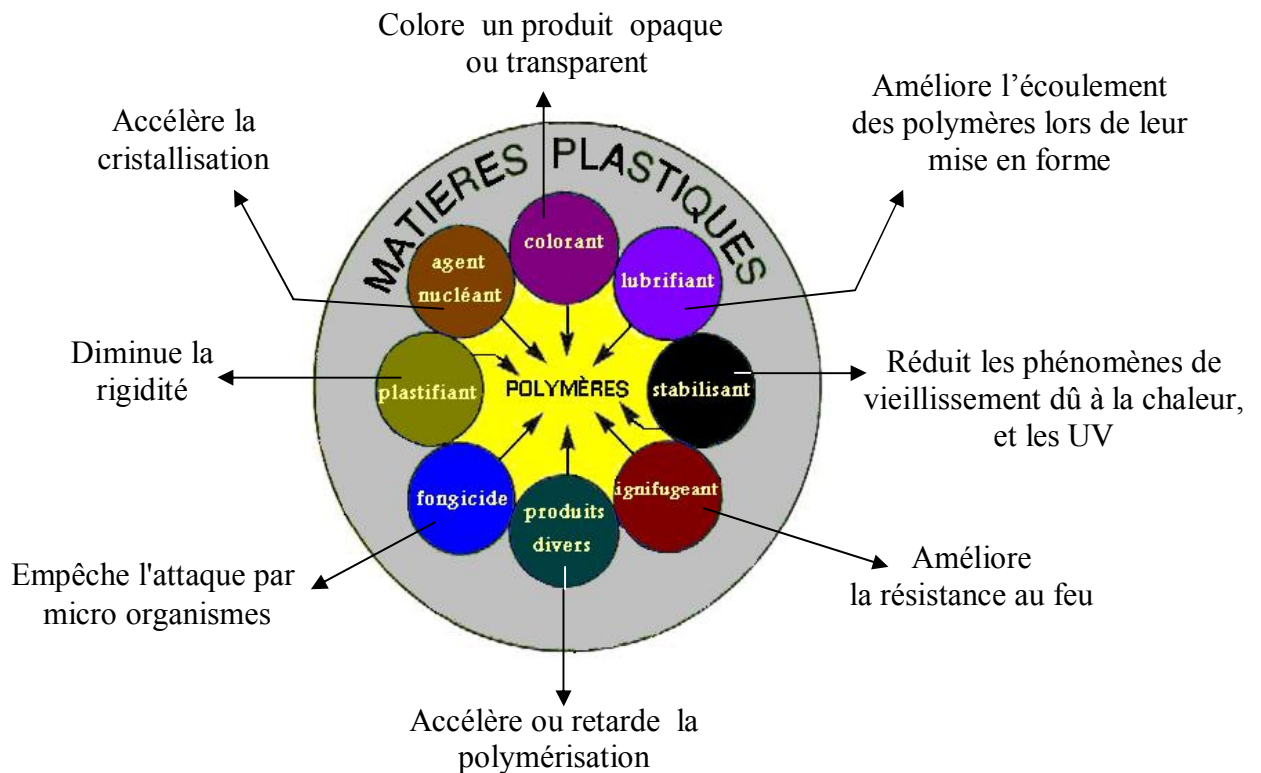


Figure 1: Les additifs aux plastiques pour servir industriellement.

I.1. Microstructure des polymères:

La microstructure des polymères est formée de molécules géantes, dont la longueur peut atteindre plusieurs micromètres. Ces macromolécules sont composées d'une succession de petites molécules identiques appelées monomères; liés entre eux par une liaison chimique covalente forte. Le polyéthylène par exemple, est constitué d'un enchaînement de molécules d'éthylène (C_2H_4). La colonne vertébrale de ces chaînes de polymères est formée d'atomes de carbone, ils sont eux mêmes liés à des groupements chimiques latéraux riches en carbone et en hydrogène, atomes de petite taille [3]. On peut scinder trois types de polymères: les homopolymères, les copolymères et les polymères réticulés.

I.2. Constitution chimique des polymères:

Les matières plastiques sont toutes des composés organiques, c'est à dire essentiellement formées de carbone et d'hydrogène. On peut voir leurs classifications dans le tableau de Mendeleïev de la figure 2 ci dessous. Les autres éléments sont souvent l'oxygène et l'azote plus rarement le chlore, le soufre, le silicium et le fluor.

Ces différents éléments sont tous des non métaux, de faibles poids atomiques, et par conséquent les polymères sont des matériaux légers, de mauvais conducteurs de l'électricité et de chaleur (0.1 à 0.3 W/m °C) [42]. Les groupements latéraux sont composés de chlore (PVC), de soufre (caoutchouc vulcanisé), d'oxygène (polyesters) ou d'azote (nylon).

Lorsque les atomes de carbone de ces groupements sont remplacés par du silicium ou du phosphore, on obtient des matières plastiques qu'on appelle les silicones.

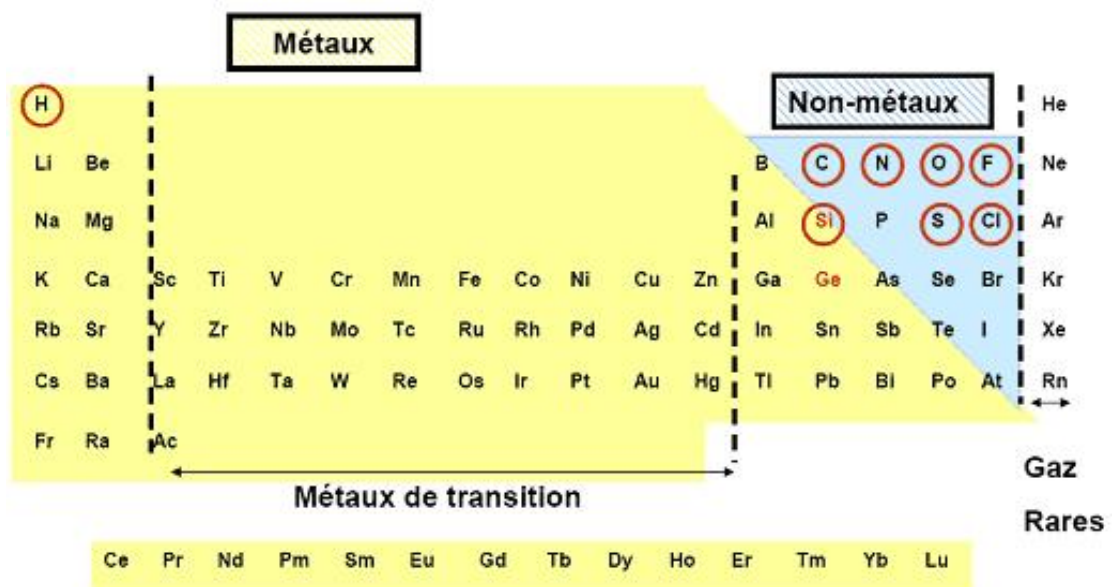


Figure 2: Les éléments de la classification périodique concernés par les polymères.

Certains composés organiques ordinaires comportent au maximum une centaine d'atomes dans leurs molécules, les matières plastiques en possèdent des milliers, voir des dizaines de milliers, formant des molécules géantes ou macromolécules, de dimensions anormalement grandes (plusieurs dizaines de nanomètres) et de masses moléculaires très élevées. Sous l'action de l'un des phénomènes connus sous le nom de polymérisation, copolymérisation, ces macromolécules sont obtenues par le groupement d'un grand nombre de petites molécules dites monomères d'une façon linéaire. Des réactions parasites, souvent inévitables mais néanmoins maîtrisables, provoquent le greffage d'une chaîne sur une autre, on obtient ainsi des polymères ramifiés; l'exemple est résumé dans la figure 3.

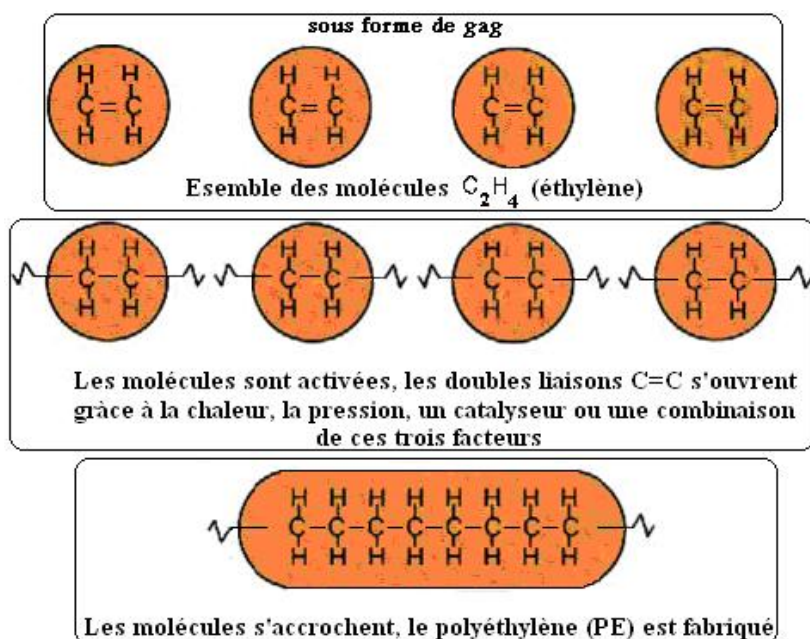


Figure 3: Exemple d'éthylène se transformant en polyéthylène.

Généralement flexibles, les chaînes ont alors tendance à se replier en raison des forces intra moléculaires. Les chaînes s'ordonnent d'autant mieux qu'elles soient linéaires, et que les groupements latéraux se répartissent uniformément autour de la colonne vertébrale. En outre, sous l'effet de forces inter moléculaires cette fois ci, les chaînes de polymères s'empilent les unes sur les autres, on dit qu'elles cristallisent.

La stabilité du matériau plastique est assurée par les liaisons inter macromoléculaires du type Van der Waals entre les différents segments de chaînes. 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 [35], tableau 1.

Tableau 1: Energie et distance des interactions de Van der Walls et des liaisons covalentes [35].

Type de liaison	Covalente		Van der Walls		
	C – C	C – H	C...C	C...H	H...H
Energie (kJ/mol)	19.8	23.7	0.1-05	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

Dans le nylon par exemple, les liaisons hydrogènes qui se forment entre des groupements latéraux de deux chaînes adjacentes, forcent les polymères à s'ordonner. Mais généralement les chaînes de polymères ne cristallisent jamais parfaitement, on obtient ainsi un matériau semi cristallin, tel que le polyéthylène, polypropylène; constitués de milliers de petits cristaux appelés cristallites. Les parties cristallines sont séparées par des zones amorphes, où les chaînes ne sont pas repliées; on note que dans un polymère transparent, l'amorçage de la cristallinité se traduit par l'apparition de régions opaques. L'exemple de la figure 4 ci dessous éclaire le phénomène de cristallisation.



Figure 4: Une bouteille de polyester est transparente en (a). Exposé à la chaleur suivi d'un refroidissement lent, la bouteille deviendra translucide presque blanche opaque en (b).

Lorsque l'intensité des forces intermoléculaires n'est pas assez grande pour entraîner l'empilement des chaînes de polymères, celles-ci s'enchevêtrent, formant une sorte de pelote, le matériau est alors totalement amorphe sans ordre. Le polystyrène est un exemple probant des polymères amorphes, et aussi le cas des polymères ramifiés, dont les chaînes sont particulièrement rigides pour qu'elles puissent s'ordonner. L'état amorphe étant moins dense que l'état semi cristallin, la densité d'un polymère ramifié sera donc moins grande que celle de son équivalent linéaire. Il existe ainsi des polyéthylènes dits de basse densité ramifiés (films alimentaires) et de haute densité linéaires (bidons d'huile, tubes d'eau, etc.....). On ajoute aussi, à part la haute densité de leurs homologues amorphes, les polymères cristallins, sont plus durs, plus rigides, plus opaques et plus résistants aux solvants.

I.3. Différents états de polymères thermoplastiques (classement physique):

I.3.1. Polymères amorphes:

L'état amorphe qualifie un état dans lequel la matière ne présente pas d'arrangement intermoléculaire ou interatomique à longue distance, l'état amorphe bien évidemment s'oppose à l'état cristallin. Les structures des polymères thermoplastiques varient de l'amorphe au semi cristallin [4], c'est en fonction de la nature de la molécule et du traitement qu'ils ont subi pour leur mise en forme. Beaucoup de polymères thermoplastiques ont une structure amorphe, par exemples, polystyrène (PS), le chlorure de polyvinyle (PVC), le méthacrylate de méthyle (PMMA), tableau 2.

Tableau 2: Quelques polymères complètement amorphes et leurs utilisations.

Formule chimique	Nomination chimique	Nomination commercial et application
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)	Plexiglas, Altuglas, Lucryl. Plaques pour vitres, globes, feux arrières de voitures, lentilles d'appareils photos
$ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{Cl} \end{array} $	Polychlorure de vinyle (PVC)	Lacovyl, Vinidur, Vinnolit. Tuyauterie, pot de margarine, bouteilles d'eau minérale, films d'emballage alimentaire.
$ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $	Polystyrène (PS)	Lacqrène, Novodur, Styrol Emballages, pots de yaourt, cassettes audio, isolants

Les macromolécules y sont entremêlées en pelote, on dit qu'elles sont en désordre, mais ils forment une harmonie et de grande unité, leur comportement dépend fortement de la température. A haute température, elles adoptent une conformation globale en pelote statistique. Si l'on refroidit le polymère à partir d'une température élevée, on va plus ou moins figer l'état structural, en raison du blocage des mouvements moléculaires responsables des changements de conformation, c'est la

transition vitreuse caractérisée par une température T_g . La transition vitreuse se traduit par la variation brusque et rapide de nombreuses propriétés du matériau: coefficient de dilatation volumique, capacité calorifique, module d'élasticité, viscosité, figure 5.

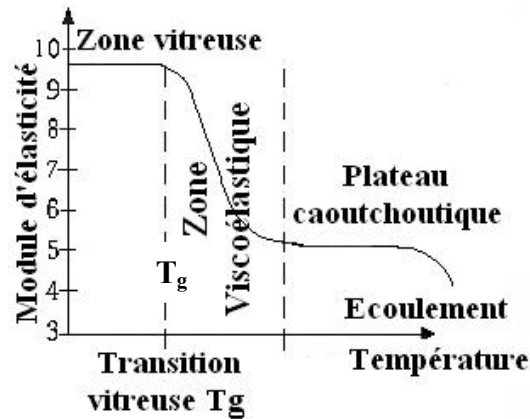


Figure 5: Evolution du module d'élasticité en fonction de T_g [4].

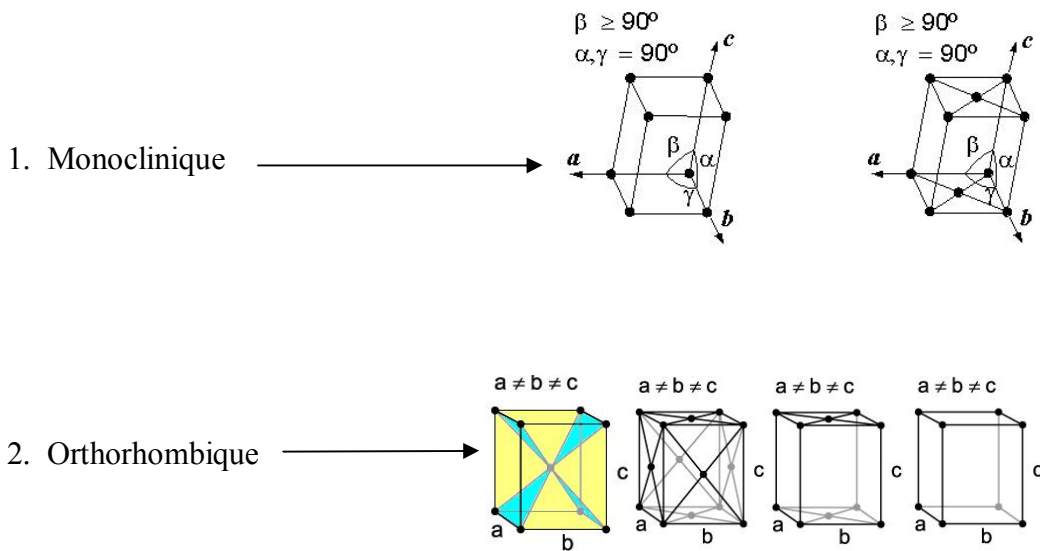
Si on considère maintenant le polymère linéaire en écoulement au dessus de T_g , le mouvement d'une chaîne quelconque est gêné par la présence de ses voisines, ces contraintes ont reçu le nom d'enchevêtrements. Les enchevêtrements forment un réseau temporaire, dont l'influence sur la rhéologie du matériau est en fonction de la température. A haute température, leur durée de vie est brève et le polymère est un fluide viscoélastique, qui pourra être mis en forme par extrusion ou injection (zone d'écoulement sur la figure 5). Lorsque la température décroît, les enchevêtrements sont plus persistants et le comportement est alors de type caoutchoutique (plateau caoutchoutique) sur le graphe 5. Cette transition est quelque chose qui n'arrive qu'aux polymères et c'est une des choses qui rendent ces matériaux uniques. En deçà de la température de transition vitreuse, la substance est dure et cassante, au delà elle devient plastique (avec l'augmentation de la souplesse) si elle possède un degré de cristallinité élevé et élastique si elle est fortement amorphe. D'ou l'intérêt de cette température de transition, lorsqu'on veut façonner ces matières plastiques. Voici quelques valeurs admises pour les températures de transition et de fusion de certains polymères, voir tableau 3 [5].

Tableau 3: Valeurs des transitions vitreuses et les températures de fusion de quelques polymères [5].

Composés macromoléculaires	Température de transition vitreuse (°C)	Température de fusion (°C)
Polyéthylène	-68	110
Polyisobutène	-65	44
Caoutchouc naturel	-70	28
Polytéréphtalate de glycol	56	260
Nylon6/6	50	270
Polychloroprène	-59	40
Résines glycérophtaliques	83 à 87	infusible

I.3.2. Polymères cristallins:

Malgré la grande longueur des chaînes macromoléculaires et la complexité de leur architecture [6], il arrive que celles ci forment des arrangements réguliers que l'on peut qualifier de réseau cristallin. Lorsque la température baisse et l'agitation thermique diminue, les forces de liaison inter chaînes des macromolécules deviennent plus grandes. Si le monomère est réparti de façon régulière le long de la chaîne et dans l'espace (notion de stéréorégularité), c'est à dire la répartition des groupements substituant par rapport à la chaîne principale; la chaîne peut s'insérer, si elle est suffisamment flexible et mobile, dans une zone ordonnée (un réseau). Cette cristallisation est régie par les conditions thermocinétiques (température et vitesse de refroidissement). Les chaînes s'empilent de façon à réduire au minimum l'espace subsistant entre elles, c'est un arrangement moléculaire plus compact que celui d'un amorphe. Cependant, l'ordre sera très différent dans le sens des chaînes et dans le plan perpendiculaire a celles ci, et ne jamais aussi perdre de vue que, contrairement aux métaux, la cristallinité des polymères résulte d'empilements réguliers de macromolécules et non d'empilements d'atomes. De ce fait, dans le cas des polymères, on ne rencontre que quelques uns des 14 réseaux de Bravais et les structures les plus courantes sont:



La structure cristalline des polymères est constituée par l'assemblage périodique de chaînes ayant une conformation régulière, liées entre elles par des liaisons de van der Waals ou des ponts hydrogène. L'exemple de la figure 6, montre la structure orthorhombique la plus stable du polyéthylène à haute densité (PEHD), c'est à dire une structure en zig zag planaire dans des conditions normales de température et de pression, déterminée par **Bunn** dès 1939 [44]. Les axes sont définis tels que l'axe c soit suivant l'axe des chaînes, et chaque toute chaîne est entourée par quatre chaînes équidistantes (figure 6.e). Les paramètres de cette maille orthorhombique sont : $a = 0,741 \text{ nm}$, $b = 0,494 \text{ nm}$ et $c = 0,255 \text{ nm}$, le motif est constitué d'un éthylène ($\text{CH}_2 - \text{CH}_2$) placé en un sommet et d'un second au centre de la maille pivotée de 90° autour des axes par rapport aux 4 chaînes; il y a 2 motifs d'éthylène par maille. Ainsi, la périodicité interne de la chaîne permet à la maille d'avoir des dimensions beaucoup plus faibles que la longueur de celle ci et par conséquent, le motif est constitué de fragments de macromolécules. Il est enfin à noter que du fait de leur constitution, les cristaux polymères ont des propriétés fortement anisotropes. Les liaisons au sein de la macromolécule sont covalentes, donc beaucoup plus fortes qu'entre chaînes voisines. Les liaisons inter chaînes de Van der Waals, font que le module d'élasticité théorique dans la direction perpendiculaire à la direction des chaînes, est de l'ordre 3000 Mpa , et de $240 \cdot 10^3 \text{ Mpa}$ dans la direction des chaînes.

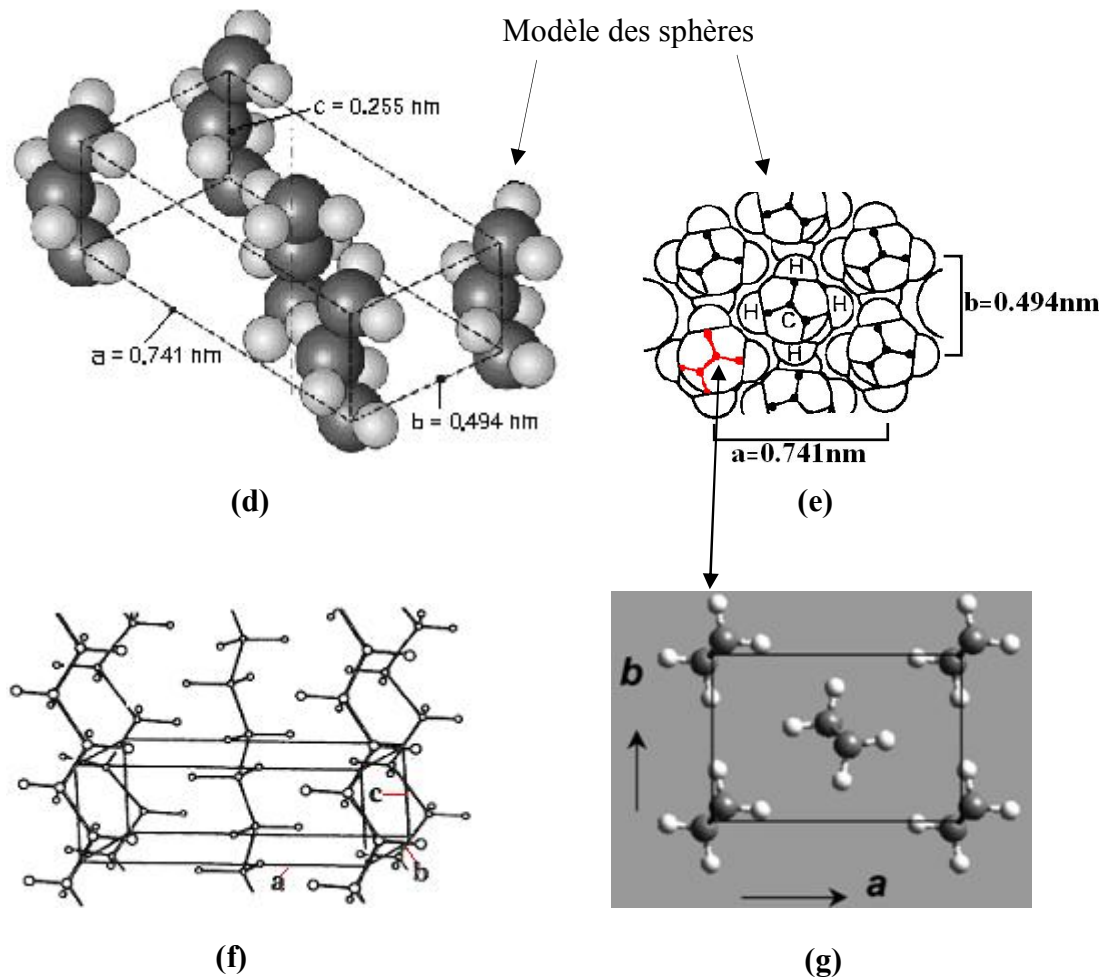


Figure 6: Structure cristalline du polyéthylène [4].

La cristallisation de polymères se traduit simplement par un arrangement local de segments de chaînes. Les polymères ne sont jamais totalement cristallins et doivent en effet être considérés comme des mélanges de phase(s) cristalline(s) et de phase(s) amorphe(s), d'où le nom de polymères semi cristallins qui leur est classiquement attribué. Les chaînes ne peuvent pas toujours s'arranger en repliement, en particulier dans le cas des macromolécules longues et enchevêtrées dans les zones amorphes. Si on suppose que ces chaînes pouvaient se replier complètement dans les cristallites, aucune cohésion mécanique n'existera entre les différentes cristallites et le matériau ne pourra supporter de charges importantes [1]. Donc les molécules passant d'une cristallite à une autre appelées molécules de liaison, sont par conséquent indispensables à la cohésion du matériau. Les enchevêtrements ne pourront pas être intégrés dans le cristal, et vont être rejetés dans la phase amorphe lors de la cristallisation, figure 7.

Le concept du taux de cristallinité nous permet de quantifier la phase cristalline dans un échantillon quelconque. Les méthodes de mettre la cristallinité en évidence sont, les mesures des masses volumiques (lois des mélanges), microscopie, la DSC et la diffraction des rayons X. Ces trois dernières méthodes seront abordées et explicitées dans la partie expérimentale.

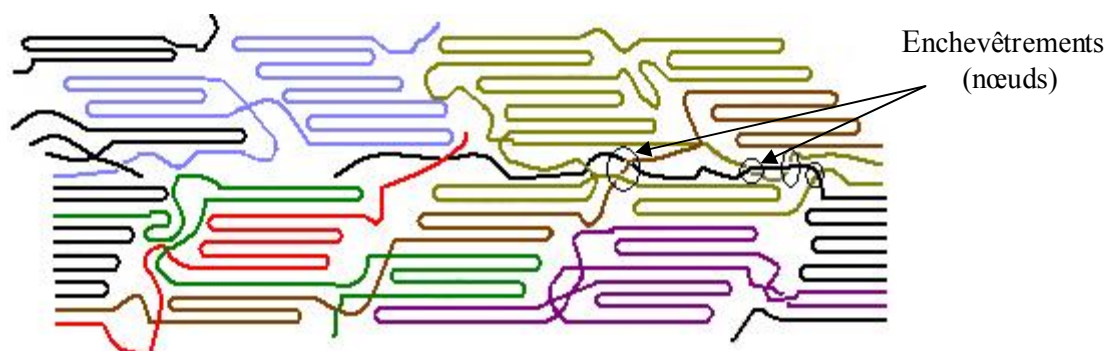


Figure 7: Macromolécules appartenant à plusieurs cristallites en 2D.

I.4. Description des structures semi cristallines et morphologie dans les procédés de mise en forme:

L'industrie des polymères réalise d'abord la polymérisation dans les réacteurs appropriés, qui est chimiquement terminée possédant une structure cristalline particulière qui sera perdue lors de la première fusion. Le polymère est livré sous forme de poudre (natif) ou extrudé pour obtenir des granulés. Ce polymère est alors porté à l'état fondu par des transformateurs, cette étape est nécessaire pour l'homogénéisation des mélanges (la présence de plastifiant, colorant, anti UV, etc ...) et mis en forme dans cet état, puis refroidi jusqu'à la température ambiante. C'est au cours de ces deux dernières opérations, quelquefois simultanées, que le polymère cristallise [8] dans les conditions statique, c'est à dire lorsque les sollicitations mécaniques (l'écoulement de la matière) ou thermiques (vitesse de refroidissement) sont faibles, c'est le cas par exemple des pièces épaisses conçues par extrusion ou injection [11]. Une description d'un système semi cristallin d'un polymère synthétique passe par la considération de l'organisation à différent niveau d'échelle, dans l'exemple de la figure 8 ci dessous, d'une pièce en plastique injectée, on obtient ainsi comme une structure stratifiée.

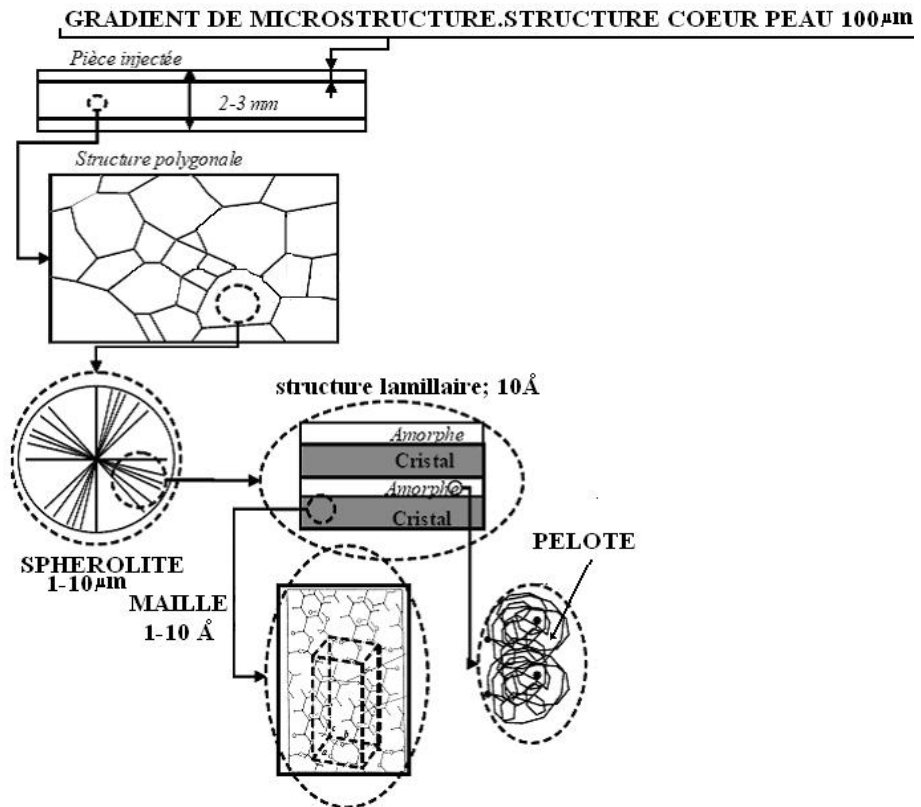


Figure 8: Illustration d'un polymère semi cristallin injecté et de ces différents niveaux de description [14].

- L'échelle de quelques Ångström correspond à l'arrangement conformationnel des chaînes dans la phase amorphe et dans la phase cristalline.
- L'échelle de quelques dizaines de nanomètre correspond à l'empilement régulier de lamelles cristallines et de couches amorphes.
- L'échelle de micron correspond à l'arrangement de lamelles cristallines et amorphes, qui s'organisent en superstructure sphérolitique par suite de la croissance cristalline radiale à partir du centre de nucléation.

I.5. Morphologie de base dans les polymères semi cristallins dans les conditions statiques:

Les entités cristallines de base rencontrées dans les cristallisations statiques des polymères synthétiques sont: la lamelle cristalline à l'échelle d'Ångström, puis le sphérolite à l'échelle du micron.

I.5.1. Lamelle cristalline:

Le point fondamental découvert expérimentalement, est la tendance des polymères à cristalliser statiquement sous forme de lamelles figure 9, dans lesquelles les chaînes polymériques sont essentiellement repliées sur elles mêmes, le polyéthylène est un bon exemple. Dans une cristallite (lamelle), les chaînes macromoléculaires linéaires non ramifiées sont repliées en accordéon, les parties rectilignes des repliements s'ajustent les unes contre les autres en empilement réguliers, c'est la définition même d'un cristal. L'interprétation de ce phénomène, repose sur un raisonnement de cinétique. La forme cristalline la plus stable thermodynamiquement est celle dans laquelle des chaînes sont étendues, mais la cinétique favorise le repliement [8]. Cependant ces cristaux ne sont pas parfaits, ils souffrent de défauts aux règles, par exemple les chaînes ne sont pas parfaitement alignées et parallèles ou bien pas vraiment calées les unes contre les autres; il s'ensuit que ces lamelles ne se développent qu'à des tailles très limitées. Ce type de matériaux est constitué de lamelles enrobées par la phase amorphe, ils sont dits semi cristallins [11].

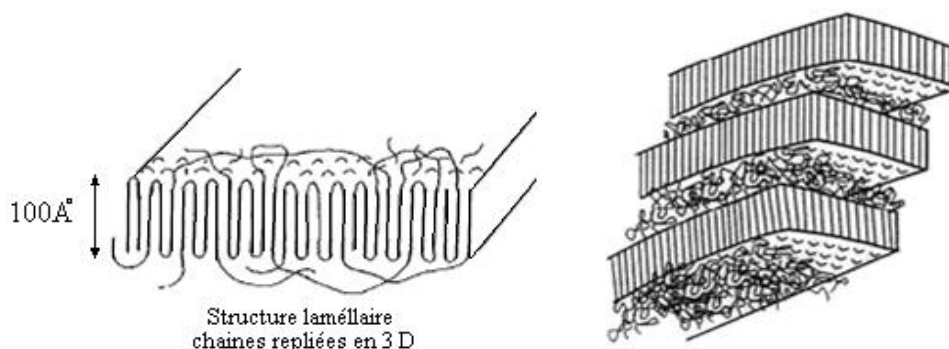


Figure 9: Structure schématique des lamelles [8].

I.5.2. Sphérolite :

A partir d'un centre de nucléation d'une solution à l'état fondu, les polymères synthétiques cristallisent sous forme de sphérolites (en absence de contraintes) dont la structure est schématisée dans les figures 10 et 11 (images prises par un microscope optique) [8]; alors que sous contraintes, on peut avoir des structures différentes (voir paragraphe I.6.2 suivant). Ces sphérolites sont constitués de lamelles (zones blanches) figure 11c, ces dernières se développent radialement dans la sphérolite séparées par

des phases amorphes (zones noires) figure 11c [46]. La forme sphérique ou quelques fois cylindrique se tient jusqu'à l'intersection avec d'autres sphérolites, figure 12. La fin de la cristallisation, les sphérolites ont une forme polygonale et la direction radiale de croissance des lamelles correspond toujours à une direction cristallographique particulière (axe b dans le cas du polyéthylène). Dans l'industrie, il est préférable d'avoir des petits sphérolites sinon le matériau devient fragile. Le sphérolite a une propriété optique particulière, lors d'une observation par microscope optique entre polariseurs croisés, la forme d'une croix de malte, figure 11.d. En revanche les morphologies cristallines seront profondément modifiées lorsqu'il existe des gradients thermiques importants ou lorsque des étirages sont exercés avant ou pendant la cristallisation [11].

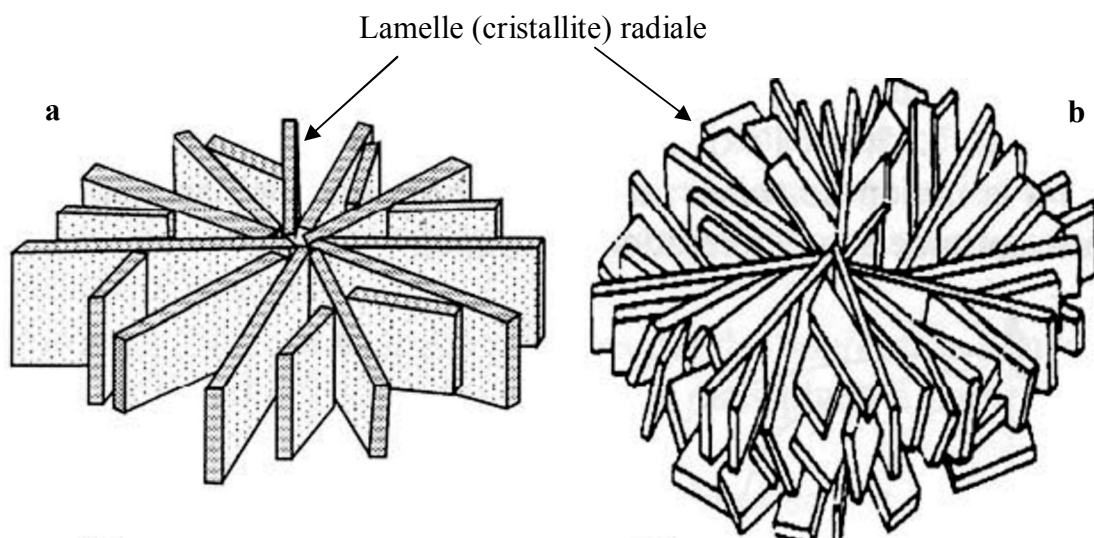


Figure 10: L'évolution et la disposition radiale des lamelles à gauche (a). La forme schématique générale d'une sphérolite à droite (b).

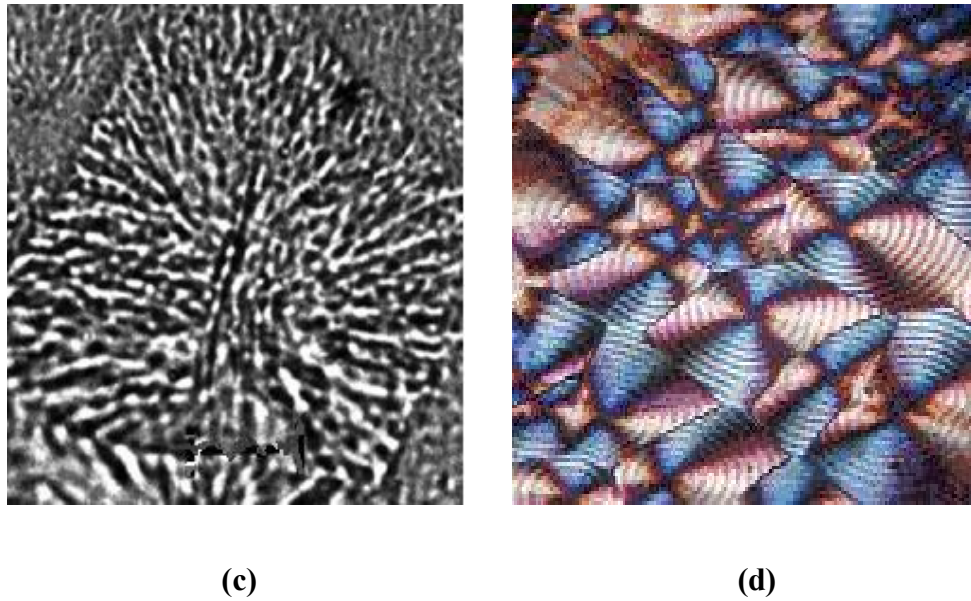


Figure 11: A gauche sphérolite du polypropylène (PP) (c) [46]. Sphérolites du polyéthylène (PE) à droite (d) [4].

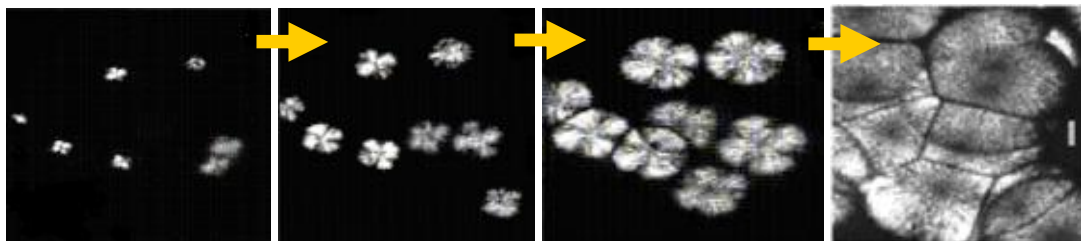


Figure 12: Germination et croissance des sphérolites [12].

I.6. Aptitude des polymères à cristalliser:

La cristallisation est possible par quatre voies différentes: à partir d'une solution diluée lors de la polymérisation, du fondu et enfin de la mise en œuvre par étirement. Dans ce qui va suivre, nous nous intéresserons seulement aux deux derniers cas.

I.6.1. Cas des thermoplastiques isotropes:

Pour qu'un polymère puisse former des domaines cristallins, il est nécessaire mais pas forcément suffisant qu'il présente une régularité stérique, qu'on appelle aussi la structure configurationnelle, c'est à dire la portion d'espace qu'occupe les atomes d'une manière régulière, est suffisante pour rendre le polymère apte à cristalliser. Un haut niveau de régularité conduit à la cristallisation, cette condition peut être déclinée de

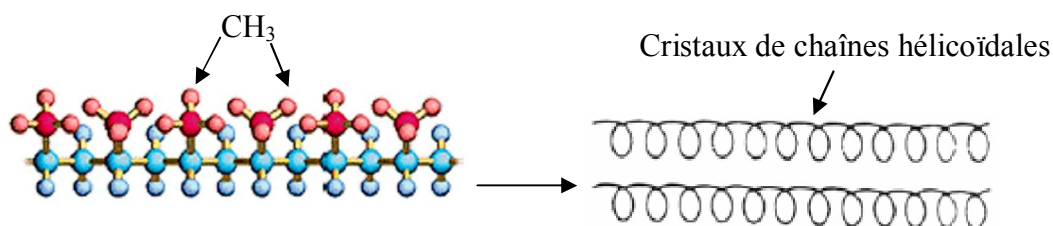
différentes façons, ainsi l'aptitude à la cristallisation peut résulter différents facteurs [9]:

a) De la grande simplicité du motif monomère, le polyéthylène – $(\text{CH}_2 - \text{CH}_2)_n$, et le polytétrafluoroéthylène – $(\text{CF}_2 - \text{CF}_2)_n$; sont semi cristallins, mais pas le cas du polyméthacrylate de méthyle (plexiglass) – $[\text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)]_n$ quelque soit sa stéréorégularité.

b) De la régularité (stéréorégularité) configurationnelle de la chaîne, les polymères isotactiques et syndiotactiques qu'on les appelle aussi tous les deux stéréotactique, préparés par polymérisation, sont semi cristallins. La stéréorégularité joue un rôle important dans la formation de polymères dits cristallins; on doit noter qu'un polymère isotactique présente un taux de cristallinité plus important qu'un syndiotactique [22]. On peut voir dans les figures ci dessous l'exemple de la tacticité (représente la répartition des groupements substituants par rapport à la chaîne) du polypropylène, alors qu'à de très rares exceptions près, leurs homologues atactiques (hétérotactiques) ne peuvent pas cristalliser. La famille des polypropylènes nous offre un exemple probant de cette propriété.

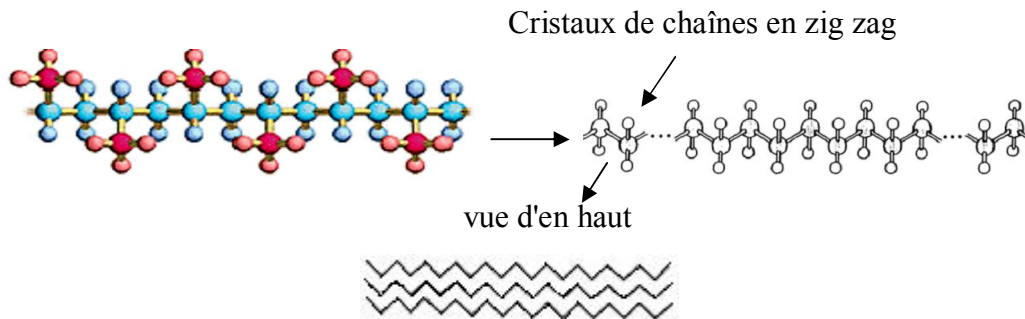
✚ Isotactique:

Les substituants en rouge (ici CH_3), sont tous du même côté de la chaîne du polymère. Dans les séquences isotactiques, l'encombrement stérique ou la répulsion électrostatique dans le cas des groupes latéraux, entraîne une torsion de la chaîne en hélice.



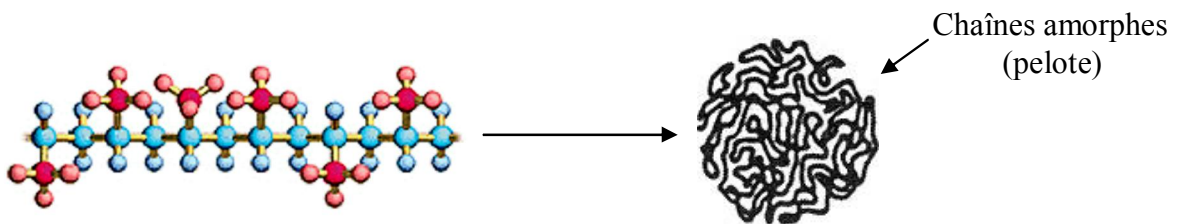
✚ Syndiotactique:

Alternance régulière des substituants de chaque côté de la chaîne du polymère. Dans les séquences syndiotactique la chaîne peut effectivement avoir la forme d'un zig zag plan.



✚ Atactique:

Les substituants sont distribués aléatoirement de chaque côté de la chaîne du polymère en bleu (squelette de la chaîne). La structure atactique est trop irrégulière pour donner lieu à une cristallisation, aucune chance de cristalliser.



Les polymères stéréoréguliers qui possèdent une forte dominance iso ou syndiotactique, ont une très forte chance de s'aligner et s'organiser les uns par rapport aux autres, en formant des cristaux (cristallites) de chaînes repliées.

c) L'historique thermomécanique, il s'agit là du paramètre le plus important, la vitesse de refroidissement qu'on impose à une masse fondue de polymère détermine le degré de la cristallinité; ce dernier sera d'autant plus faible que le refroidissement sera rapide.

d) De la simplicité conformationnelle, cela veut dire la disposition tridimensionnelle entre les atomes dans une molécule, les chaînes en raison des libres rotations autour des liaisons σ formant la chaîne principale. Le caractère planaire du motif rend le polyéthylènetéréphtalate (PET) par exemple, très facilement cristallisable au dessus de sa T_g .

I.6.2. Cristallisation par étirage (cisaillement):

Dans la plupart des procédés de plasturgie, le polymère fondu est soumis à des écoulements. Schématiquement, les écoulements rencontrés industriellement se classent en deux catégories: l'élongation et le cisaillement. Le premier se retrouve en filage de fibres, en soufflage de films ou encore en injection. Le deuxième qui intéresse notre mémoire, est rencontré en extrusion et en injection. Lors d'une cristallisation sans aucune contrainte mécanique, les cristallites s'organisent en structures lamellaires empilées sous forme de sphérolites. La structure est très différente dans les matériaux qui subissent le filage et l'étirage, induisent une grande orientation des chaînes moléculaires selon l'axe d'étirage et la croissance cristalline sous contrainte se développe dans la direction perpendiculaire due à un cisaillement provoquant un étirement et un alignement du réseau des chaînes (courts) créant ainsi des sites de germination pour les segments de chaînes libres adjacentes enchevêtrées. L'étirage ainsi provoque une destruction de la structure sphérolitique du polymère semi cristallin et conduit à une orientation privilégiée des chaînes et des lamelles cristallines, figure 13. La température à laquelle est réalisée l'étirage joue un rôle prépondérant sur la qualité de l'orientation, l'étirage doit être impérativement effectué au dessous de T_f , afin d'empêcher la relaxation immédiate du système dès que la contrainte est relâchée. C'est cette structure multiéchelle qui va être décrite maintenant. Il y a plusieurs modèles proposés pour décrire les systèmes biphasés avec des zones amorphes et des zones cristallines. La découverte par (Keller et al, 1991) [34] de la notion de repliement adjacent régulier des chaînes moléculaires pour constituer une zone cristalline, était ensuite étendue à de nombreuses autres familles de polymère semi cristallins, a développé des théories décrivant la formation de ces structures cristallines [31]. La transformation en macrofibrilles individuelles au cours de l'étirage d'un échantillon de polyéthylène, structurées en couches lamellaires, est représentée sur la figure 14 [1]. Les lamelles (zone A) constituées de chaînes perpendiculaires à la force appliquée se réorientent totalement. Des domaines cristallins se séparent aux points faibles et se réorganisent de façon à ce que les chaînes se disposent dans la direction principale de la contrainte de cisaillement (zone B). Dans cette position les chaînes peuvent glisser et se décaler les unes par rapport aux autres. Et en raison de la mauvaise conductivité thermique des matériaux polymères, cette propriété favorise et facilite les processus de

réarrangement et de réorganisation des chaînes. Les différents blocs cristallins maintenus par le grand nombre de chaînes qui traversent les différentes zones, s'orientent dans la direction de la sollicitation. Après rotation complète, les nouveaux blocs se réorientent de façon coopérative, pour former une macrofibrille (zone D) de la figure 14. Ce modèle suppose l'existence d'empilements d'entités cristallines séparées par une phase amorphe orientée, c'est une orientation préférentielle des chaînes selon l'axe d'étirage et simultanément une cristallisation est très souvent observée. L'étirage est particulièrement utilisé pour traiter les fibres et obtenir ainsi une résistance mécanique élevée dans la direction de l'étirage (filage de la laine par exemple). De plus, l'étirage de la matière provoque un accroissement très net du module d'Young selon l'axe de l'étirage (voir paragraphe II.2.1), une diminution tout aussi nette étant observée dans la direction perpendiculaire voir la figure 30. En effet, la morphologie cristalline de ces matériaux diffère fortement de la morphologie sphérolitique des polymères semi cristallins isotropes dont la description a fait l'objet du paragraphe précédent.

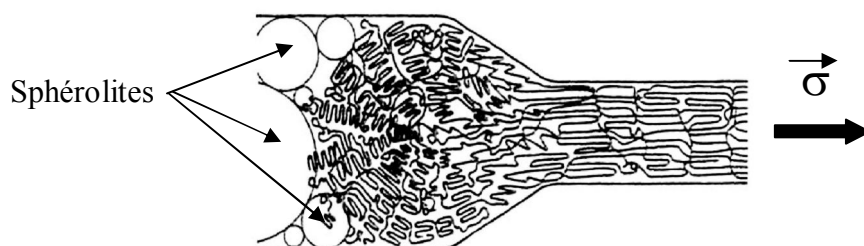


Figure 13: Schématisation de l'effet de l'étirage sur la modification de structure d'un polymère semi-cristallin [24].

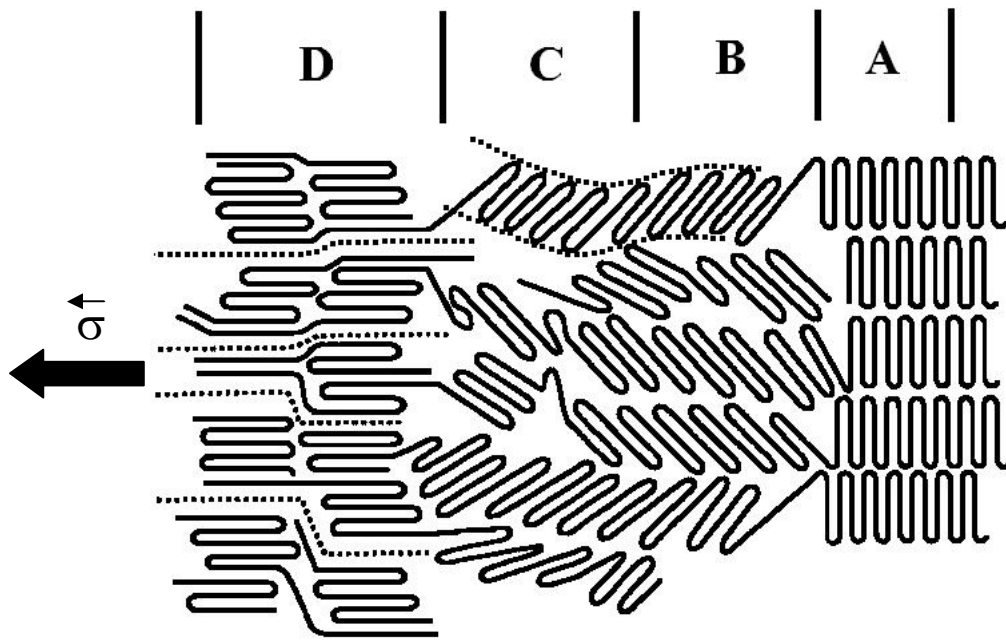


Figure 14: Réarrangement de lamelles en microfibrilles au cours de l'étirage de cristaux de polyéthylène [1].

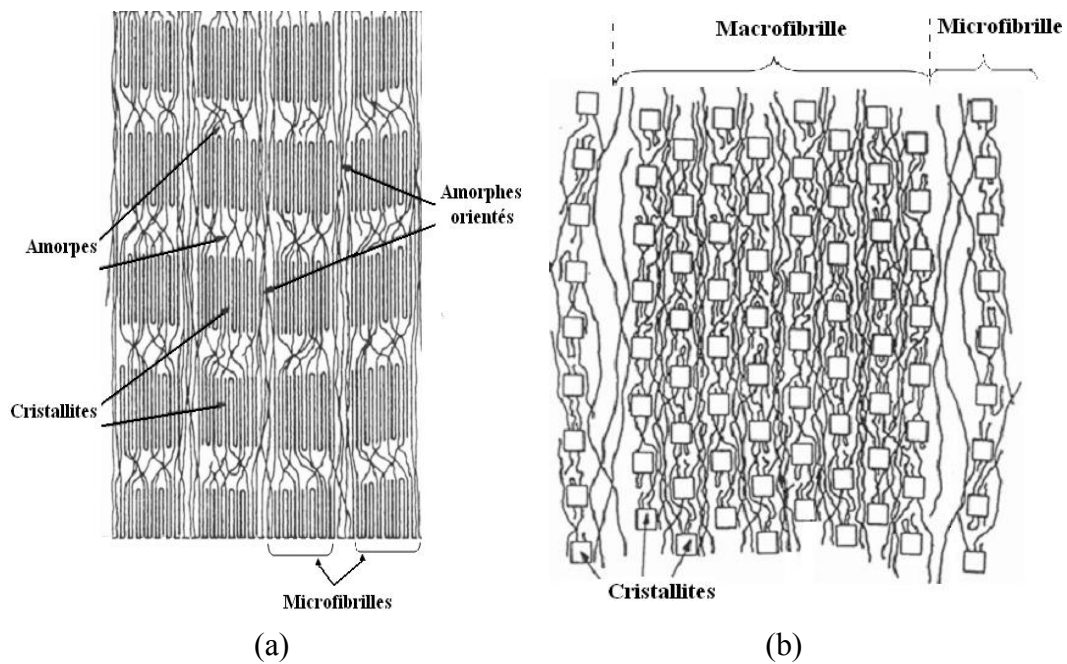


Figure 15: Schéma de la microfibrille (a). Schéma de la macrofibrille (b) [34].

I.7. Masse molaire:

Il est difficile de caractériser les macromolécules par des données simples, un produit organique peut être défini par exemple, par une température de fusion. Pour les macromolécules, il a été nécessaire d'introduire un vocabulaire particulier et de faire appel aux méthodes statistiques; avec les polymères il est apparu un certain nombre de techniques spécifiques de caractérisation. Une des définitions les plus importantes est celle de la masse molaire [22].

I.7.1. Influence de la masse molaire sur les propriétés:

D'après le tableau 4 ci après, un accroissement de la masse molaire s'accompagne d'une augmentation de la masse volumique et aussi provoque une élévation de la résistance. Les PEHD commerciaux, leur masse molaire moyenne en poids varient en général, de 10^4 à $6.5 \cdot 10^6$ g/mol; la proportion d'enchevêtrement entre les différentes macromolécules s'élève avec la masse molaire, c'est à dire lorsque la longueur des chaînes moléculaires croit. Dans ces conditions, le mouvement des macromolécules à l'état fondu, en particulier le glissement les unes par rapport aux autres, est gêné. L'augmentation de la longueur des chaînes et du nombre d'enchevêtrements est à l'origine d'une diminution de la formation de la cristallinité, qui devient difficile en faveur des zones amorphes. La diminution de la cristallinité entraîne par conséquent la chute du module d'élasticité [1], voir le diagramme de la figure 16. On cherche souvent lors de l'élaboration des polymères, à atteindre une certaine masse molaire moyenne, il est alors nécessaire de faire un compromis vis à vis de différentes propriétés désirées.

Tableau 4: Propriété du PE à température ambiante en fonction de la masse molaire [1].

\bar{M}_w [g/mol]	Résistance en traction σ_M [MPa]	Masse volumique ρ [g/cm ³]	Etat
1 400 - 10 000	3 - 10	0,92 - 0,96	solide
250 - 1 400	2	0,87 - 0,93	solide
70 - 240	-	0,63 - 0,78	liquide
60	-	-	gazeux

On souhaite, par exemple, avoir une matière bien travaillée à l'état fondu d'une part (moins visqueuse), d'autre part, des valeurs élevées du module d'élasticité, de la résistance et de la ténacité [1]. Le calcul de cette masse molaire moyenne en poids est donné par la formule mathématique suivante: tel que DP_w et le degré de polymérisation et M_0 est la masse molaire du monomère de base.

$$\overline{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = DP_w \cdot M_0 \quad (I. 1)$$

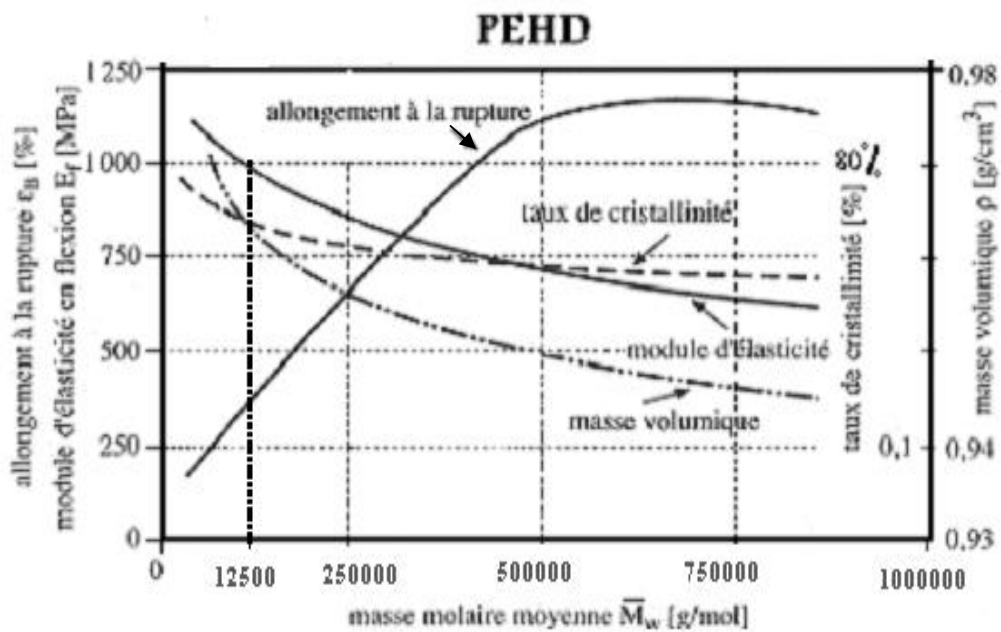


Figure 16: Influence de la masse molaire sur les propriétés du PEHD [1].

I.8. Taux de cristallinité:

La présence simultanée des zones cristallines et des zones amorphes dans un polymère, a une influence importante sur ses propriétés, notamment ses propriétés thermomécaniques. Afin de les évaluer, on définit un taux de cristallinité qui peut être en volume ou en masse [22]. Les méthodes les plus courantes pour mesurer le taux de cristallinité sont par exemple, la DSC ou la diffraction des rayons X par l'évaluation de l'importance relative des raies cristallines et du halo amorphe.

a) Taux de cristallinité en volume:

$$\chi_m = \frac{\text{Volume des zones cristallines}}{\text{Volume totale}} = \frac{V_c}{V} \quad (\text{I.2})$$

b) Un taux de cristallinité en masse :

$$\chi_m = \frac{\text{Masse des zones cristallines}}{\text{Masse totale}} = \frac{M_c}{M} \quad (\text{I.3})$$

La masse totale est donnée par: $M = M_c + M_a$ et le volume total: $V = V_c + V_a$.

En considérant que la masse volumique de la zone amorphe est ρ_a et celle de la zone cristalline est ρ_c , l'expression de la masse totale peut s'exprimer par:

$$M = \rho V = \rho_c V_c + \rho_a V_a \quad (\text{I.4})$$

On peut calculer le taux de cristallinité à partir des masses volumiques comme suit:

$$\chi_v = \frac{V_c}{V} = \frac{\rho - \rho_c}{\rho_c - \rho_a} \quad \text{et} \quad \chi_m = \frac{M_c}{M} = \frac{\rho - \rho_c}{\rho_c - \rho_a} \quad (\text{I.5})$$

On peut voir dans le tableau 5 ci dessous les taux de cristallinité de quelques polymères semi cristallins.

Tableau 5: Exemples de quelques polymères semi cristallins [22].

Polymère	Taux de cristallinité (%)	Réseau cristallin
Polyéthylène haute densité	80	orthorhombique
Polypropylène (isotactique)	65	monoclinique
Polyamide 6	35	monoclinique
Polyamide 6,6	70	triclinique
PVC (atactique)	5	-

I.9. Aperçu sur les propriétés mécaniques des polymères semi cristallins et leurs applications:

I.9.1. Définition et propriétés mécaniques des polymères:

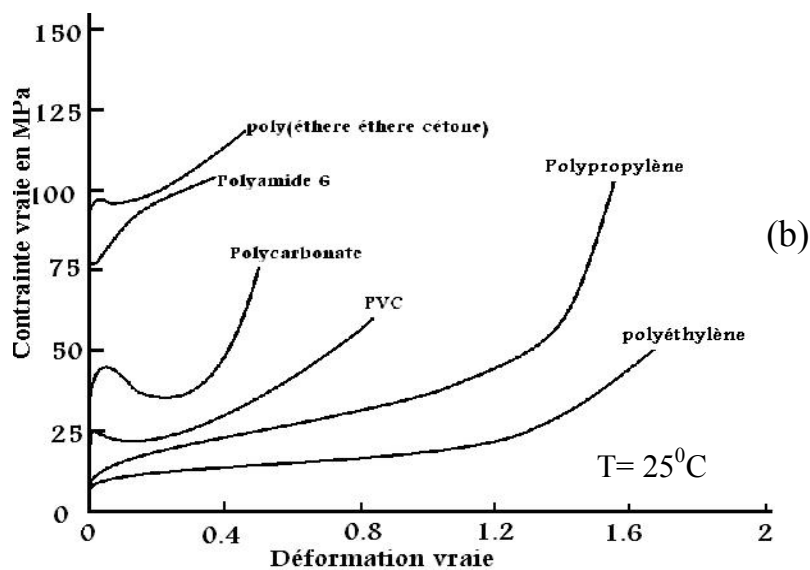
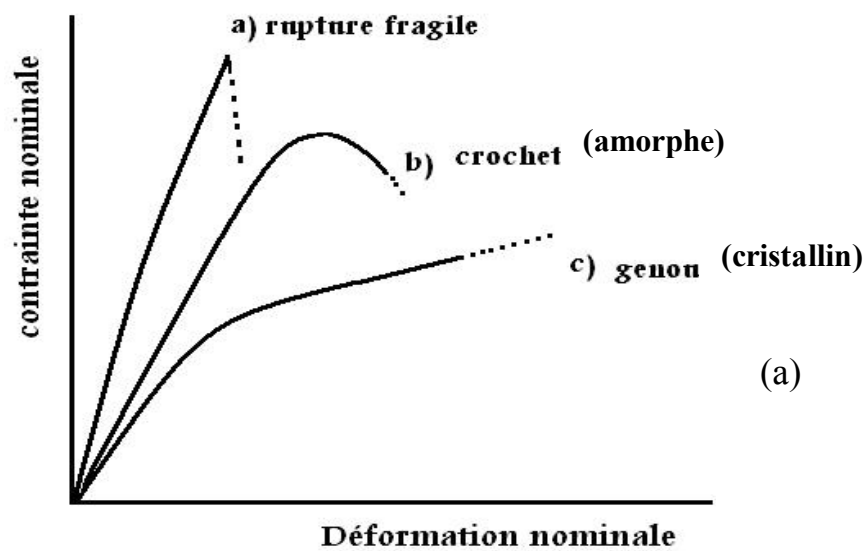
La mécanique est l'étude des équilibres et des mouvements à l'aide des relations mathématiques entre les forces (contraintes), des déplacements (ou déformations), le temps et éventuellement la température. Cette mécanique est appliquée aux matériaux de construction du génie mécanique et du génie civil, par exemple, métaux et alliages, matières organiques de synthèse (matières plastiques). Donc c'est une mécanique du solide, pour étudier les propriétés de résistance à la déformation et à la rupture [10]. Autrement dit, ce sont les propriétés qui dictent la façon dont le matériau se comporte en fait à l'échelle macroscopique.

La morphologie semi cristalline des polymères est unique dans la nature de par la coexistence de deux phases: la phase cristalline et la phase amorphe, c'est une morphologie hétérogène. Le comportement mécanique de ces derniers est caractérisé par une très grande diversité apparente. En effet, pour les mêmes conditions d'utilisation, et d'un point de vue technologique, on peut trouver des polymères qui sont, soit rigides fragiles, soit ductiles, soit caoutchoutiques. Ainsi, dans la famille des polymères, on peut retrouver un grand nombre de types de comportement: Viscoélastique, viscoplastique, hyperélastique, durcissant, endommageable. Cette diversité se retrouve, pour un même polymère, si l'on fait varier certaines de ses caractéristiques, ou simplement ses conditions d'utilisation. Il peut être rigide fragile, ductile ou élastique etc. Ceci ne veut pas dire que le comportement d'un polymère est variable, voire incontrôlé pendant le service. Ce sont les paramètres contrôlant son comportement et les processus élémentaires envisageables qui sont nombreux.

I.9.2. Comportement mécanique de polymères semi cristallins:

Le comportement mécanique des thermoplastiques semi cristallins, lorsqu'ils sont soumis à des charges faibles, est largement conditionnée par les zones amorphes, c'est à dire, ces dernières réagissent et se manifestent en premier avec la charge exercée. Par contre les zones cristallines plus résistantes, sont concernées de façon plus significative à partir de charges plus élevées [1]. La différence principale entre les amorphes et les semi cristallins se manifeste principalement au niveau de la limite élastique, un crochet avec stade d'adoucissement dans le premier groupe, transition progressive en forme de genou dans le second; comme l'illustre le graphe de la

figure 17.a [2]. L'exemple des courbes de la figure 17.b obtenues par traction avec la méthode vidéo métrique, montre le comportement plastique aux grandes déformations pour une sélection de polymères amorphes et semi cristallins (PE, PP, PA6, PEEK, PVC, PC) à la température ambiante. On remarque que le comportement de tous ces polymères est relativement semblable [11]. En comparant le PEHD à d'autres polymères semi cristallins, celui ci est l'un des polymères qui présente la plus importante ductilité à température ambiante; et un taux de cristallinité parmi les plus élevés. Mais par contre sa limite élastique et son module d'Young ont des valeurs les plus faibles de tous les polymères semi cristallins [30], figure 17.b et c [30].



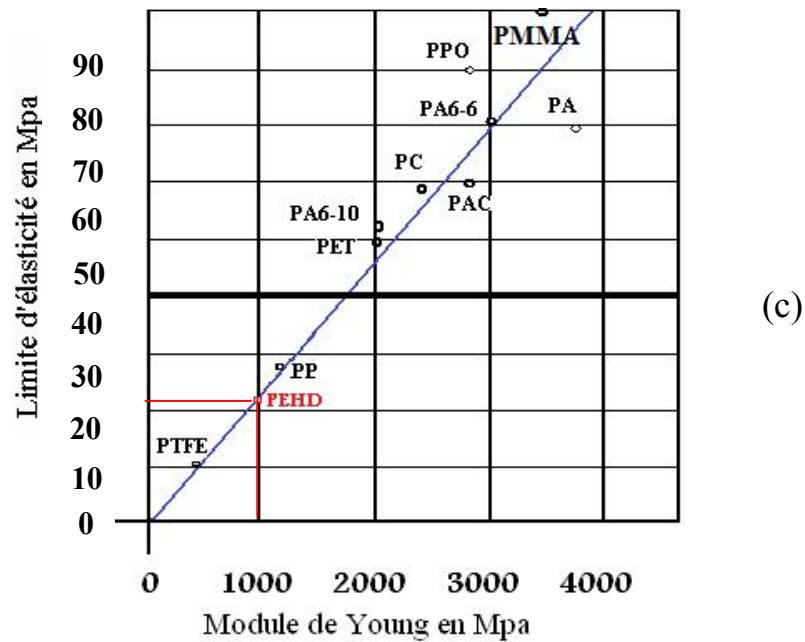


Figure 17: Trois courbes typiques (ci-dessus) de comportement mécanique des polymères, (a), (b) et (c).

Les auteurs (N. Kiass et al, 2005) [39] ont développés et adoptés une approche mécanique pour étudier l'évolution de la résistance à travers l'épaisseur d'un tube extrudé en PEHD, entre autres identifier les paramètres mécaniques (E , σ_y ,...). Le découpage des échantillons (non normalisés) ont été extraits directement des tubes par usinage (tronçonnage) sous forme de filaments (copeaux), d'où provient l'idée d'usiné nos échantillons et les mettre en évidence. A la fin, ces échantillons seront soumis à des essais de traction à la température l'ambiante. Les résultats obtenus sont très intéressants et compatibles avec la littérature, par exemple, la courbe de la figure 18 est identifiée intrinsèquement au comportement des polymères semi cristallins. On remarque que les limites élastiques sont différentes, et évidemment la résistance des couches intermédiaires et internes est plus significative par rapport aux couches externes. Par contre le diagramme de la figure 19 nous renseigne sur l'évolution de la rigidité E (module d'Young) des couches extérieures vers les couches intérieures, dues à une cristallinité (non perceptible quantitativement dans cette approche) que nous voulons déceler dans ce mémoire.

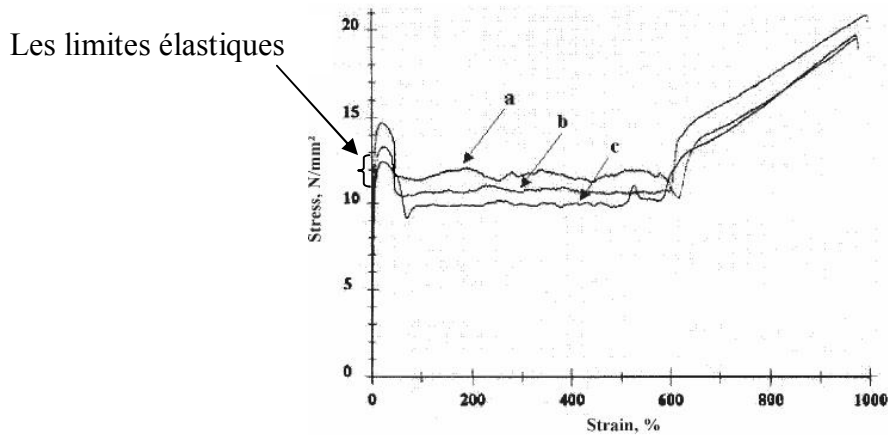


Figure 18: Comparaison de courbes, (a) à l'extérieur, (b) au milieu, (c) à l'intérieur des couches d'un tube en PEHD [39].

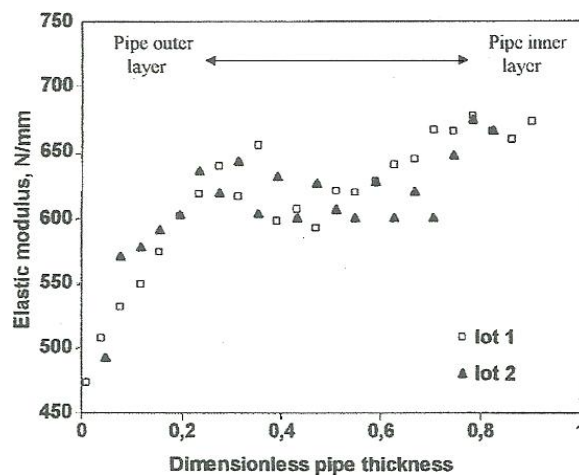


Figure 19: La variation de E à travers l'épaisseur d'un tube de gaz en PEHD[39].

I.9.3. Quelques polymères semi cristallins et leurs applications:

Les polymères semi cristallins ont une importance économique considérable, les chiffres ont donnés que le polyéthylène, le polypropylène isotactique ainsi que les polyamides et les polyesters industriels sont tous semi cristallins, représentent à eux seuls la moitié de la production mondiale des polymères synthétiques [9]. Dans ce paragraphe nous allons étudier quelques exemples de ces polymères.

a. Polyéthylène PE (polymère standard):

Le polyéthylène PE est un thermoplastique commercial semi cristallin (avec un taux de cristallinité qui varie de 70 à 80%), blanchâtre, semi opaque, plus solide et rigide, offrant une meilleure résistance chimique. Sa résistance aux impacts est assez élevée et se conserve à basse température bien que celle du PEFD soit nettement plus élevée. Ses propriétés électriques, particulièrement à hautes fréquences, ainsi que ses propriétés de protection, bien que peu remarquables, sont meilleures que celles du PEFD. Ses utilisations incluent une large variété de conteneurs, les bouteilles alimentaires obtenues par soufflage, les tuyaux et leurs attaches et les films d'emballage, figure 20.



Figure 20: Tuyauteries et sacs en PEHD.

b. Polypropylène PP (polymère standard/technique):

Ce thermoplastique commercial semi cristallin, blanc et semi opaque est fabriqué dans une grande diversité de qualités plus ou moins modifiées. C'est une polyoléfine linéaire qui peut être comparée à bien des égards au polyéthylène haute densité (PEHD) et qui est fabriqué de manière très semblable. Les catalyseurs utilisés contrôlent si bien la stéréorégularité du polymère que les polypropylènes commerciaux sont très souvent fortement isotactiques. La forme homopolymère du polypropylène est plus dure et résiste à des températures plus élevées que le PEHD, mais sa résistance aux chocs est plus faible et il devient cassant en dessous de 10⁰C. Les qualités copolymères sont, de ce fait, préférées pour toute application soumise à des conditions de froid ou d'hiver. Ces copolymères ont une meilleure résistance aux chocs, retenus aux températures plus basses que les homopolymères. Tout comme les polyéthylènes, le polypropylène résiste bien aux produits chimiques mais médiocrement aux U.V. (sauf s'il a été stabilisé ou protégé). Les applications comprennent (pour les homopolymères): les boîtiers d'appareils électriques, articles

de ménage, emballages, boîtiers de cassettes ainsi que les fibres, monofilaments, bandes de film coupées; pour les copolymères: tuyaux, récipients, coques de bateaux, sièges et pièces pour automobiles, par exemple, les bacs d'accumulateurs et les pare-chocs bien que ceux ci soient souvent fabriqués à partir de polypropylènes comprenant beaucoup plus d'élastomère, figure 21.

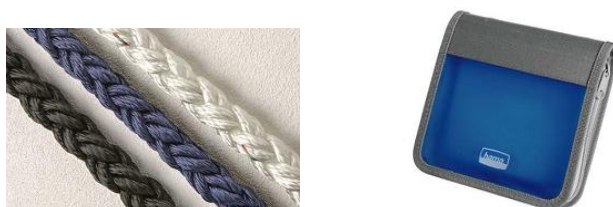


Figure 21: Cordages et protection en PP.

c. Polyéthylène téréphtalate PET (polymère technique):

Le PET est un matériau dur, rigide, solide, avec une bonne stabilité dimensionnelle et un faible taux d'absorption d'eau. Il présente de bonnes propriétés de protection contre les gaz et une bonne résistance chimique. Sa cristallinité varie entre amorphe et relativement élevée; il peut être très transparent et incolore, mais les parties épaisses sont le plus souvent opaques et blanchâtres. Ce polymère est largement connu sous forme de film orienté biaxialement et stabilisé thermiquement, appelé plus couramment sous les noms commerciaux Mylar, Melinex ou Hostaphan. Proprement parler, ces appellations devraient être utilisées uniquement pour cette sorte de film dont les propriétés sont différentes mêmes supérieures aux PET ordinaires. Ces films type Mylar sont utilisés pour les condensateurs, les graphiques, les pellicules, les bandes d'enregistrement, etc. Le PET est également utilisé pour une large gamme de fibres de textile. D'autres applications incluent les bouteilles et les composants électriques, figure 22.



Figure 22: Exemples des applications des fibres synthétiques en PET [24].

d. Polyétheréthercétone PEEK (polymère haute performance):

Le polyétheréthercétone, est un thermoplastique de haute performance très chère, possédant des caractéristiques communes à ce groupe solide, dur, raide, résistant aux hautes températures, possédant une température de fusion très élevée (343° C), bonne résistance chimique, faible inflammabilité et émission de fumées inhérentes. Le PEEK est de couleur pâle ambrée et dans la plupart des cas est semi cristallin et opaque à l'exception des films minces qui sont généralement amorphes et transparents. Il a également une très bonne résistance à l'usure, à la fatigue dynamique et aux radiations. Mais sa fabrication est complexe et très coûteuse. Des variétés contenant des additifs, y compris celles connues pour les roulements, sont également disponibles sur commande spéciale. Les applications comprennent, la chirurgie médicale, les fibres et monofilaments, les composants moulés par injection pour l'ingénierie et les éléments utilisés dans l'aérospatiale et les environnements radioactifs, figure 23.

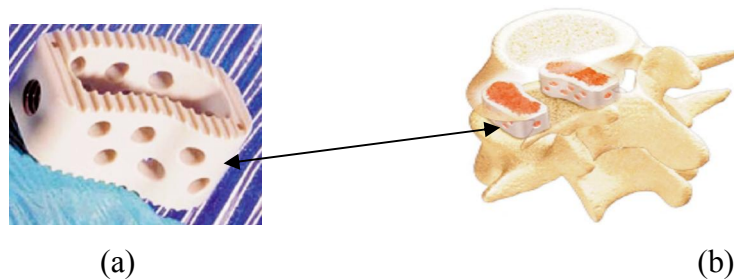


Figure 23: Photo en PEEK (a), une implantation lombaire en chirurgie (b).

CHAPITRE II

Analyse de l'extrusion des tubes en PEHD

II. Mises en forme des polymères:

Les techniques de transformation des plastiques dépendent de la nature des polymères et de la destination des produits finis. Quelques méthodes sont régulièrement utilisées pour la fabrication des pièces et des objets en polymère. Les principaux procédés de fabrication industrielle sont: l'injection, l'injection soufflage, l'extrusion, l'extrusion soufflage, le thermoformage, etc. Dans ce qui va suivre et pour notre étude nous allons nous intéresser au phénomène d'extrusion des tubes. Les figures 26 et 31 ci dessous nous montrent une coupe et une image descriptive d'une extrudeuse (boudineuse) et cependant; l'extrudeuse seule ne saurait suffire à garantir la qualité du produit. D'autres éléments intervenant le long de la ligne de fabrication auront un rôle important à jouer. En plus du groupe d'extrusion (extrudeuse et tête), on retrouvera dans toutes les lignes des dispositifs de dosage, des bacs de refroidissement, des éléments de mesure de diamètre et des bobinoirs (stockage en bobine pour des tuyaux de faible diamètre) ou des scies (stockage en segment de longueurs fixes).

II.1. Extrusion des tubes en PEHD:

L'extrusion est un procédé de fabrication mécanique par lequel un matériau mis sous pression est contraint de traverser une filière (outillage), figure 24, qui lui donnera la forme d'un profilé de grande longueur. Ce procédé donne des pièces aux formes encore plus précises, que celles qui sont réalisées avec l'estampage ou le matriçage et présentent des états de surface excellents, ce qui permet souvent de les utiliser sans usinage complémentaire. L'extrusion s'applique à divers produits comme les métaux, les matières plastiques, les caoutchoucs, les matériaux composites et même produits alimentaires (les pattes). Elle permet d'obtenir des formes très complexes et des profilés creux [11], figure 25. Pour les tubes en PEHD, l'extrusion donc est un processus technologique continu (une injection continue). Elle transporte le long du cylindre (fourreau) la matière du point d'alimentation à la filière, elle plastifie grâce au malaxage et à la chaleur (la température maximale d'extrusion pour les polymères de commodité est 230°C [32]); elle fait augmenter la pression et force la matière à passer par une filière qui donne la forme désirée. En sortie de filière, le polymère encore fondu subit un étirage isotherme à l'air libre sur une distance variable de quelques centimètres. Avec une certaine portée, l'extrudât est encore dans un état visqueux, un rapide refroidissement est nécessaire pour éviter une déformation ou un fléchissement désagréable; ceci est obtenu par passage dans un calibre. La

surface extérieure du tube encore chaude, en contact avec la surface intérieure froide de l'alésage du calibreur, se refroidit plus vite que les autres surfaces intérieures du tube; un gradient de température est perceptible, provoquant un changement structurel instantané radial; des zones cristallines peuvent naître. Ceci a été expliqué par le procédé de production des tubes basé sur un système convecteur d'écoulement d'eau avec un gradient de température, qui produit des contraintes résiduelles [19]. On ajoute aussi, que ce processus de fabrication des tubes est voulu mécaniquement. Evidemment, le calibre froid a également d'autres avantages lors du refroidissement, il génère une double structure amorphe/semi cristalline alliant les bonnes propriétés mécaniques. Ainsi, au contact du calibre une zone plus amorphe (zone de peau) se crée en surface, assure la ductilité du matériau. Celle ci enveloppe une zone semi cristalline au cœur plus résistante, ce qui donne au matériau de bonnes propriétés mécaniques et notamment une bonne tenue aux efforts de flexion et de compression, dont nos tubes enterrés sont soumis réellement [40].

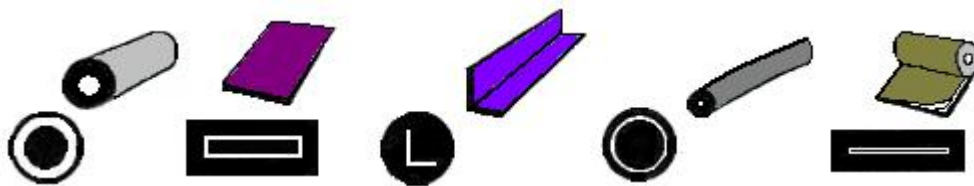


Figure 24: Schémas de profilés avec leurs filières [26].

Si le refroidissement est rapide et d'une manière homogène, le caractère amorphe sera largement favorisé; J.Eiber avait testé des éprouvettes enlevées dans la couche intérieure, moyenne et extérieure du tube en PEMD par des essais de traction et de diffraction par les rayons X. Il avait trouvé que les éprouvettes de la couche intérieure, ont des modules d'élasticité, des résistances au seuil d'écoulement et des taux de cristallinité plus élevés que ceux des autres couches, notamment la couche extérieure [19]. La température de cristallisation a également une influence sur la morphologie cristalline, si cette température est basse, la germination est favorisée mais la vitesse de croissance sera faible et on obtient plusieurs zones cristallines de petites tailles. Si la température est élevée, peu de germes naissent et l'agitation thermique favorise la croissance, ce qui donne alors un petit nombre de zones cristallines de grande taille [22]. Cette

situation génère aussi un gradient de contraintes qui existeront sous diverses façons et influenceront différemment les résines du tube durant la vie de service.

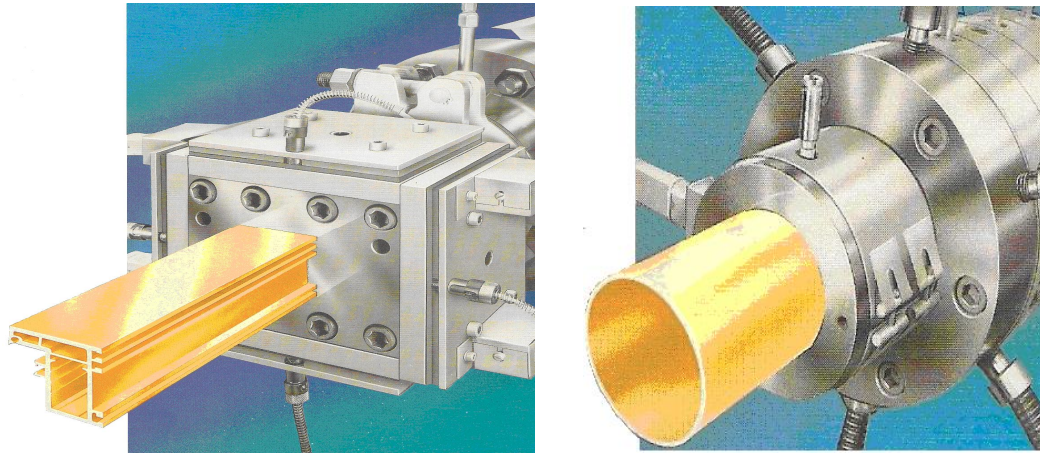


Figure 25: Deux exemples de profilés creux d'une extrudeuse [15].

II.2. Principe de fonctionnement d'une extrudeuse:

L'extrusion est de loin le procédé le plus important, la plupart des polymères passant au moins une fois dans une extrudeuse, ne serait ce que pour être granulés. Une extrudeuse monovis est constituée d'un fourreau chauffé dans lequel une vis sans fin à l'intérieur de ce cylindre, peut se mouvoir sous l'action d'une puissance motrice d'un moteur électrique à courant continu, c'est le principe de la vis d'Archimède; dont le mouvement de rotation pompe les granulés de plastique de la zone d'alimentation vers la sortie de la filière. La vis hélicoïdale est conçue de manière à ce que la friction soit maximale dans le plastique [16]. Ce système, assure les trois fonctions suivantes:

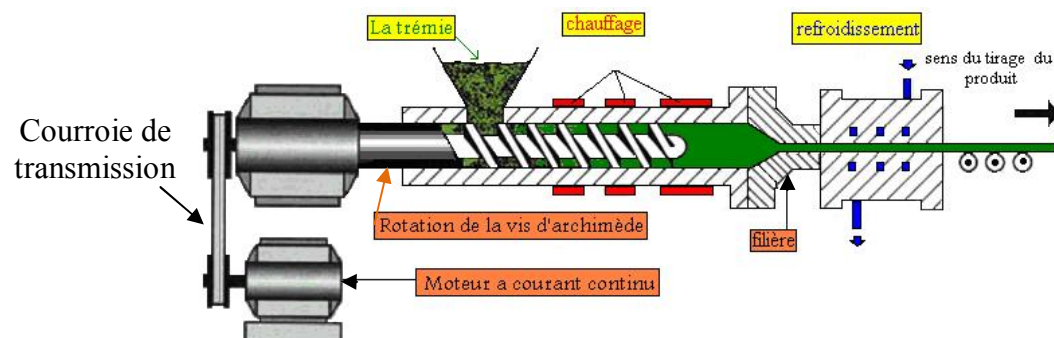


Figure 26: Une coupe schématique d'une extrudeuse

1) **Une fonction de convoyage:** d'une manière automatique, le polymère descend dans la trémie hermétique située au dessus de l'extrudeuse, cette dernière se comporte aussi comme un séchoir, elle élimine l'humidité des granulés. La zone d'alimentation représente la partie où les granulés de plastiques sont compactés et convoyés, puis amenés entre la vis et le cylindre. Cette zone se caractérise par la présence des filets les plus profonds pour faciliter l'entraînement de la matière dans le cylindre, figure 27. A ce stade, les granulés du plastique commencent à fondre sous l'effet de la chaleur du cylindre, mais le polymère en général reste encore solide.

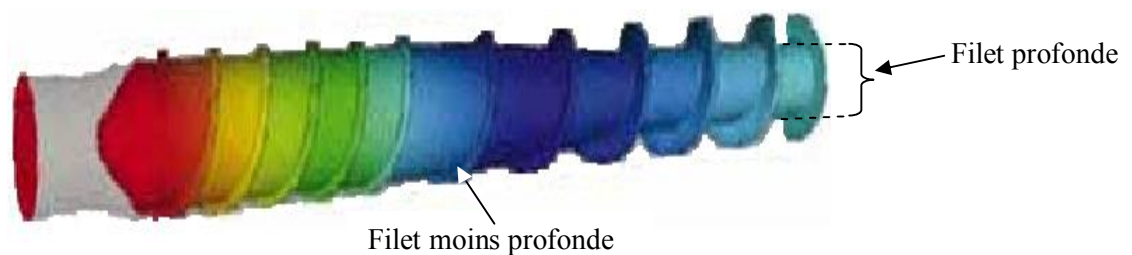


Figure 27: Schéma d'une vis sans fin avec différents diamètres du noyau [23].

2) **Une fonction de plastification:** en tenant compte de la viscosité moyenne d'un polymère fondu en écoulement qui se situe en générale dans une fourchette de 10^2 et 10^4 Pa.s [42], cette zone est située au centre de la vis, où la friction est maximale, c'est à dire que l'espace du plastique est réduit par une augmentation progressive du diamètre du noyau de la vis, donc une réduction des filets voir figure 27. Cette zone porte également le nom de zone de fusion ou plastification, la coexistence du polymère encore solide et du polymère déjà fondu, c'est le passage de l'état solide à l'état liquide (fusion) est réalisé progressivement dans cette zone, grâce à la fois à la chaleur fournie par conduction et à la dissipation d'énergie de cisaillement. Les extrudeuses utilisées en générale, comprennent une vis à double filet en zone d'alimentation et de fusion. Le filet barrière en zone de fusion sépare physiquement le polymère solide du polymère fondu. La vis barrière utilisée est à double filet de pas variable (profondeur constante).

3) **Une fonction de pompage:** sert à homogénéiser la matière totalement fondue provenant de la zone de compression et à la transporter jusqu'à la tête (outillage de conformation), celle ci est constituée d'un poinçeau et d'une filière, à ce niveau, l'extrudât pâteux prend une préforme et selon le type d'objets qu'on désire fabriquer.

Cette zone se caractérise par une profondeur de filet et un débit constants. Ce qui aboutit à mettre le polymère visqueux en pression pour obtenir un débit régulier dans la partie terminale (filière). Il est essentiel pour la fabrication des tuyaux avec une extrudeuse, de garantir un débit régulier, à cette fin des pompes à engrenages peuvent être utilisées, figure 28. En réglant la vitesse de rotation de l'extrudeuse, la pression à l'entrée de la pompe (entre la pompe et l'extrudeuse) est maintenue constante (≈ 5 MPa). La pression en sortie correspond à la pression de travail de la pompe qui peut être augmenté de plusieurs dizaines de MPa par rapport à la pression d'entrée, cette pression correspond à la pression nécessaire pour alimenter la tête d'extrusion [43].

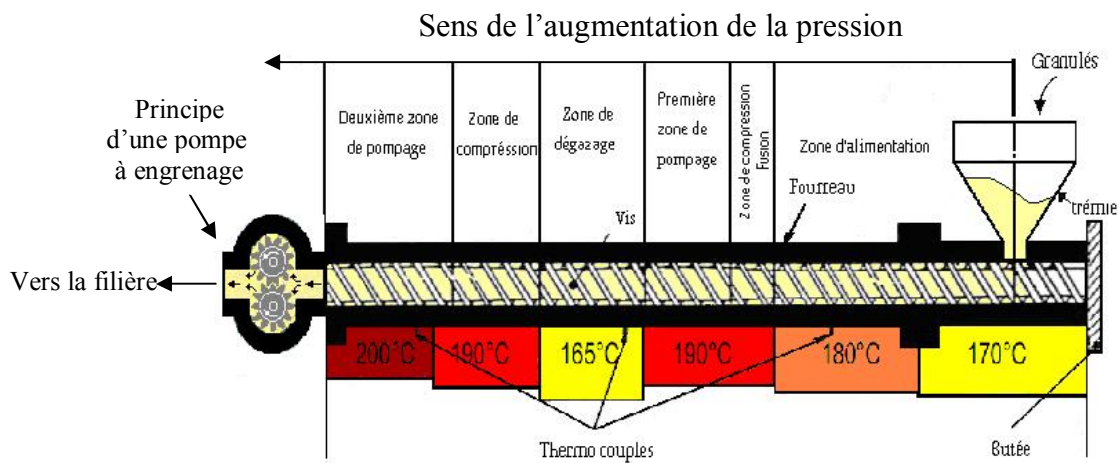


Figure 28: Extrudeuse monovis subdivisée en tronçons de fonctionnalité avec différents niveaux de températures. [23].

II.2.1. Tête d'extrusion:

Les têtes d'extrusion de tubes doivent répartir l'écoulement de manière uniforme, pour cela on différencie deux parties: la première servant à assurer la répartition de l'écoulement selon la circonférence, ce rôle est effectué par un poinçon. Une autre partie assurant l'adaptation à des épaisseurs ou différents diamètres (l'outillage) avant la sortie de la matière à l'air. L'outillage entraîne une orientation moléculaire plus importante dans la direction de l'extrusion, ce qui implique des propriétés mécaniques (du tube formé) différentes entre la direction de l'extrusion et la direction perpendiculaire [43]. C'est la filière donc qui détermine la préforme finale du produit polymérique. Cependant, le plastique étant souvent à l'état semi solide (une pâte), nécessite des systèmes de

refroidissement, de tirage et de coupe. Les principaux paramètres d'extrusion sont la vitesse de rotation des vis et l'ajustement du profil de température dans les barils et la filière [17].

II. 3. Etapes d'une ligne d'extrusion:

II.3.1. Introduction:

En effet, lors de cette phase de la mise en œuvre, le tube subit un refroidissement violent (sévère) en surface, probablement combiné à des sollicitations mécaniques importantes telles que l'élongation ou le cisaillement. La calibration, le refroidissement et le tirage qui s'opèrent simultanément, nous apparaissent comme l'étape clé dans le développement de structure du polymère au cours du procédé d'extrusion.

II.3.2. Calibrage:

La calibration a deux fonctions essentielles, la première consiste à fixer le diamètre extérieur du tube à la dimension souhaitée en plaquant le tube sur la surface intérieure froide de l'alésage du calibre; la deuxième consiste à refroidir, donc à solidifier une épaisseur suffisante du matériau afin d'obtenir une résistance suffisante aux forces de tirage et éviter le fluage de la matière sous l'action de la gravité, ce qui peut amener à une déformation du tube. Le calibrage a pour double effet, figer une mince pellicule superficielle du tube et d'aider le glissement du tube dans le calibre [18], d'où le système de calibration est à l'origine d'un refroidissement hétérogène. En cherchant à refroidir efficacement la surface externe du tube pour en figer les dimensions, on développe de forts gradients thermiques à travers l'épaisseur. Ainsi, la morphologie cristalline varie fortement entre la peau et le cœur du tube créés pendant la calibration. Le degré de cristallinité est donc différent à travers l'épaisseur, étant donné la différence des vitesses de refroidissement mises en jeu. On crée ainsi des zones à travers l'épaisseur du tube, une zone de peau (couche en contact avec la paroi du calibre) et une zone intermédiaire et une zone de cœur (zone médiane) qui est isolée thermiquement du calibre par la matière intermédiaire. Le tube en PEHD est tiré à travers un calibre à douille sèche (manchon), sans lubrification (contact direct entre le tube et la douille), figure 29.a [43]. Ces manchons sont fabriqués avec des matériaux possédant une bonne conductivité thermique comme le laiton, le cuivre, ou le bronze. Les conséquences de la calibration impliquent des phénomènes physiques

importants: frottements, étirage et orientation macromoléculaire, contraintes résiduelles et refroidissement hétérogène.

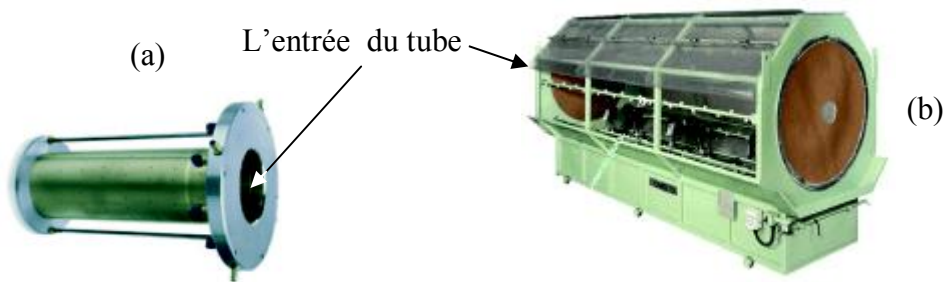


Figure 29: Exemple de calibration par douille sèche (a). Bac de refroidissement (b).

Sur le plan structural, la calibration apparaît comme l'étape déterminante dans le développement de la structure du tube et de ses propriétés finales. Après avoir amené le polymère à la température de cristallisation souhaitée ($T_c \approx 120^0$ C pour le PEHD) dans le calibre, on peut considérer que l'étirage provoque une réorganisation de la structure du polymère, c'est à dire pendant le formage et le refroidissement initial de l'extrudât; conduit à une orientation privilégiée des chaînes et des lamelles cristallines. La température à laquelle est réalisé l'étirage joue un rôle prépondérant sur la qualité de l'orientation; l'étirage doit être impérativement effectué au dessous de la température de fusion ($T_f \approx 130^0$ C pour le PEHD), afin d'empêcher la relaxation immédiate du système dès que la contrainte est relâchée [24], voir le schéma de la figure 30 ci dessous.

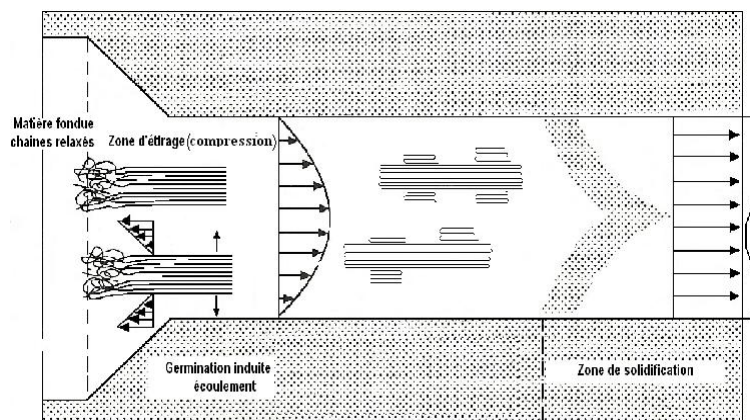


Figure 30: Cristallisation induite par l'écoulement dans une filière lors de l'extrusion de profilés [1].

II.3.3. Refroidissement:

Après son passage dans le calibre, le tube doit être refroidi dans des bacs de refroidissement figure 29.b [43], afin de pouvoir l'enrouler sur des bobines, ou encore le découper à longueur constante. Lorsque l'épaisseur du tube est suffisante (et donc aussi son diamètre) plus de 50 mm, la trempe de la géométrie obtenue se fait en général par des douches d'eau (aspersion) véhiculant ainsi la chaleur d'une manière convective [20]. Le tube poursuit son refroidissement par déplacement (un tirage), il est trempé dans plusieurs bacs et la longueur des bacs doit être choisie avec soin. En effet, des bacs trop courts ne refroidissent pas suffisamment, ce qui peut amener à des déformations importantes du tube lors des étapes suivantes. Au contraire, des bacs trop longs entraînent des coûts inutiles et une occupation de place trop importante.

II.3.4. Tirage des profilés:

Les unités de tirage doivent tirer le profilé extrudé avec une force suffisante et une régularité absolue, on se sert surtout de tireuses à chenilles. La vitesse de chaque chenille doit être contrôlée précisément car elle va influencer très fortement sur les dimensions du tube et en particulier sur son épaisseur. Pour un diamètre intérieure donné d'un tube, cette vitesse est proportionnelle au débit fourni par l'ensemble extrudeuse et pompe à engrenages, qui est en fonction aussi de la vitesse de l'écoulement du polymère dans la filière. Il n'y a pas une formule mathématique pour cela, se sont les paramètres de la machine et l'expérience du fabricant qui détermine $D_{int} = f(\text{vitesse de remorquage})$; des exemples sont donnés dans le tableau 6. Le système comporte deux courroies sans fin à patins de forme, pouvant être comprimées contre le produit extrudé. Sur les courroies sans fin, se trouvent une série de tampons résilients qui prennent rapidement la forme de la section. Les courroies sont supportées, sur la zone de contact, par une série de petits rouleaux d'acier, assurant ce contact avec la matière extrudée. Les distances entre les courroies sont réglables. Dans certains systèmes, la chenille inférieure est fixe, alors que la chenille supérieure peut osciller de part et d'autre d'un bras oscillant fixe au milieu de la chenille. Ceci permet de saisir le profilé de façon uniforme sur toute sa longueur. A partir de 250 mm de diamètre, il est souhaitable d'utiliser des tireuses à 4 ou 6 chenilles qui repartissent mieux les efforts de traction [18].

Tableau 6: Les vitesses de tirages avec les diamètres intérieurs résultants [32].

	Vitesse de tirage	Vitesse de rotation de la vis	D _{intérieur}	Epaisseur (mm)
D _{extérieur} = 75mm	9.1 m/min	58 tr/min	63 mm	5.6 → 6.3
D _{extérieur} = 63mm	12.5 m/min	56 tr/min	48 mm	7.1 → 8.0

II.3.5. Réception des profilés terminés:

Les tubes souples peuvent être bobinés sur un tambour commandé par un embrayage patinant et un moteur à vitesse variable, par l'intermédiaire d'un axe central. Deux bobines, montées coté à coté peuvent être mises en services de telle sorte que l'on peut faire démarrer la bobine vierge dès que la précédente est pleine. Pour les tubes rigides, un mécanisme de coupe est nécessaire. On utilise une scie circulaire fixée au profilés et se déplaçant avec lui lorsque la coupe est faite. Il existe des équipements de manipulation automatique des tubes, permettant de couper le produit en longueurs précises qui sont ensuite entassées dans un chariot adjacent [19].

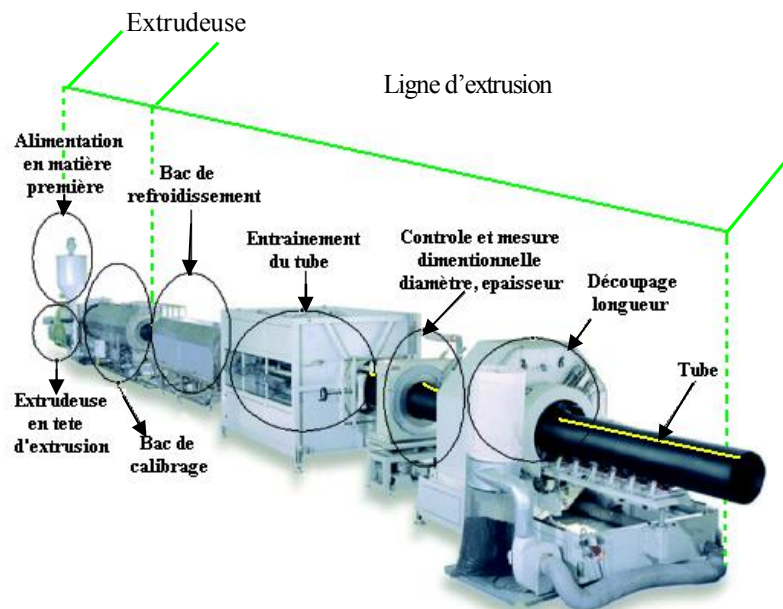


Figure 31: Image d'une boudineuse. The AG Mac compagnie Corsico (Milan) [43].

CHAPITRE III

Méthodes expérimentales et préparation des échantillons

III. Introduction:

Le choix du polyéthylène (PEHD) élève de nombreux avantages techniques et économiques, présentés par de tels matériaux polymères [27]. Le taux de cristallinité de ce matériau conditionne entre autres les propriétés mécaniques, il est donc primordial de connaître sa valeur, pour cela nous allons confronter différentes méthodes de mesure. Dans ce chapitre les différentes techniques expérimentales utilisées pour l'analyse de nos matériaux seront présentées. La base théorique de chaque technique expérimentale sera présentée et les conditions d'essais sur échantillons seront décrites, en commençant par la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), suivie de la diffraction des rayons X aux grands angles (DRX) et pour finir la microscopie électronique à balayage environnemental (MEBE).

III.1. Principales techniques d'analyse de caractérisation:

III.1.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC):

La calorimétrie différentielle à balayage régie par un chauffage électrique, permet de détecter les effets endothermiques et exothermiques qui se produisent lors de changements d'état d'un polymère ou d'une réaction chimique. La DSC (**D**ifferential **S**canning **C**alorimetry) en anglais, est ainsi utilisée pour déterminer le taux de cristallinité des polymères ainsi que leurs températures de fusion et de transition vitreuse et aussi les enthalpies de réaction (pour connaître les taux de réticulation des polymères). Cette analyse est réalisée dans une enceinte adiabatique afin d'éviter des échanges thermiques non souhaités. Voir schéma ci-dessous d'une DSC figure 32. La fusion est une transition endothermique qui, au chauffage, fait passer un matériau d'un état solide cristallin ou amorphe à un état liquide. Le point de fusion est mal défini, en effet les cristallites (lamelles) de différentes dimensions ne fondent pas à la même température, d'où le pic de puissance est large. En calorimétrie, l'extremum du pic peut être pris comme référence pour fixer la température moyenne T_f de fusion du polymère, voir figure 33. L'enthalpie de fusion ΔH_f est l'énergie nécessaire à la fusion et elle est calculée par intégration du pic DSC en fonction du temps; le taux de cristallinité est calculé à partir du rapport entre l'enthalpie de fusion de l'échantillon ΔH_f calculée au préalable et celle du même matériau entièrement cristallisé ΔH_f° ($\Delta H_f/\Delta H_f^\circ$), voir les équations du calcul au paragraphe I.8. Une des difficultés qui se

pose pour le calcul est l'obtention de cette dernière grandeur, la littérature donne une plage de variation pour ΔH_f° se situant entre 130 et 290 J/g [24].

III.1.1.1. Appareillage et principe:

Le dispositif est constitué de deux creusets (capsules) en aluminium, l'une des creusets est la référence, l'autre est celui dont on met notre échantillon, tout les deux sont placés dans des fours différents mais dans une même enceinte qui permet de monter régulièrement en température (10⁰C/min par exemple). L'ensemble des calculs c'est à dire la différence entre la température de l'échantillon et celle de la référence est réalisée par une interface informatique et cela se fait par rapport au thermocouple positionné entre l'échantillon et la référence, cette interface les convertis en flux de chaleur; ainsi les différences des énergies absorbées ou dégagées par l'échantillon et la référence sont mesurées. Lorsqu'une transition se passe, selon qu'elle soit endothermique (absorbe de la chaleur), ou exothermique (produit de la chaleur), l'échantillon va absorber ou dégager de l'énergie. Un générateur de puissance fournit plus ou moins d'énergie par rapport à la référence, c'est cette variation d'énergie qui est enregistrée en fonction du temps ou de la température.

III.1.1.2. Principe de fonctionnement:

Cette technique se base sur le fait que lors d'une transformation physique, telle qu'une transition de phase, une certaine quantité de chaleur va devoir être échangée avec l'échantillon pour être maintenu à la même température que la référence. Le sens de cet échange de chaleur entre l'échantillon et l'équipement dépend de la nature endothermique ou exothermique du processus de transition. Ainsi, par exemple, un solide qui fond va absorber plus de chaleur pour pouvoir augmenter sa température au même rythme que la référence. La fusion (passage de l'état solide à l'état liquide) est en effet une transition de phase endothermique car il absorbe la chaleur. De même, l'échantillon peut subir des processus exothermiques, tels que la cristallisation, lorsqu'il transmet de la chaleur au système. En mesurant la différence de flux de chaleur entre l'échantillon et la référence, un calorimètre différentiel à balayage est donc capable de mesurer la quantité de chaleur absorbée ou libérée au cours d'une transition. Cette technique peut également être utilisée pour observer des changements de phase plus subtils, comme les transitions vitreuses. La DSC est largement utilisée

en milieu industriel comme un instrument de contrôle de la qualité en raison de son applicabilité dans l'évaluation de la pureté d'échantillons ou dans l'étude du durcissement de polymères.

III.1.1.3. Caractéristiques et mises en garde de l'appareil:

1. Plage de température compris entre: -170 à 725°C .
2. Vitesse de balayage: 0.1 à $500^{\circ}\text{C}/\text{min}$.
3. Masse d'échantillon: 10 à 1000 mg.

Pour la mise en garde pour nos expériences, toujours déposer l'échantillon du côté gauche de l'appareil comme c'est mentionné dans la figure 32, utiliser un gaz protecteur lors des expérimentations, par exemple de l'azote et de ne pas oublier de mettre en marche le refroidisseur 30 minutes avant le début de l'expérimentation. Garder la température intérieure de la DSC à 50°C pour éviter la formation de condensation lors des périodes d'inutilisation et fermer l'alimentation en azote après utilisation [32].

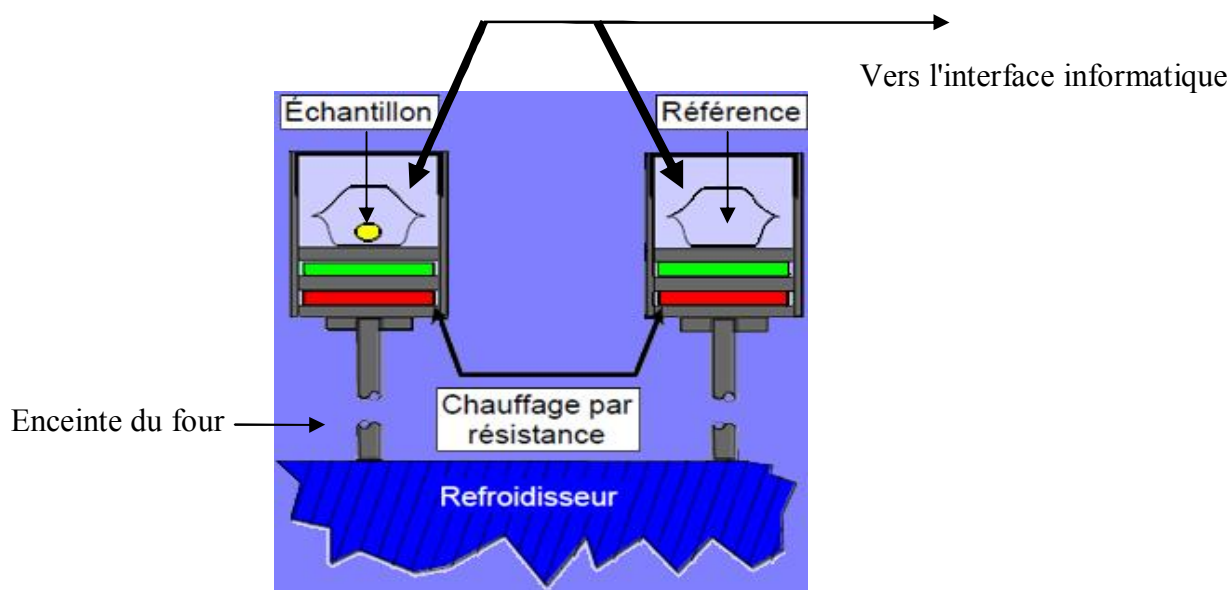


Figure 32: Schéma d'une calorimétrie différentielle à balayage [39].

III.1.1.4. Courbe DSC d'un polymère semi cristallin quelconque:

De nombreux composés organiques fondent en se décomposant (pics endothermique ou exothermique). Un pic endothermique sur une courbe en monté en température DSC est un point de fusion, par contre un pic exothermique sur la courbe de

refroidissement est un pic de cristallisation. Une courbe DSC typique pour un polymère semi cristallin, qui présente le flux de chaleur en fonction de la température est montré à la figure 33. Ce graphe indique deux pics, endothermique de fusion au chauffage et un pic exothermique au refroidissement. Les paramètres thermiques sont déduits directement du graphe, effectivement T_f et le minimum du pic endothermique (ici $T_f = 67.893^{\circ}\text{C}$); ΔH_f est le calcul de l'aire endothermique (aire hachuré de la figure 33). Ce diagramme nous renseigne aussi, avec quelle température notre polymère peut se recristalliser, c'est la surfusion.

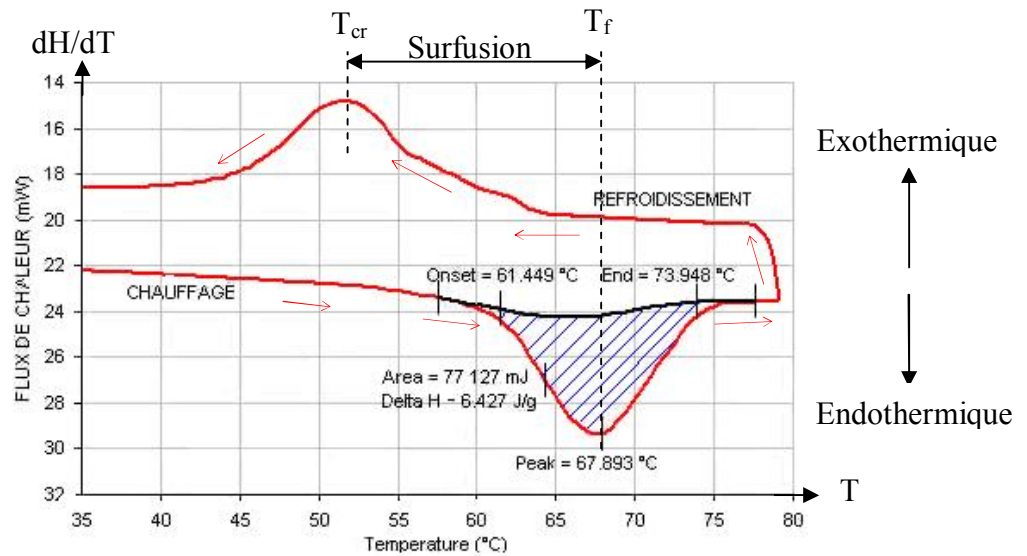


Figure 33: Courbe DSC typique d'un polymère semi cristallin. T_f température de fusion. ΔH_f enthalpie de fusion [39].

III.2. Diffraction des rayons X sur les polymères semi cristallins (figure 34):

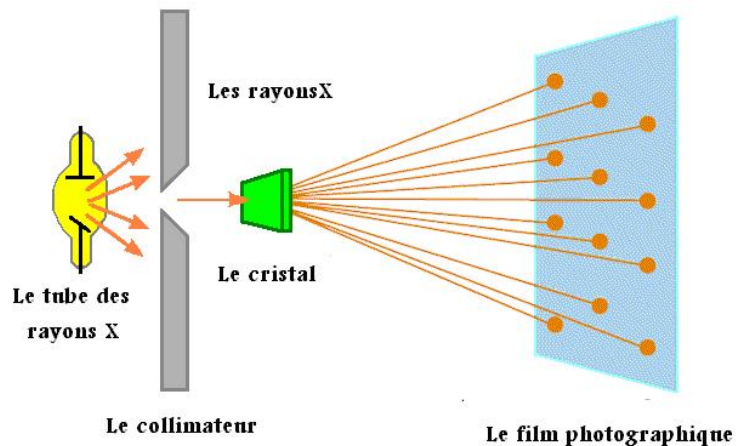


Figure 34: Un dispositif simplifié des rayons X.

III.2.1. Définition des rayons X:

La technique d'analyse par diffraction des rayons X permet une mesure structurale de la matière, et de distinguer les états d'ordre et désordre de la matière dans les matériaux solides. Les rayons X sont une forme de rayonnement électromagnétique à haute fréquence dont la longueur d'onde est comprise approximativement entre 5 picomètres et 10 nanomètres. L'énergie des RX varie de quelques eV (électronvolt), à plusieurs dizaines de MeV. C'est un rayonnement ionisant utilisé dans de nombreuses applications et surtout la cristallographie, ces rayons X sont constitués de photons, ils sont produits par des transitions électroniques.

III.2.2. Principe des rayons X:

La théorie de la diffraction des rayons X sur un cristal modélise l'interaction rayonnement matière. On peut en avoir une approche simplifiée purement géométrique, avec un réseau de diffraction et la loi de Bragg régie par l'équation géométrique $n\lambda = 2d_{(hkl)}\sin 2\theta$; ou $d_{(hkl)}$ est la distance interréticulaire (distance entre 2 plans atomiques voisins parallèles plus ou moins denses appelés plans réticulaires), 2θ est l'angle de diffraction et λ est la longueur d'onde du rayonnement. Ces distances (d), leur existence est à la base de la technique de diffraction des rayons X. Ces derniers envoyés sur une matrice, sont diffractés par les cristaux de celle-ci, on localise ainsi les atomes et on peut déterminer l'organisation de la matière, notamment la taille et l'orientation des cristaux, figure 35.

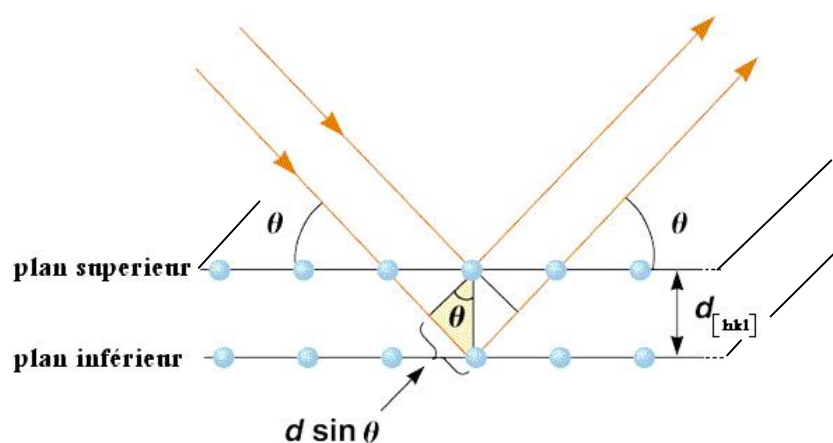


Figure 35: Schéma de l'incidence et la réflexion des rayons X.

III.2.3. Observation expérimentale:

Les échantillons de polymères semi cristallins sont des systèmes polycristallins dans lesquels les orientations des plans de diffraction (h, k, l) sont distribuées de manière isotrope. Sans entrer dans les détails cristallographiques, notons seulement que la méthode la plus simple pour leurs observations est la technique de Debye Scherrer donnant l'intensité diffusée I_{θ} en fonction de l'angle 2θ . Les clichés Debye Scherrer diffèrent très fortement suivant que le polymère est totalement amorphe (figure 36.a), comme le polystyrène atactique, ou au contraire semi cristallin comme le polyéthylène (figure 36.b). Le polymère amorphe présente seulement un halo très large et diffus, caractéristique d'un état désordonné. En revanche, le cliché du polymère semi cristallin révèle la présence de plusieurs anneaux concentriques, parfaitement localisés et représentatifs de la diffraction du rayonnement par différents plans (h, k, l). Alors que le diffractogramme $I_{\theta} = f(2\theta)$ du polymère amorphe ne montre qu'un massif lieu diffusant, extrêmement étalé et en général, sans grand relief (bruit de fond). Celui du polymère semi cristallin révèle l'existence de pics qui viennent se superposer au halo amorphe (figure 36.c). Cette observation fournit une première mise en évidence du fait qu'un polymère cristallisable est un mélange de phases amorphe(s) et cristalline(s), d'où le qualificatif semi cristallin. L'analyse quantitative du diffractogramme $I_{\theta}=f(2\theta)$ permet de déterminer le taux de cristallinité de l'échantillon considéré [9]. Les diffractions observées WAXS (Wide Angle X rays Scattering) en anglais, aux angles \geq à 2° , sont utilisées pour caractériser des structures de petites tailles, comme la distance entre les plans de diffraction et leurs orientations. Donc la texture est obtenue simplement en suivant la position du maximum des pics à un angle 2θ fixe dans l'espace. Par contre SAXS (Small Angle X-rays Scattering) aux angles $<$ à 2° , caractérise des structures plus grandes, comme par exemple les épaisseurs de lamelles.

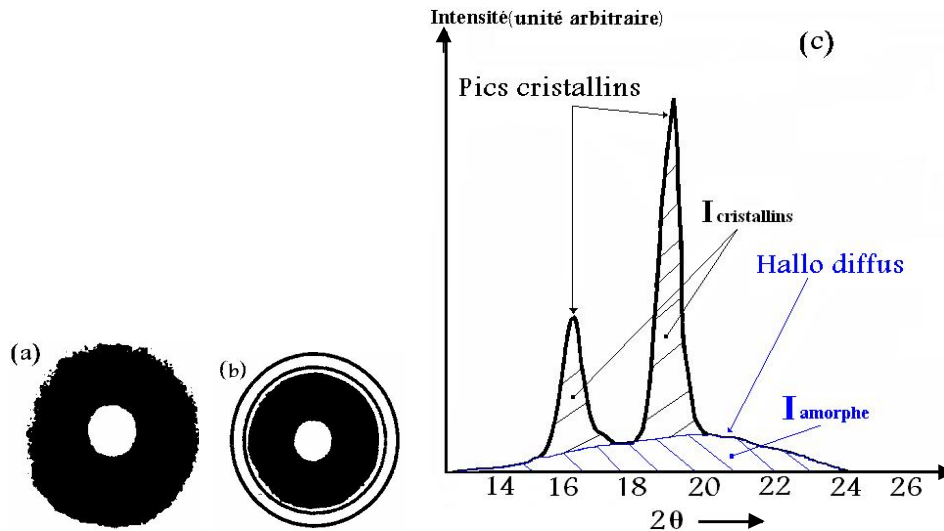


Figure 36: Diffraction des rayons X par les polymères: (a) cliché Debye Scherrer d'un polymère amorphe; (b) cliché d'un polymère semi cristallin; (c) diffractogramme $I_0 = f(2\theta)$ d'un polymère semi cristallin [9].

III.3. Microscope électronique à balayage environnemental:

Le Microscope Electronique à Balayage Environnemental (MEBE) est un appareil, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide. Son utilisation est courante en chimie, métallurgie et d'autres domaines. Le principe est de bombarder la matière avec un faisceau électronique, produisant ainsi une série de signaux: déflexion des électrons primaires, production d'électrons secondaires arrachés de l'échantillon et les rayons X. Ces phénomènes ne vont pas servir à former directement une image de l'objet comme c'est le cas pour les rayons lumineux dans les microscopes optiques. Ici, c'est le balayage point par point de la surface par le faisceau électronique qui donne des informations. En chacun d'eux, l'instrument mesure le nombre des électrons rétro diffusés, celui des électrons secondaires captés ou les longueurs d'onde des rayons X produites. La collecte va varier selon l'angle que forment les trajectoires de ces particules ou les rayons X avec la direction du faisceau, d'où l'impression de relief [24]. Le MEBE à la différence des microscopes électroniques conventionnels (MEB) possède une chambre d'analyse, figure 37, au même principe que le MEB conventionnel. Par contre ce genre de microscope, permet de travailler sur n'importe quel échantillon (non conducteur, hydraté, etc ...) avec une excellente résolution, grâce à un détecteur d'électrons secondaires gazeux (GSED). L'ionisation dans la chambre d'analyse élimine les artefacts dus aux effets de charge communément

observés pour les échantillons électriquement isolants (non conducteurs); la métallisation de l'échantillon n'est plus nécessaire, et donc aucune dégradation des surfaces. Toutefois, il va se distinguer des microscopes électroniques à balayage traditionnels par deux caractéristiques qui sont: sa chambre d'analyse à pression et à température variables, son détecteur d'électrons secondaires [29]; qui vont être décrits ci dessous.

III.3.1. Principe de fonctionnement du MEBE:

Avant d'être accélérés par un champ électrique, les électrons portant une charge négative, sont extraits d'un filament chauffé (effet thermo ionique) ou d'une pointe portée à un très haut potentiel négatif (émission de champ). Dans ce dernier cas, ils s'échappent tous d'une zone quasi ponctuelle (Wehnelt), là où le champ électrique voit son intensité multipliée par l'effet de pointe. Une anode de signe positif percée d'un trou, produit le champ accélérateur de ce canon à électrons. Ces particules sont ensuite focalisées par des bobines magnétiques (condensateurs). Deux étages de condensateurs permettent d'homogénéiser le faisceau en énergie avant d'entrer dans les champs perpendiculaires et alternatifs de deux bobines magnétiques produisant le balayage sur un carré de surface. Plus ce carré est petit, plus fort est l'agrandissement du microscope, figure 38.

III.3.2. Formation de l'image:

Les atomes de la surface sont bousculés par cette pluie d'électrons. Soit l'électron rebondit sur l'atome comme une bille sur un ballon (électron rétro diffusé), soit il excite l'atome en perturbant son nuage électronique. Dans ce dernier cas, l'atome se désexcite en rejetant un électron; lorsque celui ci se retrouve à l'extérieur du matériau, c'est un électron secondaire qui est moins rapide et qui peut donc être capté à l'aide d'une sonde portée à un potentiel faiblement positif. La quantité de ces électrons secondaires ne dépend que de l'angle d'incidence du faisceau; plus elle est rasante, plus le volume excité est grand, donc plus la production est importante. Les images obtenues grâce à la détection de ces électrons secondaires représentent essentiellement la topographie de l'échantillon. Les pentes bien orientées par rapport au détecteur paraissent plus lumineuses alors que celles qui envoient leurs électrons secondaires du côté opposé à celui du détecteur paraissent sombres. Le diamètre de

cette zone de réémission donne la résolution du microscope, au minimum celui du diamètre du faisceau 10 nm.

En revanche, les électrons rétro diffusés proviennent d'un volume plus important. Les électrons primaires traversent plusieurs couches atomiques avant de rebondir. Cette fois, la nature chimique du matériau influence leur nombre car plus l'atome est lourd, plus grand est son nombre de charges et plus difficile l'absorption de l'électron. La définition est donc plus faible (100 nm), mais le contraste est chimique.

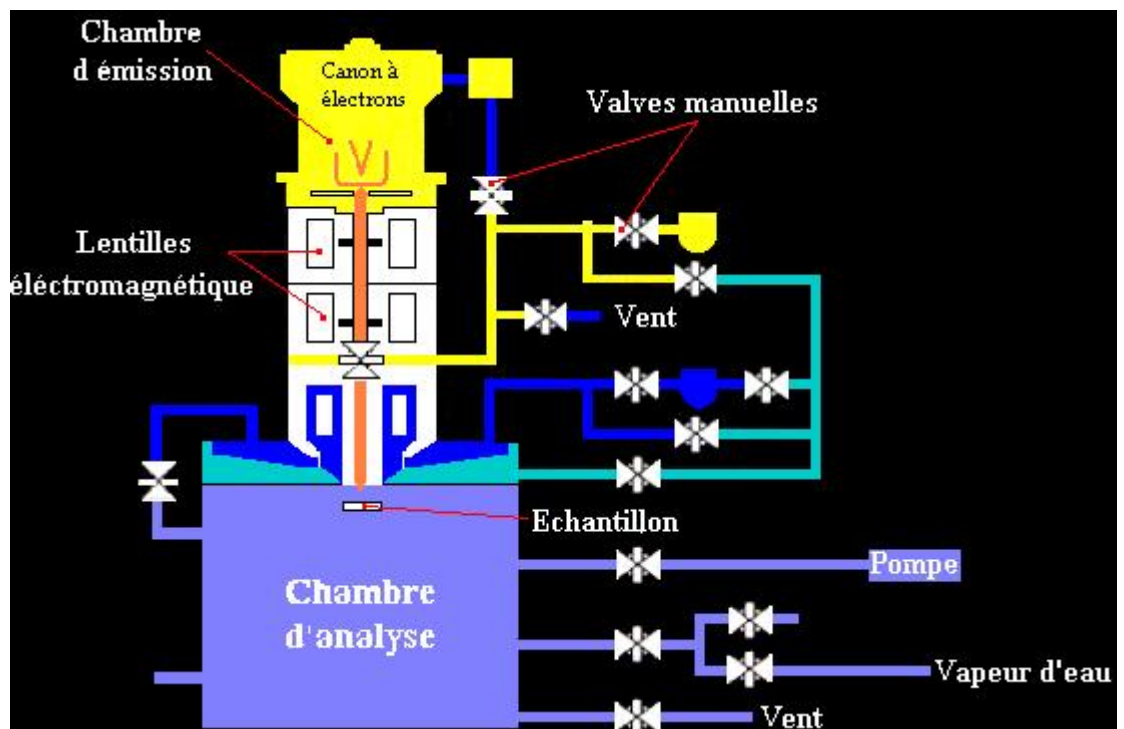


Figure 37: Schéma descriptif du MEBE [29].

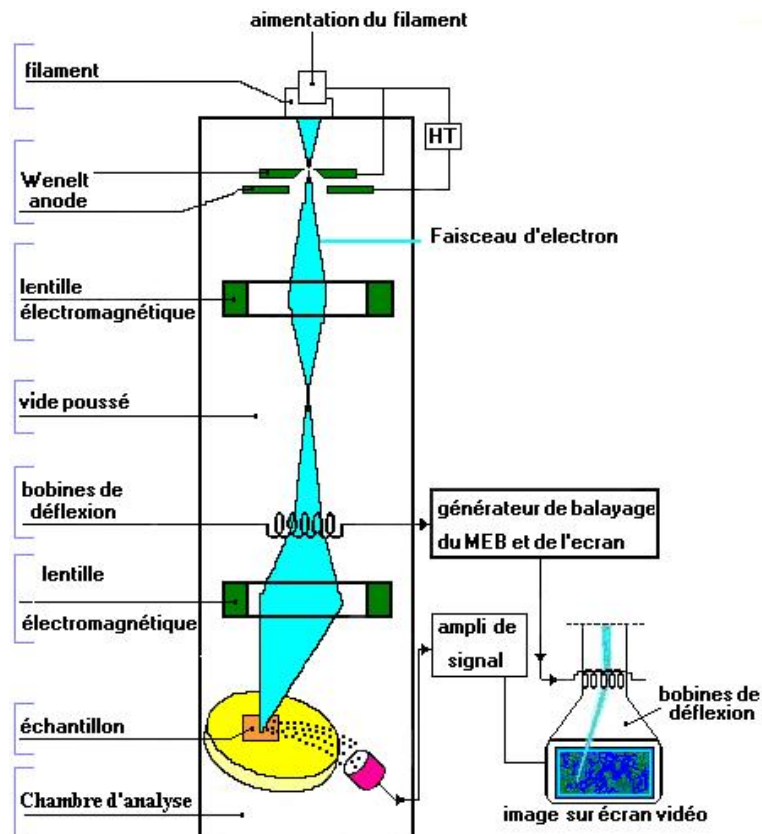


Figure 38: Un schéma de principe simplifié d'un microscope électronique à balayage environnemental (MEBE).

III.3.3. Chambre d'analyse:

La chambre d'analyse du MEBE, constituée d'une porte objet et de détecteurs, permet de travailler dans une atmosphère gazeuse sous des pressions relativement élevées (jusqu'à 50 Torr), sous différentes températures (-200°C à 2000°C) et avec différentes compositions de gaz (H₂O, Ar, He,...). Grâce à cette particularité, on peut réaliser des expériences in situ et observer des échantillons hydratés, huileux ou isolants. En effet, les électrons réémis par l'échantillon, en ionisant le gaz lors de leur passage, créent des ions positifs qui vont venir neutraliser les charges générées à la surface des échantillons isolants [29], figure 39.

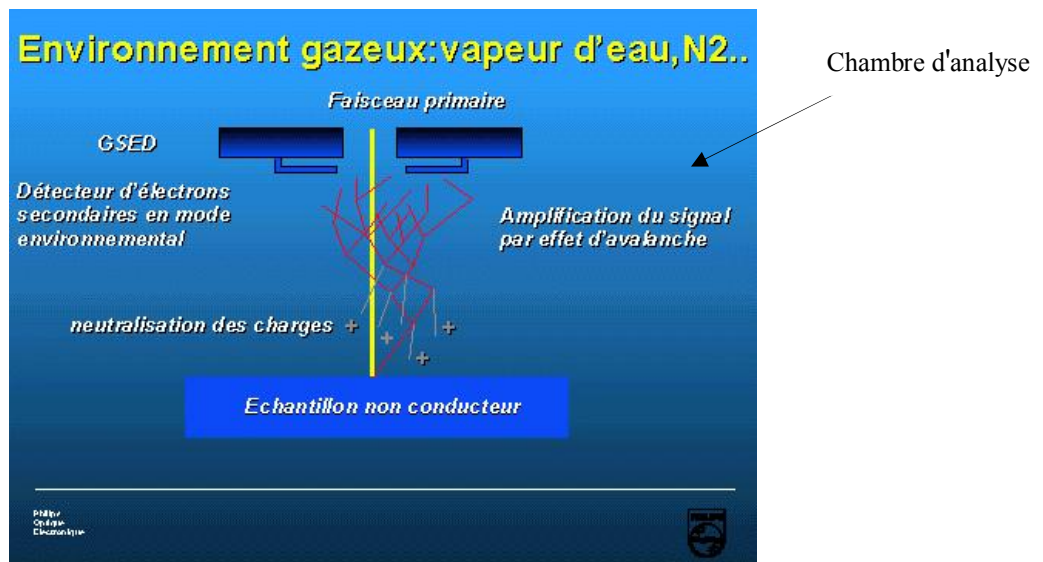


Figure 39: Description de la chambre d'analyse et son détecteur GSED d'un MEBE [29].

III.3.3.1. Détecteur d'électrons secondaires (GSED):

Ce détecteur GSED (Gasous Secondary Electron Detector) remplaçant le détecteur d'électrons secondaires standard, est situé sur un circuit imprimé, sous la dernière ouverture. Il est de forme annulaire et permet une discrimination entre les électrons rétrodiffusés et les électrons secondaires. De même il est sensible au faible courant de faisceau et insensible à la lumière et à la chaleur. Ce détecteur utilise l'environnement gazeux de la chambre comme milieu amplificateur des électrons secondaires faiblement énergétiques. En effet, les électrons secondaires émis après l'impact du faisceau primaire avec l'échantillon vont entrer en interaction avec les molécules du gaz neutre et de ce fait, l'ionisation va créer des électrons libres supplémentaires engendrant un phénomène de cascade électronique et aboutissant à une amplification du signal.

III.4. Planification des expériences et équipements utilisés:

III.4.1. Problématique et procédure:

L'idée et l'objectif de cet mémoire sont de détecter l'hétérogénéité à travers toute la paroi des tubes en polyéthylène à haute densité, que ce soit les tubes pour construire des réseaux de transport et de distribution d'eau potable que j'ai désigné par le tube A, ou les tubes pour le transport du gaz naturel que j'ai désigné par le tube B. Les questions posées sont de savoir d'abord, comment balayer toutes les surfaces à travers

la paroi pour faire une investigation expérimentale; l'autre question concernera l'épaisseur de cette surface à investiguer. La première solution, usiner nos pièces sur une machine de fabrication, l'option pour le tournage et le choix au tronçonnage. L'avantage pour ce genre de matériaux; et qu'ils s'y prêtent bien à l'usinage ; car on peut les couper, fraiser, raboter et tourner. La deuxième solution concernera le choix de l'avance adéquate pour que le coupeau résultant soit manipulable, ne se déformera pas pendant les essais et aussi qui présentera l'avantage d'être surtout représentatif; c'est à dire afficher de bons résultats.

III.4.2. Précautions à prendre pour la préparation de l'échantillonnage:

Pour la mesure des propriétés, nous avons disposé des échantillons avec les critères suivants: 1) les échantillons devraient être directement extraits à partir de la pièce pour conserver l'histoire thermomécanique intrinsèque, 2) ils devraient aussi obéir à une méthodologie reproductible de préparation, 3) des perturbations structurales de morphologie devraient être gardées à un minimum par la réduction d'efforts de contact pendant l'opération d'usinage automatique [19]. Le point de fusion et la conductibilité thermique des plastiques, en général sont des valeurs inférieures à celles des métaux et il est donc nécessaire de limiter au minimum la chaleur engendrée due à l'usinage en diminuant la friction. Des outils émoussés qui raclent plutôt qu'ils ne coupent, provoquent un dégagement de chaleur excessif. Les arrêtes des outils doivent donc être toujours parfaitement affûtées et la dépouille doit être suffisante pour garantir que seul l'arête de coupe, soit en contact avec la pièce usinée. Lors du tournage de pièces de précision, il faut éviter soigneusement toute surchauffe de la pièce tournée, faute de quoi on s'expose à réaliser une passe excessive due à la dilatation thermique de l'ébauche. L'usinage des pièces doit toujours être effectué à température ambiante, car le coefficient de dilatation dans le cas des plastiques est parfois jusqu'à 10 fois supérieur à celui de l'acier ($12,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Dans ces cas, on peut également travailler avec refroidissement par fluide, quoi que, par ailleurs certains plastiques se travaillent aussi bien sans refroidissement [28].

III.4.3. Choix d'échantillons:

Avant de nous intéresser à l'influence propre des conditions de mise en œuvre des tubes, il est nécessaire d'approfondir notre connaissance de notre produit. Le polymère choisi pour ce travail, des tubes en polyéthylène à haute densité (PEHD)

dérivé des polyoléfines, extrudés, destinés à la distribution du gaz naturel et d'eau, pigmentés en noir 2 à 2.5%, ayant une répartition homogène du noir de carbone à l'intérieur de la matière afin de diminuer sa sensibilité aux UV car cette fonction de mélange est primordiale. L'extrusion industrielle de ces polymères étudiés, servira comme étape de préparation des échantillons pour l'étude des morphologies et des propriétés mécaniques, la résine utilisée sera sous forme de tube. Dans ce qui va suivre pour cette étude, on utilisera le PEHD 80 et PEHD 100 fournis par K Plast Sétif (Algérie), de propriétés thermiques, physiques et géométriques suivantes, tableau 7: "D" désigne le diamètre, "e" l'épaisseur, et " ρ " est la masse volumique.

Tableau 7: Propriétés physiques et thermiques de différents Polyéthylènes.

	D_{ext} (mm)	D_{int} (mm)	e_p (mm)	T_f ($^{\circ}C$)	T_g ($^{\circ}C$)	ρ (g/cm ³)
PE100	200	176.2	11.9	128-135	-110	0.95 - 0.98
PE80	125	102.2	11.4	128-135	-110	0.95 - 0.98

Le PEHD 80 (bande jaune) sous forme de tube (tube B) à usage souterrain, pour la conduite du gaz naturel, est un matériau ayant une résistance minimale spécifique de 8 MPa. Ce paramètre correspond à la valeur de la tension circonférentielle maximum admissible pendant une durée de service continue de 50 ans à 20°C.

L'autre résine est le PEHD 100 (bande bleu) sous forme de tube (tube A) aussi, pour usage souterrain, cette fois ci utilisée à la conduite d'eau potable et possédant des caractéristiques mécaniques supérieures à celle de la résine précédente. Le PEHD 100 a une valeur de tension circonférentielle maximum admissible de 10 MPa, plus élevée que celle du PEHD 80 et permet de fabriquer des tubes de pression nominale plus élevée (jusqu'à 25 bar) d'épaisseurs réduites de 200 mm diamètre extérieur.

III.4.4. Usinage des échantillons:

Les échantillons ont été préparés avec prudence sur un tour parallèle de référence SN40C de puissance 6.6 kW. Mais maintenir et fixer un cylindre en polyéthylène sur un tour, pourrait déformer celui ci par un simple serrage et aussi provoquer son fléchissement radial en l'usinant; dû à l'élasticité de la matière. Pour remédier

efficacement à ce dysfonctionnement, on a utilisé un mandrin (support) en bois bien adapté et fabriqué suffisamment à l'avance. Ce dernier a été emmanché de sa surface extérieure à travers le diamètre intérieur du tube, formant ainsi une liaison complète. Pour assurer une bonne sécurité et éviter tout glissement relatif entre le tube et le mandrin, on a du procéder au serrage par deux vises à leurs extrémités extrêmes. L'ensemble est monté sur le tour, dont l'axe teindra fermement le tube et le mandrin à l'aide de 4 coussinets métalliques entre la surface externe du mandrin et les mâchoires. Le dispositif est également soutenu par une poupée mobile pour éviter tout déplacement radial de l'assemblage en rotation, voir la figure 40.

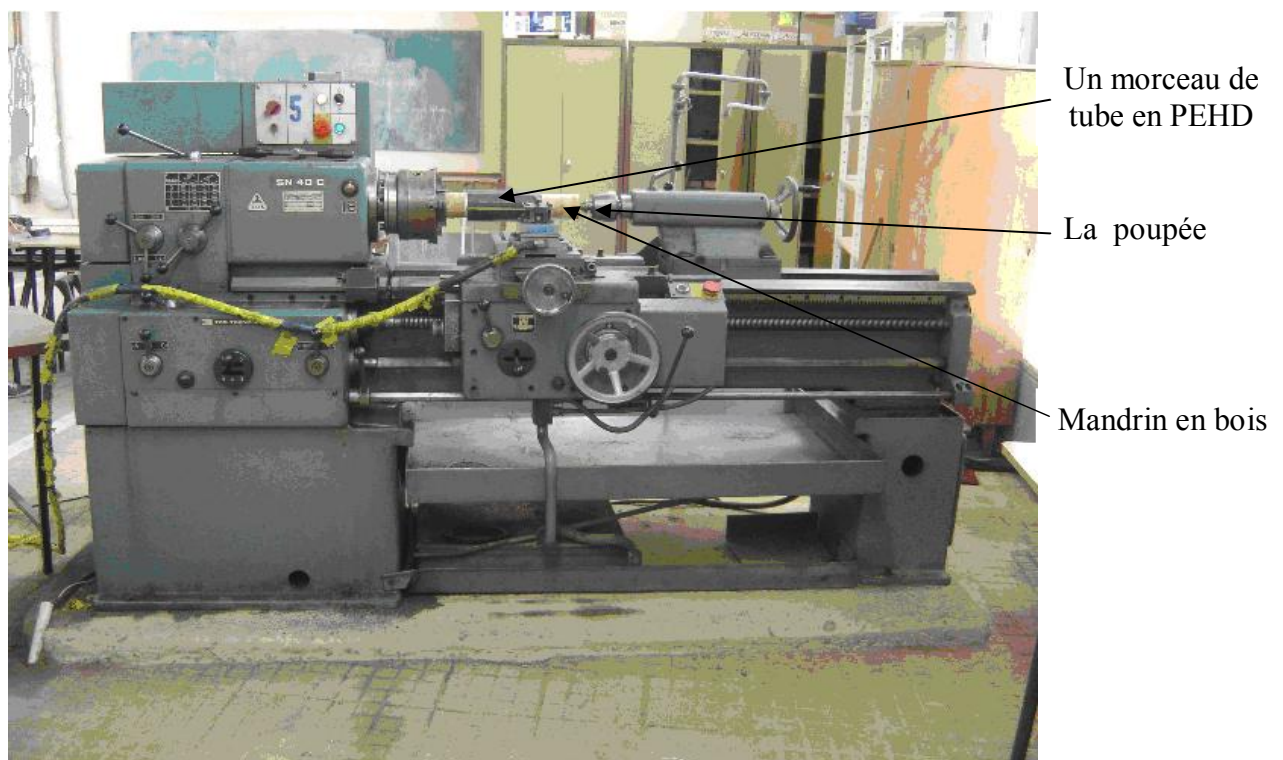


Figure 40: Tour parallèle universel SN40C avec notre dispositif.

Le découpage des filaments s'est fait à partir de morceaux de tubes de longueur 23 cm chacun, coupés auparavant d'un tube de 6 m. L'exécution du prélèvement, s'est réalisée sans interruption dans la direction radiale avec un outil de dressage en acier rapide de 4 mm de longueur d'arrêt de coupe. On a du utiliser la vitesse de rotation minimale de la machine qui est 45 tr/min, pour minimiser l'effet de la chaleur dû au tronçonnage (frottements) et l'avance/tour: $f = 0.56$ mm/tour. Dans la majorité des cas

avec les thermoplastiques, les copeaux (échantillons pour notre thème), sont longs et uniformes, ont été rapidement dégagés pour éviter leur enroulement sur la pièce. Sans déformer ou étirer, le dégagement du copeau se faisait seulement à la main. Le copeau ainsi récupéré est exploité comme échantillonnage, et découpé sous forme d'éprouvettes pour le reste de nos expériences, figure 41.



(a) (b)
**Figure 41: La forme finale du copeau (filament) à gauche en spirale (a).
Le dégagement du copeau à la main à droite (b).**

III.4.5. Préparation d'éprouvettes à partir des filaments usinés:

Dans le but de détecter et d'investiguer sur la cristallinité des tubes en PEHD par les méthodes déjà décrites dans ce chapitre, nous allons déterminer les différents périmètres (surfaces) à partir des filaments obtenus par l'opération d'enlèvement de la matière pour les examinés. Relatif à l'avance/tour choisie par nous, l'outil a donc balayé toutes les surfaces en profondeur du cylindre, du diamètre extérieur vers le diamètre intérieur, formant ainsi des gorges sur le tube. Au total, nous avons usiné trois zones dans chaque morceau des deux tubes pour une comparaison en option. L'obtention des couches (périmètres) identifiés géométriquement, est donnée par la relation mathématique πD , où D est le diamètre. Au totale nous avons obtenue 37 périmètres (surfaces) pour le tube A et 33 pour le tube B. Le calcul des périmètres, diamètres et épaisseurs s'est effectué en utilisant une application Excel résumé dans les tableaux 8 et 9. La dernière étape de préparation d'éprouvettes, concernant la mesure et le découpage de ces périmètres a été faite manuellement, en utilisant une lame et une règle, figure 42.

Tableau 8 et 9: Paramètres géométriques du tube A à gauche; tube B à droite.

	Diamètres	Périmètres	Epaisseurs
<i>C1</i>	<i>200,00</i>	<i>628</i>	<i>11,90</i>
C2	199,44	626,2416	11,62
C3	198,88	624,4832	11,34
C4	198,32	622,7248	11,06
C5	197,76	620,9664	10,78
C6	197,20	619,2080	10,50
C7	196,64	617,4496	10,22
C8	196,08	615,6912	09,94
C9	195,52	613,9328	09,66
C10	194,96	612,1744	09,38
C11	194,40	610,4160	09,10
C12	193,84	608,6576	08,82
C13	193,28	606,8992	08,54
C14	192,72	605,1408	08,26
C15	192,16	603,3824	07,98
C16	191,60	601,6240	07,70
C17	191,04	599,8656	07,42
C18	190,48	598,1072	07,14
C19	189,92	596,3488	06,86
C20	189,36	594,5904	06,58
C21	188,80	592,8320	06,30
C22	188,24	591,0736	06,02
C23	187,68	589,3152	05,74
C24	187,12	587,5568	05,46
C25	186,56	585,7984	05,18
C26	186,00	584,0400	04,90
C27	185,44	582,2816	04,62
C28	184,88	580,5232	04,34
C29	184,32	578,7648	04,06
C30	183,76	577,0064	03,78
C31	183,20	575,2480	03,50
C32	182,64	573,4896	03,22
C33	182,08	571,7312	02,94
C34	181,52	569,9728	02,66
C35	180,96	568,2144	02,38
C36	180,40	566,4560	02,10
C37	179,84	564,6976	01,82

	Diamètres	Périmètres	Epaisseurs
<i>C1</i>	<i>125</i>	<i>392,5</i>	<i>11,4</i>
C2	124,44	390,7416	11,12
C3	123,88	388,9832	10,84
C4	123,32	387,2248	10,56
C5	122,76	385,4664	10,28
C6	122,20	383,708	10,00
C7	121,64	381,9496	09,72
C8	121,08	380,1912	09,44
C9	120,52	378,4328	09,16
C10	119,96	376,6744	08,88
C11	119,40	374,9160	08,60
C12	118,84	373,1576	08,32
C13	118,28	371,3992	08,04
C14	117,72	369,6408	07,76
C15	117,16	367,8824	07,48
C16	116,60	366,1240	07,20
C17	116,04	364,3656	06,92
C18	115,48	362,6072	06,64
C19	114,92	360,8488	06,36
C20	114,36	359,0904	06,08
C21	113,80	357,3320	05,80
C22	113,24	355,5736	05,52
C23	112,68	353,8152	05,24
C24	112,12	352,0568	04,96
C25	111,56	350,2984	04,68
C26	111,00	348,5400	04,40
C27	110,44	346,7816	04,12
C28	109,88	345,0232	03,84
C29	109,32	343,2648	03,56
C30	108,76	341,5064	03,28
C31	108,20	339,7480	03,00
C32	107,64	337,9896	02,72
C33	107,08	336,2312	02,44

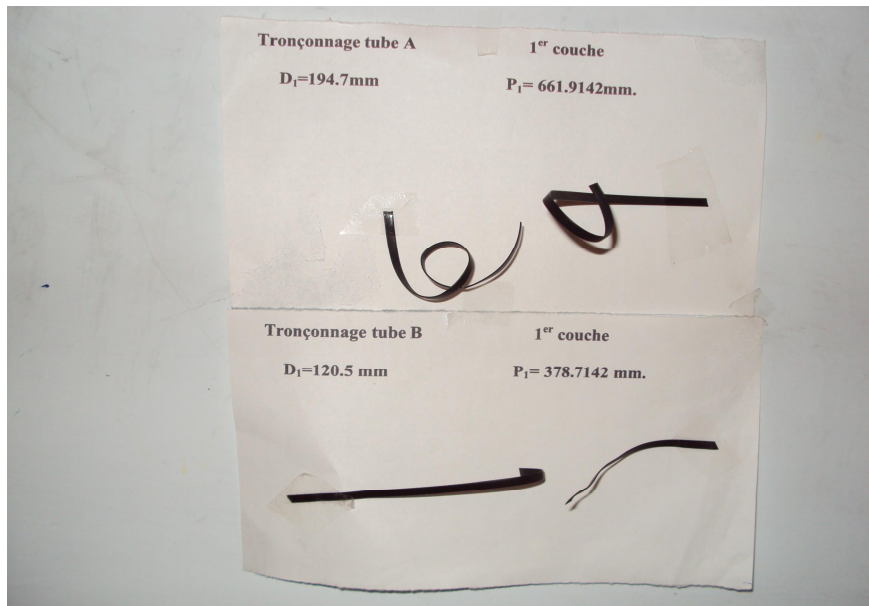


Figure 42: Représentation de deux éprouvettes. En haut tube A, en bas tube B.

III.5. Détermination des propriétés physique et thermique par la DSC:

La DSC est une technique pour expliquer ce qui arrive aux polymères lorsqu'ils sont chauffés; elle sert donc à étudier les transitions thermiques, c'est à dire les changements qui interviennent dans le polymère quand on élève sa température. La fusion du PEHD a lieu sur une plage de température plus au moins étendue dépendant du volume des cristallites. Dans cette étude, les températures de fusion et de recristallisation (T_f et T_c) seront présent respectivement au maximum de l'endotherme et au minimum de l'exotherme de la courbe DSC respectivement; qui correspondent à la fusion des cristaux et à leurs recristallisation. L'enthalpie mesurée au cours de cette fusion, permet d'obtenir le taux de cristallinité, qui joue en quelque sorte le rôle d'un coefficient de pondération entre les propriétés des deux états (cristallines et amorphes) qui est donné par la relation:

$$\chi_c = \Delta H_f / \Delta H_f^0, \text{ ou } \Delta H_f^0 \text{ est l'enthalpie de fusion du même matériau mais } 100\% \text{ cristallin qui vaut } 290\text{j/g.} \quad (\text{III.1})$$

χ varie donc entre 0 (à l'état amorphe) et 1 (en fin de cristallisation), ou ΔH_f est l'enthalpie de fusion du matériau considéré, qui est déterminée par une intégration de l'endotherme et ΔH_f^0 pour un échantillon de laboratoire 100% cristallin. Pour le PEHD cette valeur est donnée par: $\Delta H_f^0 = 290\text{J/g}$ [11]. L'équipement utilisé pour ce

test, est un analyseur calorimétrique différentiel NETZSCH.200PC, figure 43; la description et le principe de fonctionnement ont été expliqués au paragraphe III.1.1.

III.5.1. Procédure expérimentale:

Les essais ont été faits au laboratoire L.E.A.M (transformations microstructurales), département de physique de l'université d'Annaba. Nous étions limités par le nombre d'expériences à exécuter, la permission était de faire expérimenter une seule zone seulement du tube A avec ces différentes couches. Les couches (désigné par la lettre C) analysées sont celles au nombre paire, c'est à dire (C2, C4, C6,.....etc.) plus la première couche C1.

Avant de soumettre nos échantillons dans la machine, nous avons fixé les paramètres opératoires de celle ci, qui sont les suivant:

- a) Vitesse du chauffage: $10^0\text{C}/\text{min}$ (vitesse constante).
- b) Grammage de l'échantillon à mettre dans le creuset hermétique en aluminium fixé à: $15\text{mg} \pm 2$ (norme de la machine).
- c) La dernière étape: soumettre nos échantillons au sein de l'appareil d'analyse thermique différentielle à un cycle enchaînant:
 - ✓ La température maximum à atteindre à l'intérieur du four ne dépassant pas les 160^0C .
 - ✓ Un palier isotherme de 15 minutes à une température supérieure à T_f et inférieure à la température de la décomposition chimique, afin d'être sûre de détruire tous les lamelles cristallines.
 - ✓ Un refroidissement à $10^0\text{C}/\text{min}$ jusqu'à l'ambient (vitesse constante).

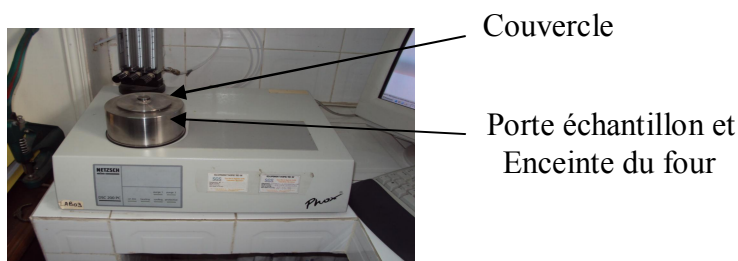


Figure 43: Calorimétrie différentielle à balayage. NETZSCH.200PC.

Dans cette partie DSC, on essaye de voir la progression de la cristallinité à travers les murs (l'épaisseur) du tube A. Pour cela on trace $\chi = f(e)$, e est l'épaisseur, χ est la cristallinité. Dans le tableau 10 (chapitre IV), "x" représente le repère dont la DSC est mesurée dans chaque couche (périmètre), et "e" l'épaisseur correspondante. Le calcul des différentes valeurs de la cristallinité est effectué par l'application Excel. On a choisi $\Delta H_f^\circ = 290 \text{ j/g}$ pour le PEHD, et ΔH_f est l'énergie (enthalpie de fusion) qui correspond à l'aire avec laquelle les zones cristallines fusionnent en chaque point mesuré de la DSC. A partir des données du tableau 10 et à l'aide du logiciel **Original Lab** on trace les courbes $\chi = f(e)$.

III.6. Analyse de la microstructure des échantillons par DRX:

La caractérisation des différentes phases cristallines de nos échantillons usinés, a été réalisée par diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) qui caractérise l'évolution de la structure cristalline. Les essais et les spectres ont été réalisés et enregistrés dans deux différents organismes: le CRD (centre de recherche et développement) de Boumerdes et le CRNA (centre de recherche nucléaire d'Alger). L'équipement utilisé étant le même dans les deux organismes: Un diffractomètre PANalytical XPERT-PRO, équipé d'un tube radiogène céramique à anticathode de cuivre, avec une puissance du générateur à RX de 40 mA, 45 KV et une longueur d'onde $\text{CuK}\alpha$ [\AA]: 1,5418. Les logiciels pour l'acquisition et le traitement des données sont respectivement: DataCollector de PANalytical et HighScore Plus de PANalytical. La façon de manipuler les expériences est différente, c'est à dire les paramètres opératoires (l'intensité, 2θ), voir annexe 2, l'image du diffractomètre figure 44.



Figure 44: Image du diffractomètre (CRNA).

Les trois phases qui peuvent coexister dans le polyéthylène sont [33]:

- * Une phase orthorhombique, qui est la plus courante, et qui est obtenue lors de la cristallisation du polymère fondu ou en solution à pression faible ou atmosphérique. Les dimensions de la maille sont mentionnées au paragraphe I.3.2 (bibliographie). Les principaux plans visibles par WAXS sont dans le spectre de la figure 45.

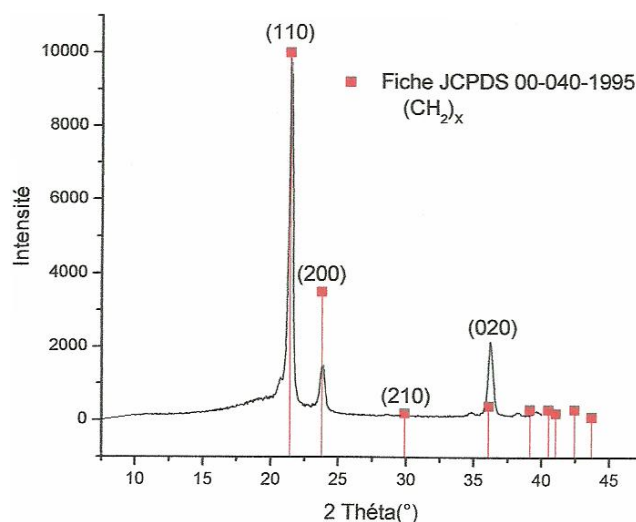


Figure 45: Spectre d'un polyéthylène orthorhombique [44].

- * Une phase monoclinique (martensitique) qui est métastable, elle s'obtient sous forte déformation et sous certaines conditions de pression et/ou de contraintes; c'est à dire la transformation de la phase orthorhombique en phase monoclinique. Les axes sont définis tels que l'axe b soit suivant l'axe des chaînes. Les dimensions de la maille de cette phase sont: $a= 8.09 \text{ \AA}$, $b= 2.53 \text{ \AA}$, $c= 4.79 \text{ \AA}$ et $\beta= 107.9^\circ$, figure 46. Les plans de la maille monoclinique diffractent à des angles différents de ceux de la maille orthorhombique. Ainsi, cette transformation est visible par WAXS grâce aux pics de diffraction, correspondants aux plans (001) à $19, 8^\circ$, (200) à $23, 3^\circ$, et (-201) à $25, 1^\circ$ [44].

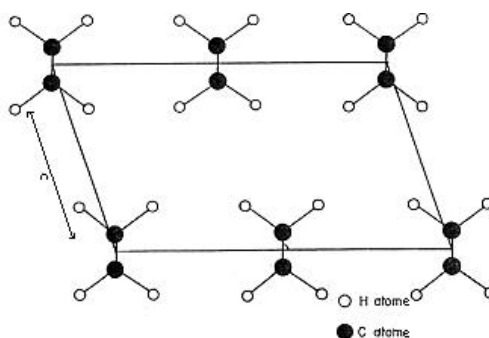


Figure 46: Maille monoclinique du polyéthylène [44].

* Une phase hexagonale, qui s'obtient sous cristallisation à très haute pression.

Les dimensions de maille sont: $a = 8.42 \text{ \AA}$, $b = 4.56 \text{ \AA}$.

Un diagramme de diffraction, consiste en une liste de distances inter réticulaires décroissantes correspondantes à des angles de diffraction croissants. Chaque substance ou phase peut être identifiée par son "empreinte digitale" caractérisée par les distances réticulaires $d_{(hkl)}$, (l'inconnue de l'équation de Bragg) et les intensités des raies (hkl) correspondantes. Au total on a réussi à faire passer 10 couches pour le tube A (C1, C7, C12, C14, C18, C21, C22, C24, C27, C34) et en nombre de 8 pour le tube B (C1, C6, C9, C13, C20, C25, C29, C31).

III.7. Observation de nos échantillons au MEBE:

L'équipement utilisé pour les observations, est un microscope ESEM (Environnemental Scanning Electron Microscope) de la série XL. C'est un appareil numérique de nouvelle génération, travaillant sous environnement Windows NT de Microsoft. Il permet de combiner une facilité d'utilisation à des performances exceptionnelles, figure 47. Il possède une chambre d'analyse plus au moins grande, pour s'adapter à la taille habituelle des échantillons, des déplacements $50 \times 50 \text{ mm}^2$ en x et y et travaille avec le mode pression contrôlée encore appelée (Low Vacuum) en anglais, des pressions généralement comprises entre 0,1 et 2 mbar. Les principales difficultés rencontrées pour l'observation des échantillons polymères au MEB conventionnel, proviennent de l'accumulation de charges induites par l'impact du faisceau d'électrons sur la surface de l'échantillon, et la faible conductivité électronique du milieu et ainsi l'échauffement local dû à la faible conductivité thermique des polymères. Le MEBE remédie à ce problème, l'atmosphère ionisante

qui est de la vapeur d'eau distillée utilisée pour nos essais, le surplus accumulé de charges électriques à la surface est évacué par le gaz résiduel environnant; l'observation se fait directement. Bien sûr, on était toujours limité par le nombre d'échantillons à observer, qui était de quatre. Les résultats et discussions seront abordés dans le chapitre suivant.

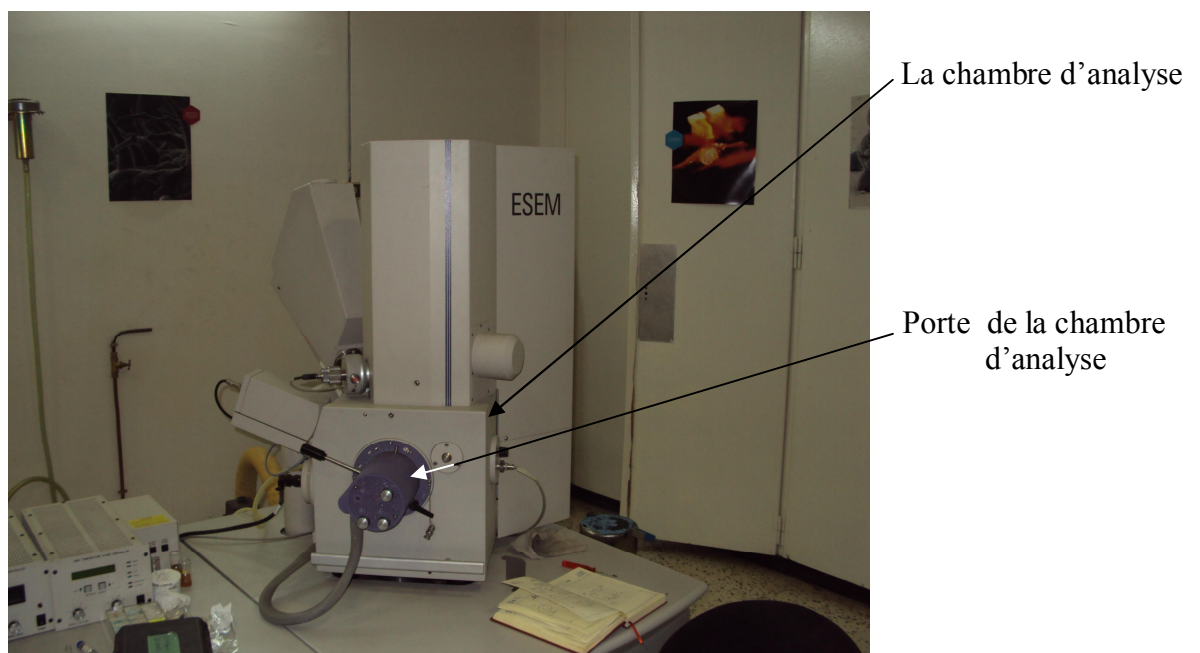


Figure 47: Microscope électronique à balayage environnemental ESEM XL 30 FEG (centre de recherche nucléaire d'Alger).

CHAPITRE IV
Résultats et discussions

IV.1. Résultats DSC:

Les résultats obtenus de la DSC pour le tube A sous forme de thermogrammes, sont présentés dans l'annexe A. A partir de ces thermogrammes, nous pouvons déterminer les températures de fusion T_f (pic endothermique) et de cristallisation T_c (pic exothermique), ainsi que les enthalpies de fusion (ΔH_f) et de recristallisation (ΔH_c) du matériau; qui sont résumées dans le tableau 10 ci-dessous.

Tableau 10: Les paramètres thermiques du Tube A (e_i : épaisseur ; x_i : le repère où la DSC est calculée).

couches	e_i (mm)	x_i (mm)	ΔH_f (J/g)	ΔH_c (J/g)	T_f ($^{\circ}$ C)	T_c ($^{\circ}$ C)	$\chi = \Delta H_f / \Delta H_f^{\circ}$ (%)	$\chi = \Delta H_c / \Delta H_f^{\circ}$ (%)
C1	11.90	0	151.939	133.702	131.577	114.440	52.39	46.10
C2	11.62	0941.1208	146.701	159.977	130.180	114.378	50.56	55.16
C4	11.06	2083.1789	162.165	147.683	130.040	115.615	55.91	50.92
C6	10.50	3529.9505	151.819	151.631	130.790	113.642	52.35	52.35
C8	9.94	4659.2457	163.804	158.678	131.364	115.143	56.48	54.71
C10	9,38	5822.1785	167.279	138.086	130.092	117.837	57.68	47.76
C12	8,82	7016.5945	161.168	156.639	130.413	116.669	55.57	54.01
C14	8,26	8151.4937	140.009	131.49	134.072	113.661	48.27	45.34
C16	7,70	9309.3761	156.696	152.981	131.543	117.134	54.03	52.75
C18	7,14	10590.9833	133.513	159.581	134.923	116.238	46.03	55.02
C20	6,58	11781.3321	154.236	156.113	131.302	117.198	53.18	53.83
C22	6,02	12949.6641	166.981	165.226	132.414	117.549	57.57	56.97
C24	5,46	13955.4793	165.857	161.99	130.986	117.299	57.19	56.65
C26	4,90	15293.2777	161.227	167.857	130.997	117.365	55.59	57.88
C28	4,34	16344.5593	139.940	147.84	135.609	115.580	48.25	50.97
C30	3,78	17416.3241	167.314	158.664	131.439	117.058	57.69	54.71
C32	3,22	18651.5721	172.464	161.361	132.340	117.476	59.47	55.64
C34	2,66	19856.8033	162.331	159.406	133.001	116.767	55.97	54.98
C36	2,10	21017.5177	163.791	163.136	132.806	117.398	56.47	56.25

La connaissance de l'enthalpie de fusion ΔH_f permet d'obtenir le taux de cristallinité χ_c (en %) du matériau, tableau 10; où ΔH_f° est l'enthalpie de fusion du polymère

homologue 100% cristallin. On trace maintenant les courbes des taux de cristallinités en fonction des épaisseurs (surfaces) expérimentées, figure 48 et 49.

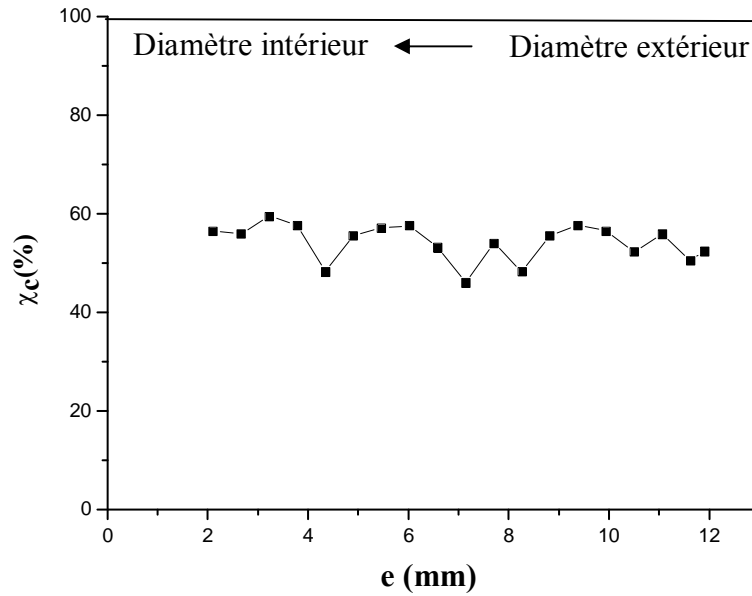


Figure 48: L'évolution du taux de cristallinité à travers l'épaisseur du tube A.

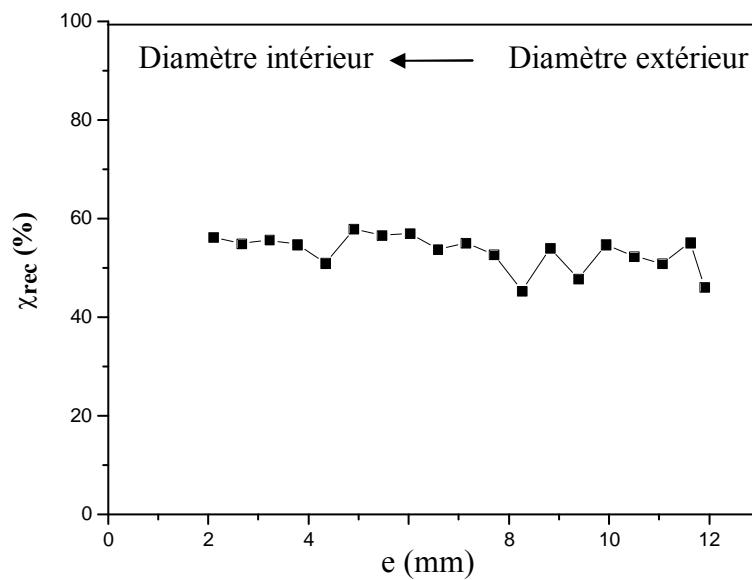


Figure 49: L'évolution du taux de recristallisation à travers l'épaisseur du tube A.

IV.1.1. Discussion:

Le pic endothermique correspond à la fusion des domaines cristallins du matériau à la température de fusion moyenne T_f . Chaque thermogramme DSC fournit donc une preuve que notre polymère est cristallisable, que se soit dans le sens du chauffage ou bien dans le sens du refroidissement. Le pic de fusion (recristallisation) est unique, cela veut dire que les lamelles cristallines des surfaces expérimentées ont donc une taille très proche les unes des autres et fusionnent à la même température de fusion T_f (recristallisation). Quant aux différentes températures de fusion (recristallisation) tabulées déterminées pour les différents thermogrammes, on suggère deux tailles de cristallites (et/ou) deux types de perfection cristalline, qui sont corrélés et en accord avec les résultats de diffraction des rayons X obtenus au paragraphe suivant. En ce qui concerne les graphes des figures 48 et 49, l'évolution de $\chi_c = f(e)$, montre une linéarité évidente de la progression de la cristallinité à travers la paroi du tube A; avec une légère évolution du taux de cristallinité des couches extérieures vers les couches intérieures. La même situation est observée pour le graphe $\chi_{rec} = f(e)$. Cette similitude évidente de l'allure linéaire des deux courbes, nous explique que les énergies nécessaires à la formation des cristaux (recristallisation) sont théoriquement et expérimentalement les mêmes énergies de fusion et de formation. La consultation du tableau 10, nous a fait remarquer une petite divergence des valeurs numériques des enthalpies de fusion et celles de cristallisation; cela peut être dû aux conditions expérimentales. Enfin cette technique DSC, nous a permis de quantifier un certain taux cristallinité déduit du tableau 10, $\chi_c \in [46.03\%, 57.69\%]$ avec une moyenne qui vaut $\chi_c = 54.22\%$.

IV.2. Dépouillement des spectres et résultats:

La stratégie de dépouillement la plus utilisée, compare le diagramme complet de notre échantillon inconnu, successivement à chaque fiche JCPDS. Le principe est le suivant: pour chaque standard (ou fiche), la raie la plus intense est examinée en premier, puis vérifiée si elle est présente dans l'inconnu. Si c'est le cas, alors on vérifie si la deuxième puis la troisième raie est vérifiée, et ainsi de suite; en tenant compte de la tolérance sur d ($\Delta d = 0.01 \text{ \AA}$). Dans la plupart des cas, les trois raies les plus intenses sont suffisantes pour la première identification, qui n'est pas le cas pour nos diffractogrammes où les résultats ne sont pas uniformes. Donc on doit vérifier tous les

pics. La comparaison doit tenir compte de la position 2θ et de l'intensité des raies. Ensuite on vérifie la superposition des autres raies pour valider. Les spectres de nos tests et d'après les tableaux qui suivent et à partir des distances réticulaires calculées, il est possible de déduire les indices de Miller h, k et l des plans denses de diffraction de la fiche PDF (Powder Diffraction file) de référence.

On s'intéresse dans cette partie DRX, à la forte variation de la texture à travers l'épaisseur de nos tubes extrudés. Pour cela, on a réalisé des mesures de diffraction X sur les mêmes copeaux qu'on a utilisé pour les mesures DSC. La technique de diffraction des rayons X nous permet de déterminer la maille cristalline de notre polymère (PEHD). La longueur d'onde et les angles de diffraction sont donnés expérimentalement par le test, on détermine l'inconnu qui est la distance réticulaire des différents plans de diffraction $d_{(hkl)}$ par la loi de Bragg: $n\lambda = 2d_{(hkl)} \sin 2\theta$. Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux ci-dessous et les diffractogrammes respectifs sont représentés sous forme d'annexe. Le premier constat de nos spectres, nous informe que tous nos échantillons ont diffractés, présentant des pics caractérisant la phase cristalline. Ces pics sont plus au moins intenses relatifs aux petits angles, faibles aux grands angles; ils viennent superposer le bruit de fond caractérisant la phase amorphe. Il faut noter que le bruit de fond des deux premières couches (tube A et tube B), est faible par rapport aux autres diagrammes. Expérimentalement, on s'attendait à des phases amorphes des premières couches, c'est à dire pas de pics de diffraction, mais le contraire s'est passé. Dans la partie bibliographie, on a rédigé un paragraphe sur les premières couches solidifiées en contact du calibre, qu'on a appelé zone de peau amorphe. Cette zone est estimée expérimentalement en dizaine de microns [45] et le fait de trouver des zones cristallines à la peau d'une prédiction et réalité amorphe, est dû peut être au choix de notre f (avance/tour) qui est excessive par rapport à l'épaisseur de la zone de peau. Cette phase amorphe s'est chevauchée avec la phase cristalline dans la première couche enlevée par usinage, elle ne peut pas être identifiée avec nos paramètres expérimentaux. En outre, les plans (020), (220), (110) et (210) sont identifiés (voir les tableaux ci-dessous), c'est l'état non déformé du PEHD dû au gradient thermique et sa phase cristalline présente une maille orthorhombique (voir paragraphe III.6). Pour de grandes déformations (étirements), le matériau va subir des déformations plastiques (à l'intérieur du calibre). Les cristallites sont alors cisailées puis subissent des rotations qui ont pour but d'orienter l'axe des

chaînes (l'axe c) dans la direction de sollicitation (l'axe b). De plus, il est observé que la maille orthorhombique se déforme de telle manière qu'elle se transforme en maille monoclinique, on parle alors de transformation martensitique. Se sont de nouveaux plans qui apparaissent par DRX, (001) et (200). Ils sont identifiés par leurs angles 2θ (fiche JCPDS 00-054-1982): 19.435° et 23.143° respectifs, qui correspondent aux plans de la phase monoclinique (voir paragraphe III.6).

Le tube A:

Couche 1

$d_{(hkl)}$ (Å) expérimental	$d_{(hkl)}$ (Å) JCPDS ⁽¹⁾	2θ expérimental	2θ JCPDS	(h k l) JCPDS	Intensité expérimental	Intensité JCPDS
4.12893	4.13298	21.5044	21.483	110 (O)	11.24	18
2.96012	2.97756	30.1669	29.286	210 (O)	2	5
2.47562	2.47607	36.2575	36.257	020 (O)	2.08	3
2.20695	2.21419	40.8564	40.717	310	1.15	2
2.05557	2.06012	44.0161	43.914	220	0.17	1

Couche 7

$d_{(hkl)}$ (Å) expérimental	$d_{(hkl)}$ (Å) JCPDS	2θ expérimental	2θ JCPDS	(h k l) JCPDS	Intensité expérimental	Intensité PDF index
4.57006	4.56371	19.4075	19.435	/	10.28	30
2.46996	2.47607	36.3435	36.251	020 (O)	2.46	5

Couche 12

$d_{(hkl)}$ (Å) expérimental	$d_{(hkl)}$ (Å) JCPDS	2θ expérimental	2θ JCPDS	(h k l) JCPDS	Intensité expérimental	Intensité JCPDS
3.84016	3.83873	23.143	23.152	/	11.24	18
2.46766	2.47607	36.3786	36.251	020 (O)	2	5
2.20520	2.21419	40.8904	40.717	310	2.08	3
2.0556	2.06012	44.0164	43.914	220	1.15	2
1.85343	1.85648	49.1152	49.029	400	0.17	1

Couche 14

$d_{(hkl)}$ (Å) expérimental	$d_{(hkl)}$ (Å) JCPDS	2θ expérimental	2θ JCPDS	(h k l) JCPDS	Intensité expérimental	Intensité JCPDS
4.1306	4.13298	21.4931	21.483	110 (O)	82.43	100
2.47314	2.47607	36.2952	36.251	020 (O)	2.53	5
1.92642	1.91677	47.1388	47.391	211	1.85	1

Couche 18

$d_{(hkl)}$ (Å) expérimental	$d_{(hkl)}$ (Å) JCPDS	2θ expérimental	2θ JCPDS	(h k l) JCPDS	Intensité expérimental	Intensité JCPDS
3.82115	3.83873	23.2597	23.152	/	11.36	18
2.46569	2.47607	36.4088	36.251	020 (O)	2.05	5
2.05143	2.06012	44.1097	43.914	220	1.47	2
1.92953	1.91677	47.0584	47.391	211	1.54	1
1.84853	1.85648	49.254	49.029	400	0.32	1

Couche 21

$d_{(hkl)}$ (Å) expérimental	$d_{(hkl)}$ (Å) JCPDS	2θ expérimental	2θ JCPDS	(h k l) JCPDS	Intensité expérimental	Intensité JCPDS
4.1332	4.13298	21.4819	21.483	110 (O)	72.2	100
3.82804	3.83873	23.2173	23.152	/	10.48	18
2.46734	2.47607	36.3836	36.251	020 (O)	3.63	5
1.92833	1.91677	47.0893	47.391	211	4.52	1

Couche 22

$d_{(hkl)}$ (Å) expérimental	$d_{(hkl)}$ (Å) JCPDS	2θ expérimental	2θ JCPDS	(h k l) JCPDS	Intensité expérimental	Intensité JCPDS
3.82746	3.83873	23.2208	23.152	/	10.95	18
2.96433	2.97756	30.1231	29.986	210 (O)	1.17	1
2.46222	2.47607	36.4618	36.251	020 (O)	2.07	5
2.05380	2.06012	44.0561	43.914	220	1.57	2
1.92902	1.91677	47.0715	47.391	211	1.51	1
1.84745	1.85648	49.2847	49.029	400	0.31	1

Couche 24

$d_{(hkl)}$ (Å) expérimental	$d_{(hkl)}$ (Å) JCPDS	2θ expérimental	2θ JCPDS	(h k l) JCPDS	Intensité expérimental	Intensité JCPDS
3.82652	3.83873	23.2266	23.152	/	10.95	18
2.46669	2.47607	36.3934	36.251	020 (O)	2.03	5
1.92597	1.91677	47.1506	47.391	211	1.6	1
1.84733	1.85648	49.2882	49.029	400	0.16	1

Couche 27

$d_{(hkl)}$ (Å) expérimental	$d_{(hkl)}$ (Å) JCPDS	2θ expérimental	2θ JCPDS	(h k l) JCPDS	Intensité expérimental	Intensité JCPDS
2.46704	2.47607	36.388	36.251	020 (O)	2.21	5

Couche 34

$d_{(hkl)}$ (Å) expérimental	$d_{(hkl)}$ (Å) JCPDS	2θ expérimental	2θ JCPDS	(h k l) JCPDS	Intensité expérimental	Intensité JCPDS
3.83149	3.83873	23.1961	23.152	/	11.51	18
2.46242	2.47607	36.4588	36.251	020 (O)	2.43	5
2.20167	2.21419	40.9588	40.717	310	3.06	3
1.92146	1.91677	47.2679	47.391	211	1.7	1
1.84618	1.85648	49.3209	49.029	400	0.4	1

Le tube B:**Couche 1**

$d_{(hkl)}$ (Å) expérimental	$d_{(hkl)}$ (Å) JCPDS	2θ expérimental	2θ JCPDS	(h k l) JCPDS	Intensité expérimental	Intensité JCPDS
4.13624	4.13298	21.4659	21.483	110 (O)	100	100
3.72455	3.72311	23.8718	23.881	200 (O, M)	18.91	35
2.46870	2.47607	36.3627	36.251	020 (O)	5.26	5
2.06746	2.06012	43.7499	43.914	220	3.26	2
1.90640	1.91677	47.6644	47.391	211	0.69	1

Couche 6

$d_{(hkl)}$ (Å) expérimental	$d_{(hkl)}$ (Å) JCPDS	2θ expérimental	2θ JCPDS	(h k l) JCPDS	Intensité expérimental	Intensité JCPDS
4.12705	4.13298	21.5143	21.483	110 (O)	100	100
2.47301	2.47607	36.251	36.251	020 (O)	1.93	5

Couche 9

$d_{(hkl)}$ (Å) expérimental	$d_{(hkl)}$ (Å) JCPDS	2θ expérimental	2θ JCPDS	(h k l) JCPDS	Intensité expérimental	Intensité JCPDS
4.53265	4.56371	19.5692	19.435	/	14.5	30
4.1039	4.13298	21.6505	21.483	110 (O)	100	100
3.700916	3.72311	23.9785	23.881	200 (O, M)	30.9	35
2.47459	2.47607	36.2731	36.251	020 (O)	1.81	5
1.93479	1.91677	46.9228	47.391	211	1.6	1

Couche 13

$d_{(hkl)}$ (Å) expérimental	$d_{(hkl)}$ (Å) JCPDS	2θ expérimental	2θ JCPDS	(h k l) JCPDS	Intensité expérimental	Intensité JCPDS
2.96188	2.97756	30.1486	29.986	210 (O)	1.26	1
1.92872	1.91677	47.0792	47.391	211	1.79	1

Couche 20

$d_{(hkl)}$ (Å) expérimental	$d_{(hkl)}$ (Å) JCPDS	2θ expérimental	2θ JCPDS	(h k l) JCPDS	Intensité expérimental	Intensité JCPDS
2.46240	2.47607	36.459	36.251	020 (O)	3.41	5
2.22931	2.21419	40.4286	40.717	310	3.41	3
2.07309	2.06012	43.6249	43.914	220	3.71	2
1.90760	1.91677	47.6326	47.391	211	2.25	1

Couche 25

$d_{(hkl)}$ (Å) expérimental	$d_{(hkl)}$ (Å) JCPDS	2θ expérimental	2θ JCPDS	(h k l) JCPDS	Intensité expérimental	Intensité JCPDS
4.13684	4.13298	21.4628	21.483	110 (O)	51.81	100
3.721	3.72311	23.8948	23.881	200 (O, M)	20.6	35
2.4663	2.47607	36.3994	36.251	020 (O)	1.55	5

Couche 29

d _(hkl) (Å) expérimental	d _(hkl) (Å) JCPDS	2θ expérimental	2θ JCPDS	(h k l) JCPDS	Intensité expérimental	Intensité JCPDS
4.09629	4.13298	21.6778	21.483	110 (O)	100	100
2.47050	2.47607	36.3354	36.251	020 (O)	1.97	5
2.20910	2.21419	40.8149	40.717	310	3.86	3
2.05289	2.06012	44.0766	43.914	220	1.68	2
1.85565	1.85648	49.0524	49.029	400	0.25	1

Couche 31

d _(hkl) (Å) expérimental	d _(hkl) (Å) JCPDS	2θ expérimental	2θ JCPDS	(h k l) JCPDS	Intensité expérimental	Intensité JCPDS
4.11898	4.13298	21.5569	21.483	110 (O)	88.01	100
2.47332	2.47607	36.2924	36.251	020 (O)	2.18	5
2.20765	2.21419	40.8429	40.717	310	2.31	3
1.92210	1.91677	47.2789	47.391	211	1.44	1
1.85240	1.85648	49.1443	49.029	400	0.17	1

(1): JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard).

O: orthorhombique; M: monoclinique.

IV.2.1. Calcul du taux de cristallinité par DRX:

La diffraction des rayons X permet également de calculer le taux de cristallinité (χ_c) de nos matériaux. Cette technique nous donne en plus un avantage d'analyser et quantifier (χ_c) des deux tubes A et B; une opportunité qu'on ne pouvait pas faire avec la technique DSC. Ce taux de cristallinité s'exprime comme le rapport de la masse cristalline sur la masse totale (équation I.3, paragraphe I.9). La valeur de χ_c s'obtient en utilisant la formule suivante [41]:

$$\% \chi_c = \frac{\text{surfaces cristallines}}{\text{surfaces cristallines} + \text{surfaces amorphes}} = \frac{\int_0^{\infty} I_{cr}}{\int_0^{\infty} I_{cr} + \int_0^{\infty} I_{am}} \quad (4.1)$$

Avec I_{cr} et I_{am} les aires respectives de la phase cristalline et de la phase amorphe, une tâche difficilement à délimiter sur nos diagrammes. A l'aide du logiciel Origin Lab et avec des fichiers data d'origine de chaque spectre, on retrace tous nos

diffractogrammes. A ce stade, on délimite les surfaces cristallines aux surfaces amorphes, figure 37. Une sommation de toutes les surfaces se fait automatiquement par le logiciel cité ci-dessus. Tous les résultats seront résumés dans les tableaux 11 et 12 avec les taux de cristallinités correspondants.

Tableau 11: Les taux de cristallinité par DRX du tube A.

	Surface cristalline	Surface totale	χ_c (%)
Couche 1	93.73991	221.42	45.95
Couche 7	65.66424	241.02	27.24
Couche 12	38889.7063	57572.513	67.55
Couche 14	82.82954	194.09	42.68
Couche 18	19324.7941	50651.2702	39.66
Couche 21	71.41788	195.63	40.33
Couche 22	19430.21	51.627.7718	61.37
Couche 24	15953.7134	47489.7736	62.69
Couche 27	64.32666	201.37	33.64
Couche 34	14107.0985	39846.2398	55.84

Tableau 12: Les taux de cristallinité par DRX du tube B.

	Surface cristalline	Surface totale	χ_c (%)
Couche 1	119.85518	264.1	45.64
Couche 6	114.33091	184.1	62.08
Couche 9	5993.74856	42481.1935	46.04
Couche 13	5268.7398	32271.7134	34.66
Couche 20	16871.8934	26794.9551	62.97
Couche 25	158.04371	200.67	78.76
Couche 29	16377.8908	290567.937	40.19
Couche 31	17010.8584	50343.4438	46.78

IV.2.2. Bilan des taux de cristallinité:

Les deux méthodes de mesure du taux de cristallinité nous ont donné des résultats semblables qui sont regroupés dans le Tableau 13 ci-dessous. Ces résultats sont compatibles avec les résultats trouvés par DSC. En effet les résultats sont en accord aussi avec la littérature (fiche JCPDS 00-054-1982). Les analyses WAXS montrent à partir de la fiche de référence, que les échantillons cristallisent en deux principaux polymorphismes. Une phase monoclinique résultante du fait que les tubes ont subis des étirements à chaud continus à la sortie de l'outillage et à l'intérieur du calibre, et une phase évidente orthorhombique intrinsèque du PEHD.

Tableau 13: Bilan des résultats de la mesure du taux de cristallinité par les deux techniques.

Technique d'analyse	Taux de cristallinité
DSC (tube A)	54.22%
DSC (tube B)	
DRX (tube A)	47.69 %
DRX (tube B)	52.14 %

Dans ce paragraphe, nous nous sommes intéressés à l'évolution de la microstructure du PEHD. Cette évolution a été suivie par DSC et par diffusion des rayons X, deux techniques qui se sont révélées très complémentaires à la compréhension de la microstructure de notre matériau. Avec notre thème, on essaye de faire une comparaison avec une étude (approche mécanique) sortie en 2005, où ils donnaient une réponse mécanique en utilisant la même résine. Ce qui est sûr, l'évolution de la résistance que ce soit la limite élastique ou le module d'Young ou autres, due à une cristallinité qu'on a mis en évidence et quantifiée.

IV.3. Description des images des échantillons obtenues par le MEBE:

A la fin du calibrage et pour voir l'effet des contraintes thermiques et mécaniques sur les tubes, nous avons analysé la morphologie du PEHD en utilisant un microscope électronique à balayage environnemental et cela sur les mêmes prélèvements des tubes déjà testés précédemment par DSC et DRX, d'où on a obtenu les images de surfaces ci-dessous. Les paramètres opératoires pour ces observations sont résumés dans le tableau 14.

Les deux observations suivantes des figures 50 et 51, représentent les couches 1 et 23 de la zone 1 du tube A et es figures 52 et 53 représentent les couches 1 et 32 zone 1 du tube B. Il y a bien sûr, d'autres observations avec les mêmes échantillons mais avec d'autres paramètres opératoires (agrandissement, pression.....etc.) sous forme d'annexe C.

Tableau 14: Les paramètres opératoires des observations au MEBE.

paramètres couches	tension d'accélération (KV)	agrandissement	Pression du gaz (mBar)
↓ Tube A (couche 1)	10	1000	1.1
Tube A (couche 23)	20	1000	1.2
Tube B (couche 1)	10	1000	1.0
Tube B (couche 32)	10	1000	1.0

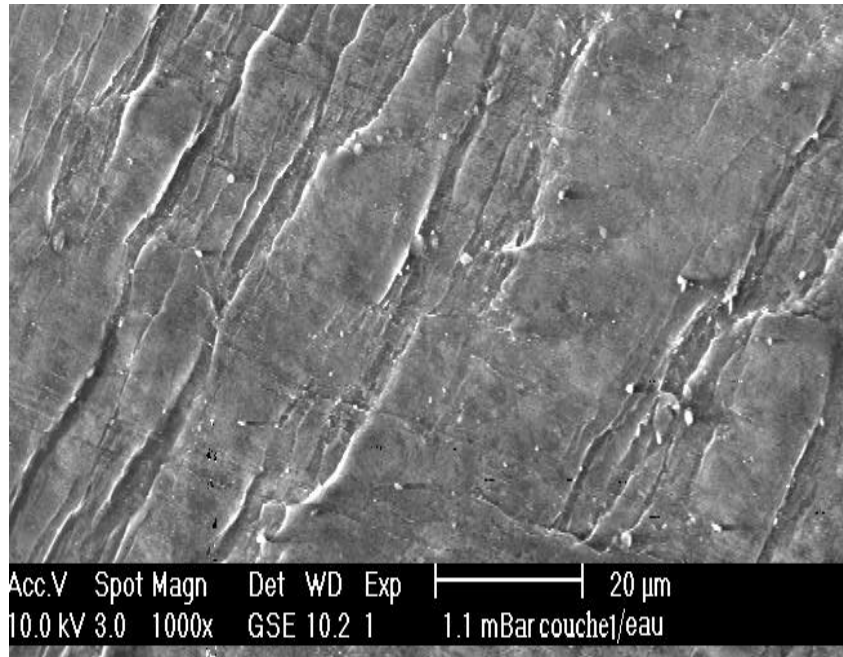


Figure 50: Image du MEBE, morphologie de la surface couche 1 tube A.

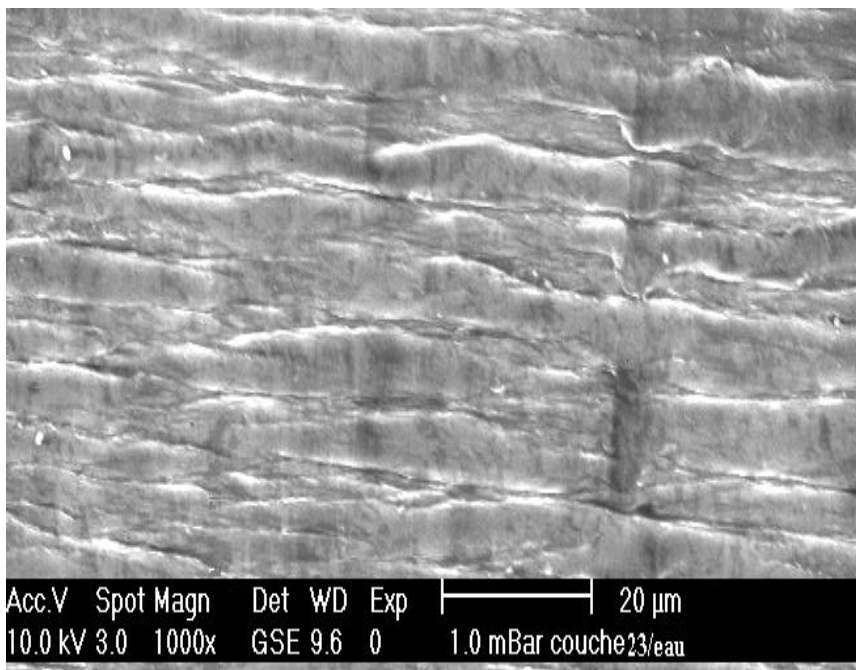


Figure 51: Image du MEBE, morphologie de la surface couche 23 tube A.

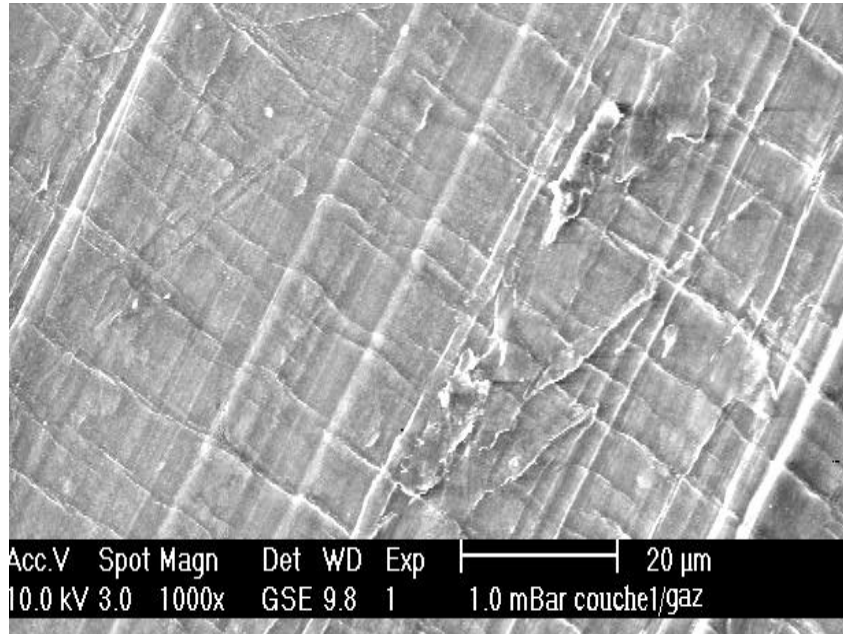


Figure 52: Image du MEBE, morphologie de la surface couche 1 du tube B.

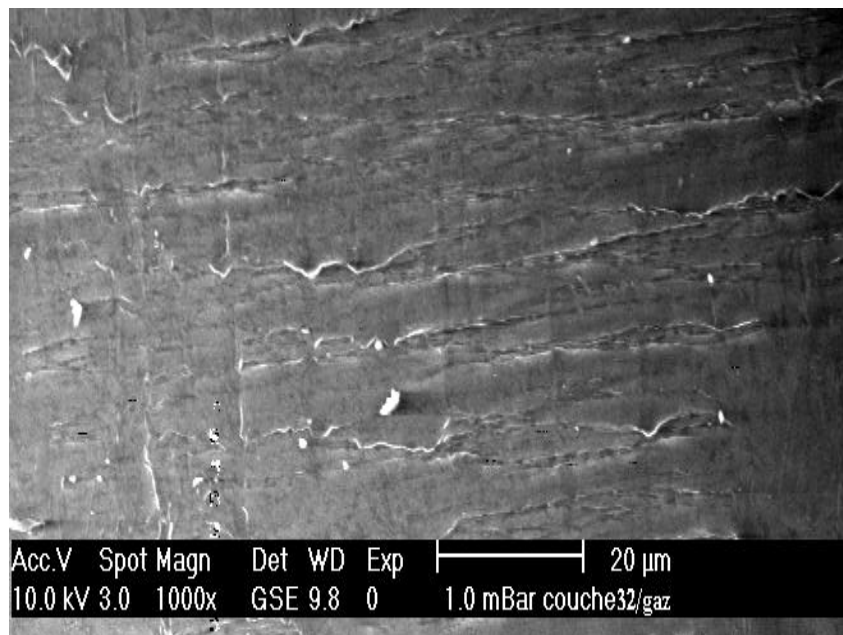


Figure 53: Image du MEBE, morphologie de la surface couche 32 du tube B.

Il ne faut pas se baser sur ces images pour se faire une confirmation. Ces observations ne sont pas vraiment concluantes et elles ne donnent pas d'informations suffisamment claires, du fait que ces images sont en deux dimensions et le phénomène d'une réalité

tridimensionnelle; aussi l'incapacité d'identifier la phase amorphe par rapport à la phase cristalline. Mais en se basant sur la bibliographie des modèles décrits précédemment (paragraphe I.6.2), la morphologie la plus communément admise lors de l'étirage de fibres et de films est de type microfibrillaire. Ce modèle suppose l'existence d'empilements d'entités cristallines séparés par une phase amorphe orientée voir cela dans la figure 15. En observant attentivement nos images ci dessus, l'aspect de la morphologie au caractère fibrillaire est frappant (texture fibreuse). Des fibres allongées plus au moins parallèles (en forme de briques empilées) à l'axe du tube, dues à une traction continue des macromolécules. Des blocs cristallins qu'ils soient monocliniques ou orthorhombiques, sont tous orientés, en accord avec ce que nous avons mentionné dans la bibliographie concernant l'étirage qui induira une cristallisation et une texture fibrillaire. Une formation d'une structure de type colonnaire orientée dans le sens de l'écoulement. C'est la **cristallisation fibreuse**, on obtient ainsi, des matériaux (polymères) anisotropes, figure 50, 51 et 53.

On remarque que l'aspect fibrillaire du tube A, est le facteur commun des deux observations du même tube (C1, C23), et avec le même grossissement. Cela veut dire que notre première couche a cristallisé, est en compatibilité avec les résultats trouvés en DRX et DSC. Par contre, les aspects des observations du tube B sont plus au moins différents. Le caractère fibrillaire de la première couche du tube B est légèrement apparent par rapport à la 32^{ème} couche. L'aspect fibrillaire de cette dernière couche est apparent mais moins dense, du fait que cette couche est loin du taux de cisaillement intensif des premières couches. Cette déduction ne peut pas être confirmée pour le tube A, et cela dû au manque et à l'absence d'une observation des dernières couches.

A titre comparatif et pour en faire un couplage des propriétés mécaniques avec nos résultats (observations), il faut noter que la présence d'orientation moléculaire (cristallisation fibreuse) peut modifier de façon notable les propriétés mécaniques. Ainsi, un polymère semi cristallin orienté de manière unidirectionnelle présente dans la direction d'étirage, un module d'Young supérieur à celui d'un échantillon similaire non orienté. Ce résultat est confirmé en consultant la figure 19 de la variation de E à travers l'épaisseur d'un tube de gaz en PEHD. Enfin les résultats décrits dans ce dernier chapitre montrent une très forte influence du procédé, et particulièrement des conditions de calibration et les sollicitations dont les tubes ont subi au cours de leurs mises en forme.

Conclusion générale

L'obtention d'un thermoplastique avec des propriétés et des caractéristiques désirées est une tâche difficile à atteindre. Nécessitant un savoir faire et une maîtrise des paramètres de transformations, la variation de ces conditions de mise en œuvre; a une influence considérable sur les propriétés mécaniques et la morphologie finale.

Le but de ce mémoire, est la compréhension des relations entre la microstructure et les propriétés mécaniques de polyéthylènes à haute densité issus de diverses catalyses de synthèse, pour l'application de l'extrusion de corps creux (tubes) et pour y parvenir, nous avons mis en place des techniques de caractérisation appropriées.

L'objectif principal de ce travail était de déceler l'hétérogénéité morphologique à travers la paroi des tubes en PEHD conçus pour le transport d'eau et de gaz. Nous avons ainsi mis au point des méthodes d'investigations expliquant de façon quantitative la distribution et l'évolution de la cristallinité à partir des filaments (copeaux) enlevés directement des tubes. Le microscope électronique à balayage environnemental (MEBE) a été utilisé pour analyser la microstructure des échantillons. De plus, nous nous sommes appuyés sur la particularité de cette technique qui consiste à l'observation d'échantillons isolants ou hydratés sans métallisation. Cette particularité s'est avérée spécifiquement intéressante pour l'étude de la microstructure des échantillons. Alors que la diffraction des rayons X (DRX), a permis de caractériser leur ordre à longue distance; la DSC a déterminé les caractéristiques thermiques. Des corrélations effectuées entre les résultats de la DRX, du MEBE et de la DSC ont permis de relier la structure de ce matériau (PEHD) à ces propriétés mécaniques qualitativement.

La naissance de la cristallinité due au processus de fabrication provoque des gradients de température générant une mixture de phases, une phase cristalline baignant dans la phase amorphe. On prévoyait au début de notre thème et d'après la bibliographie, un taux de cristallinité meilleur, mais les résultats expérimentaux nous ont donné des valeurs inférieures à ce qu'on attendait. Les tests nous ont offert une cristallinité dépassant les 50 %, mais l'évolution de cette propriété (cristallinité) est légèrement dispersée à travers l'épaisseur du tube, sa progression a une allure linéaire.

Dans ce mémoire, il nous a paru aussi indispensable de faire un rappel sur la situation développée par les résultats de l'article sorti en 2005[19], utilisant la même résine et

donnant des réponses et des résultats mécaniques; sans qu'ils mettent l'hétérogénéité morphologique en évidence. Sur la base de leur travail, et avec le même PEHD extrudé, nous avons présenté une nouvelle formulation en une réponse morphologique. Cette information sur la microstructure constitue un résultat intéressant. Evidemment, il s'agit là d'une étape essentielle de développer des lois de comportement mécanique en relation avec la structure physique du matériau, et de la prédiction des propriétés mécaniques finales des pièces dans les procédés industriels. En outre, on espérait que les résultats soient meilleurs, c'est à dire une évolution croissante de cristallinité des couches extérieures vers les couches intérieures, due au gradient thermique imposé par le calibre; pour faire une similitude avec les résultats donnant une réponse mécanique. Il est évident que le taux radial de cristallinité χ_C quantifié par nos expériences, est la cause de l'augmentation des paramètres de résistance (module d'Young E , la limite élastique σ_y et autres).

Perspectives:

Il va s'en dire que certains points de notre étude mériteraient d'être approfondis, par exemple, couplés quantitativement les différents paramètres microstructuraux et moléculaires au comportement mécanique du PEHD, autrement dit faire une modélisation.

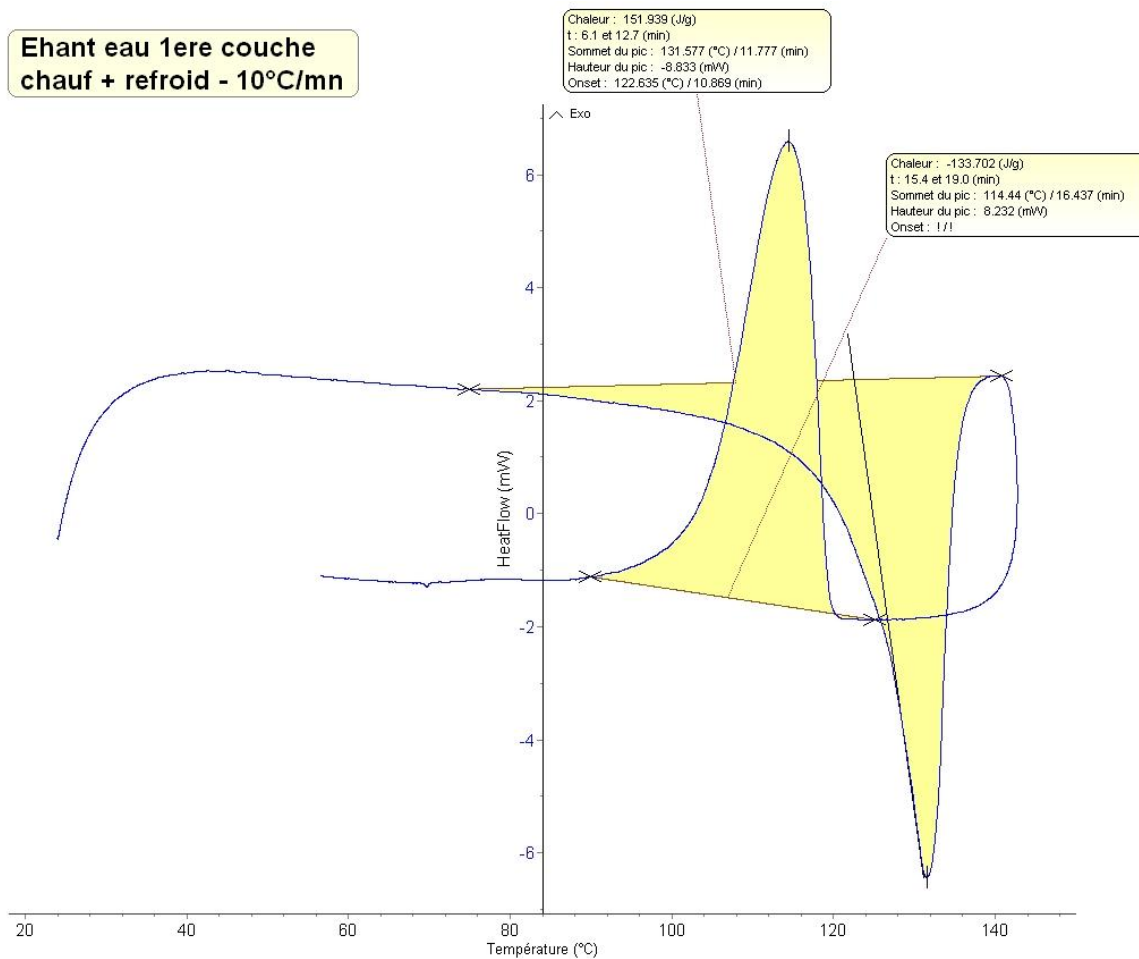
De même, il serait intéressant d'étudier l'évolution de la phase monoclinique par rapport à la phase orthorhombique à travers la paroi des tubes et déterminer précisément les modules des phases cristallines (orthorhombiques, monocliniques) et amorphes.

Annexes

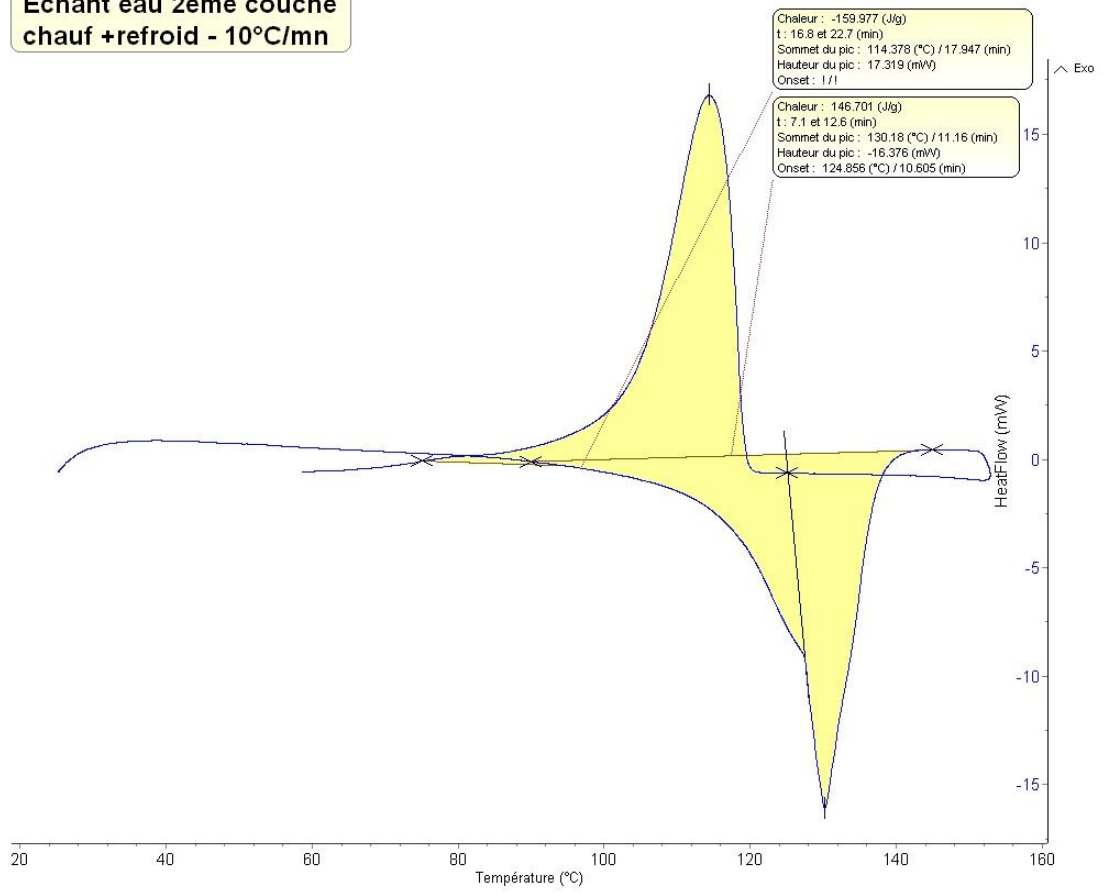
Annexe A

Résultats DSC du tube A

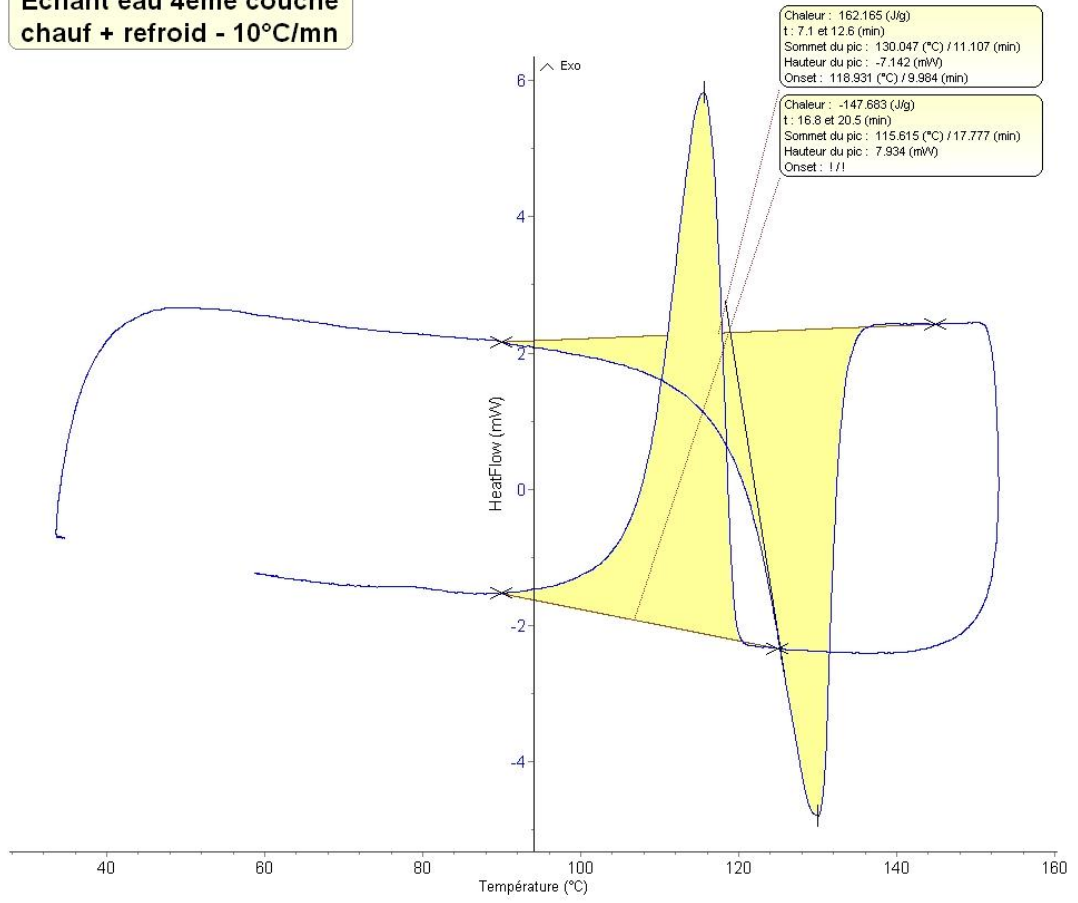
Thermogrammes DSC du tube A



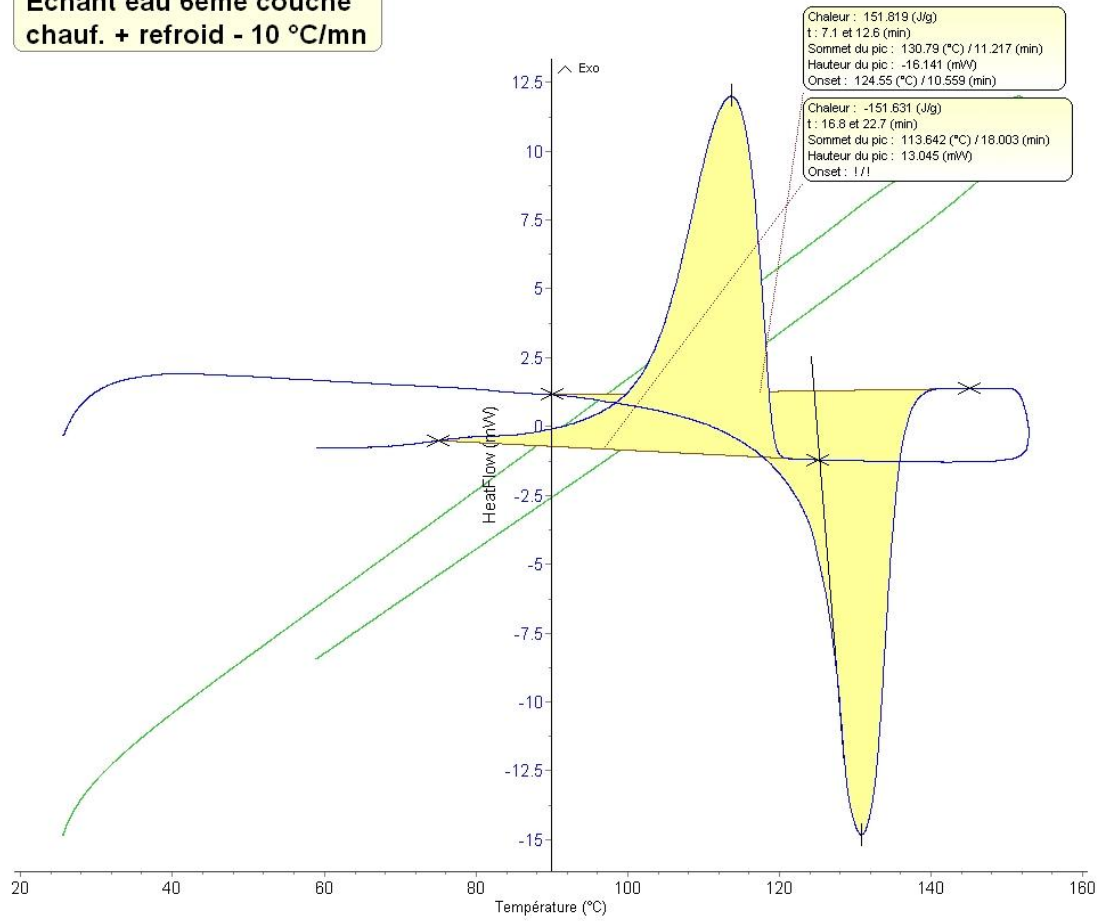
Echant eau 2ème couche
chauf +refroid - 10°C/mn



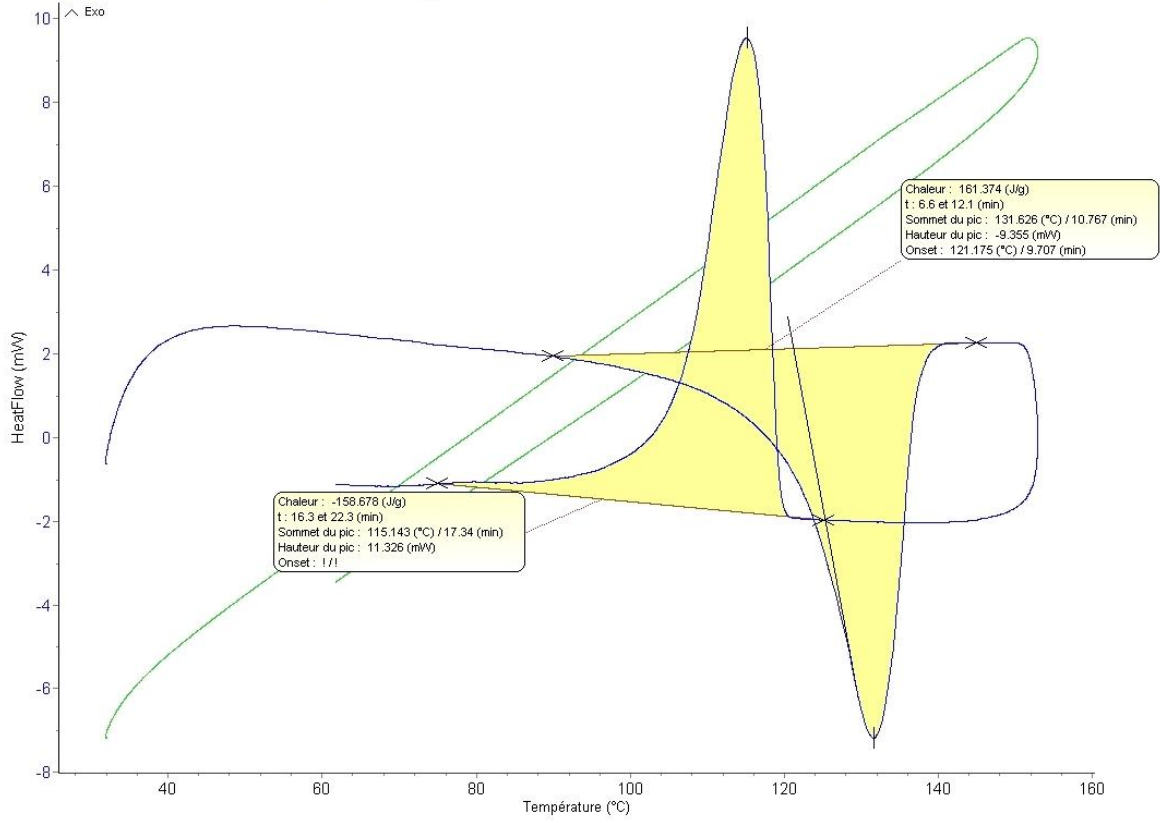
Echant eau 4ème couche
chauf + refroid - 10°C/mn



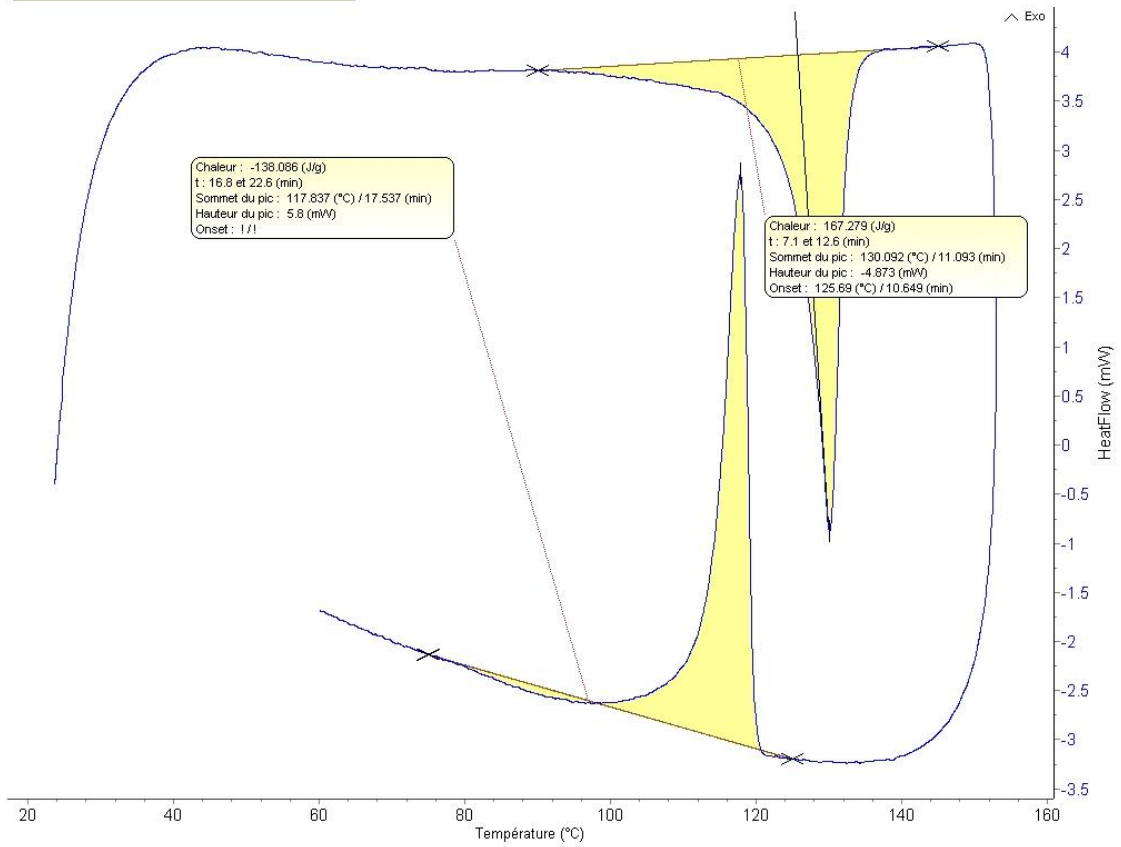
Echant eau 6ème couche
chauf. + refroid - 10 °C/mn

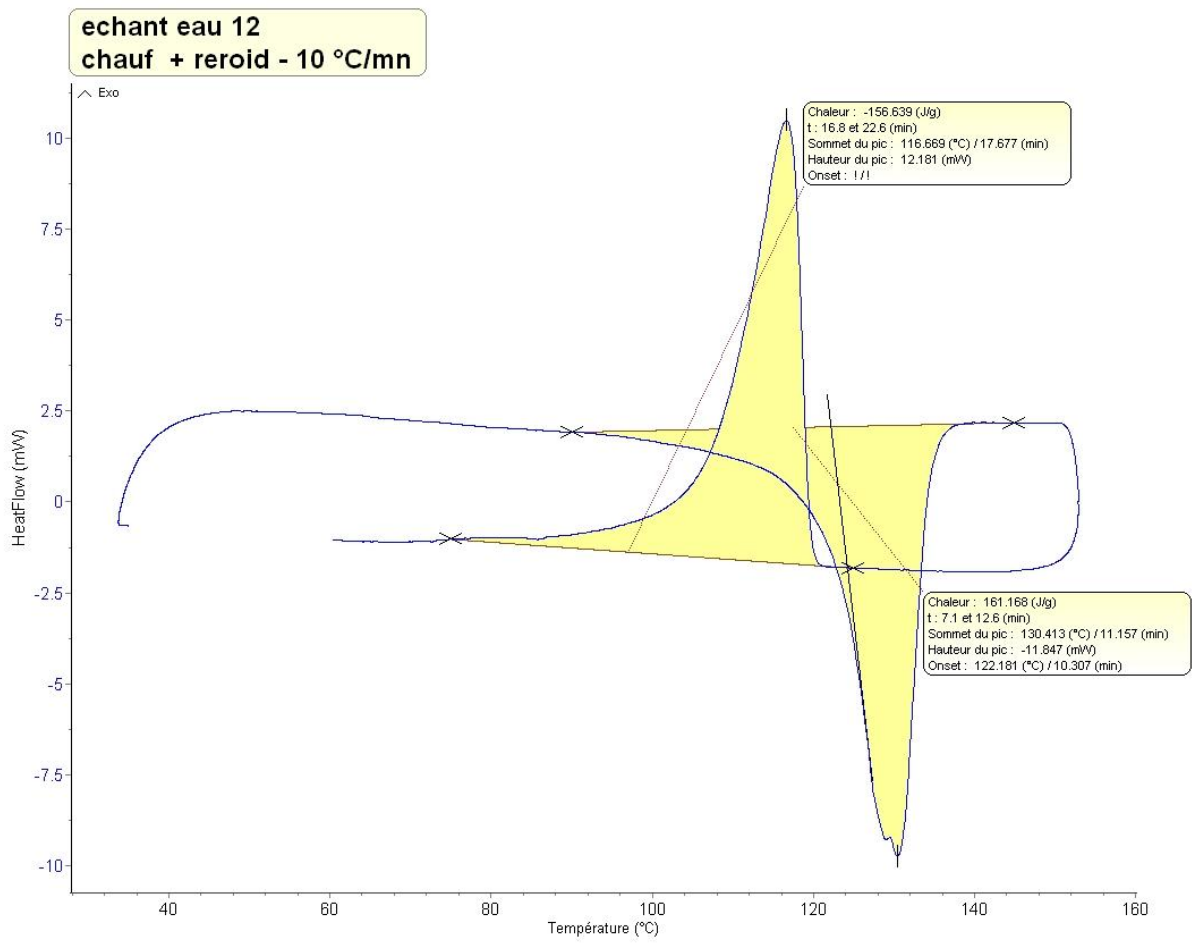


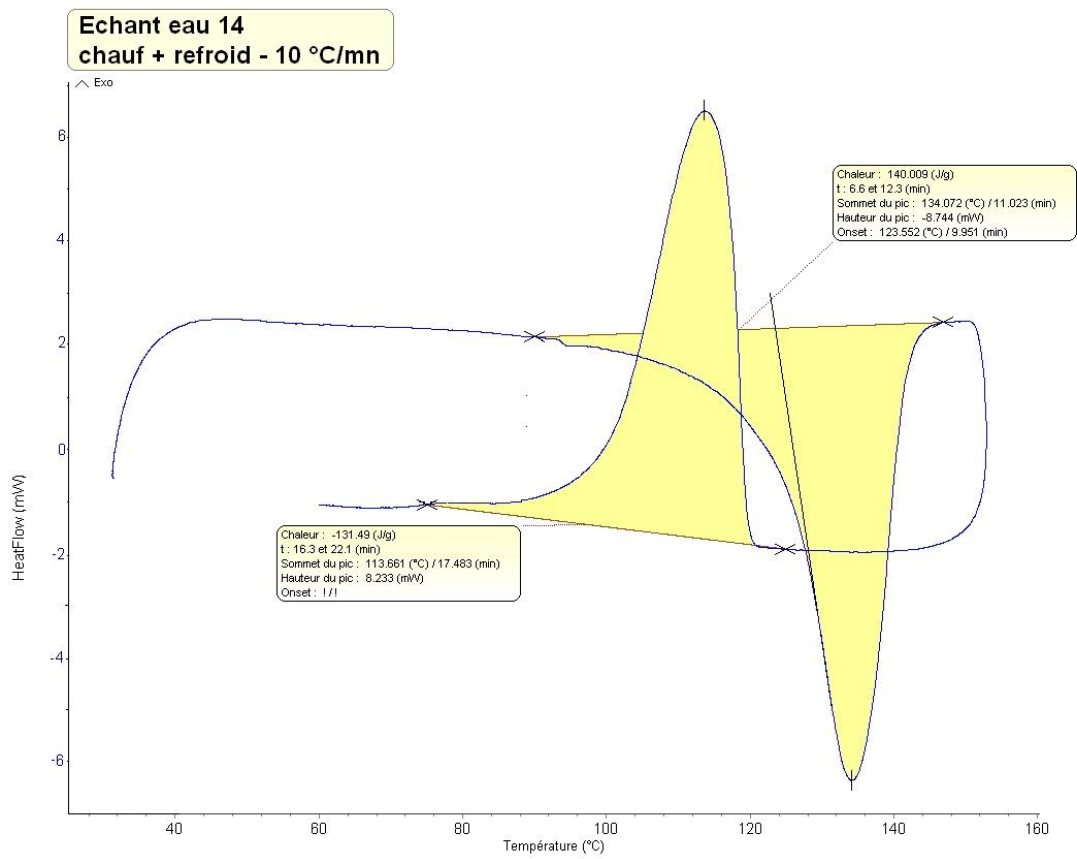
**ech 8ème couche
chauf+refroid - 10 °C/mn**

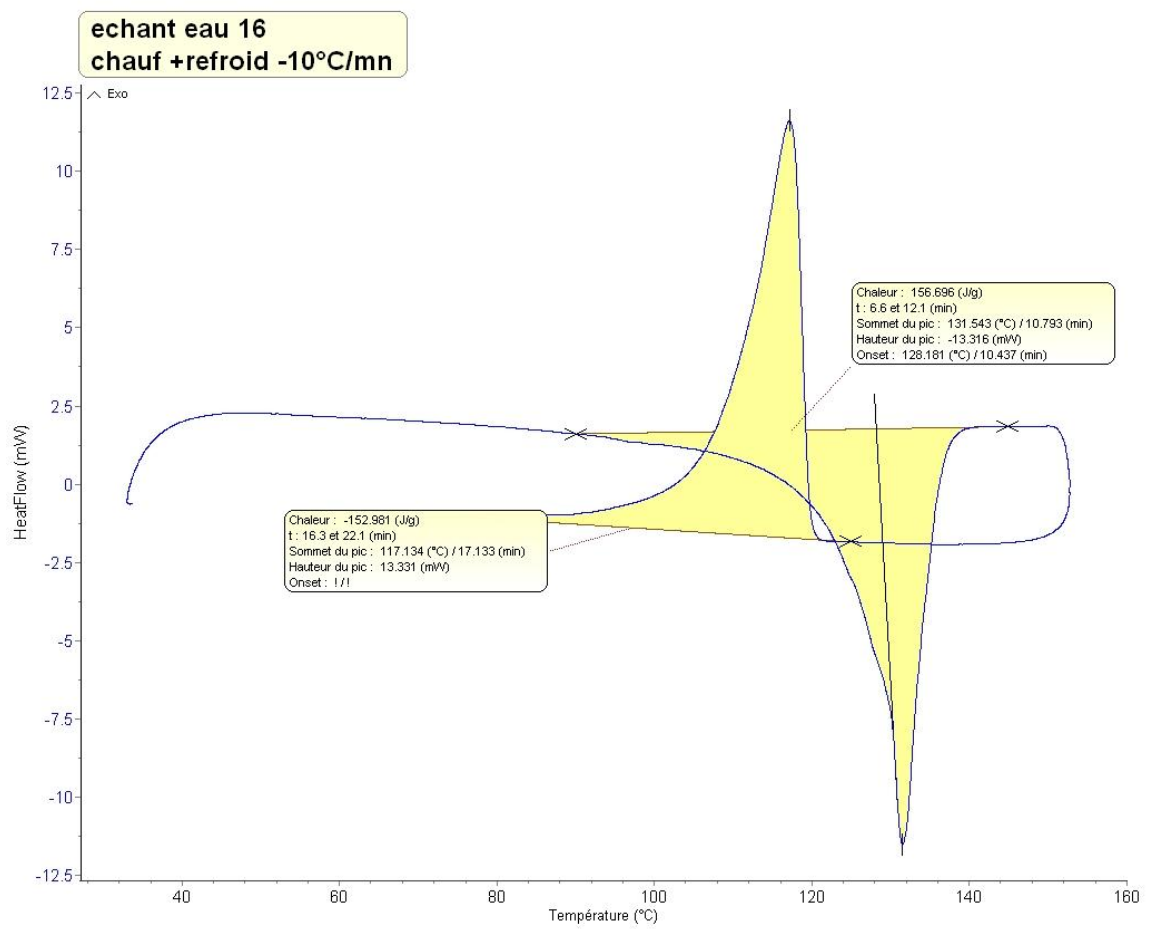


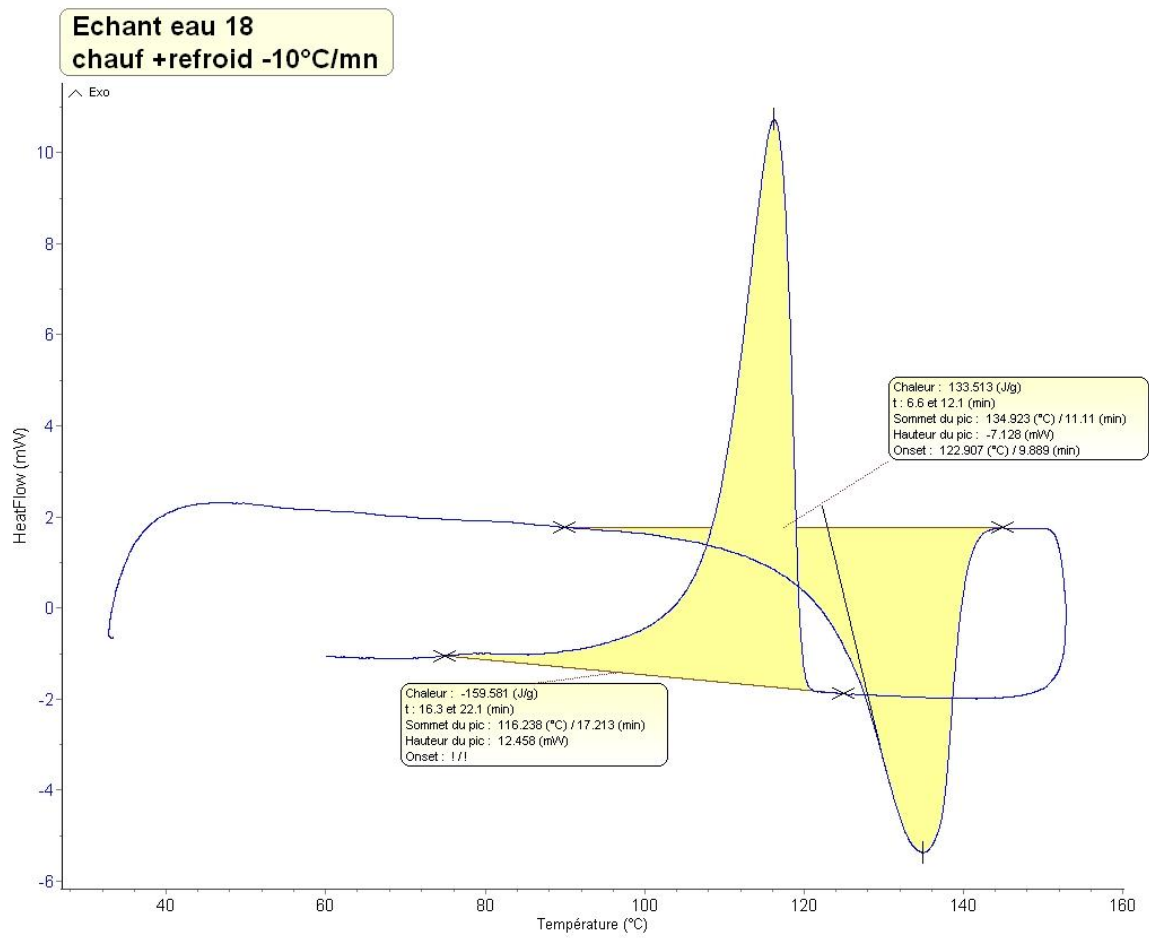
echant eau 10ème couche
chauf + refroid - 10 °C/mn

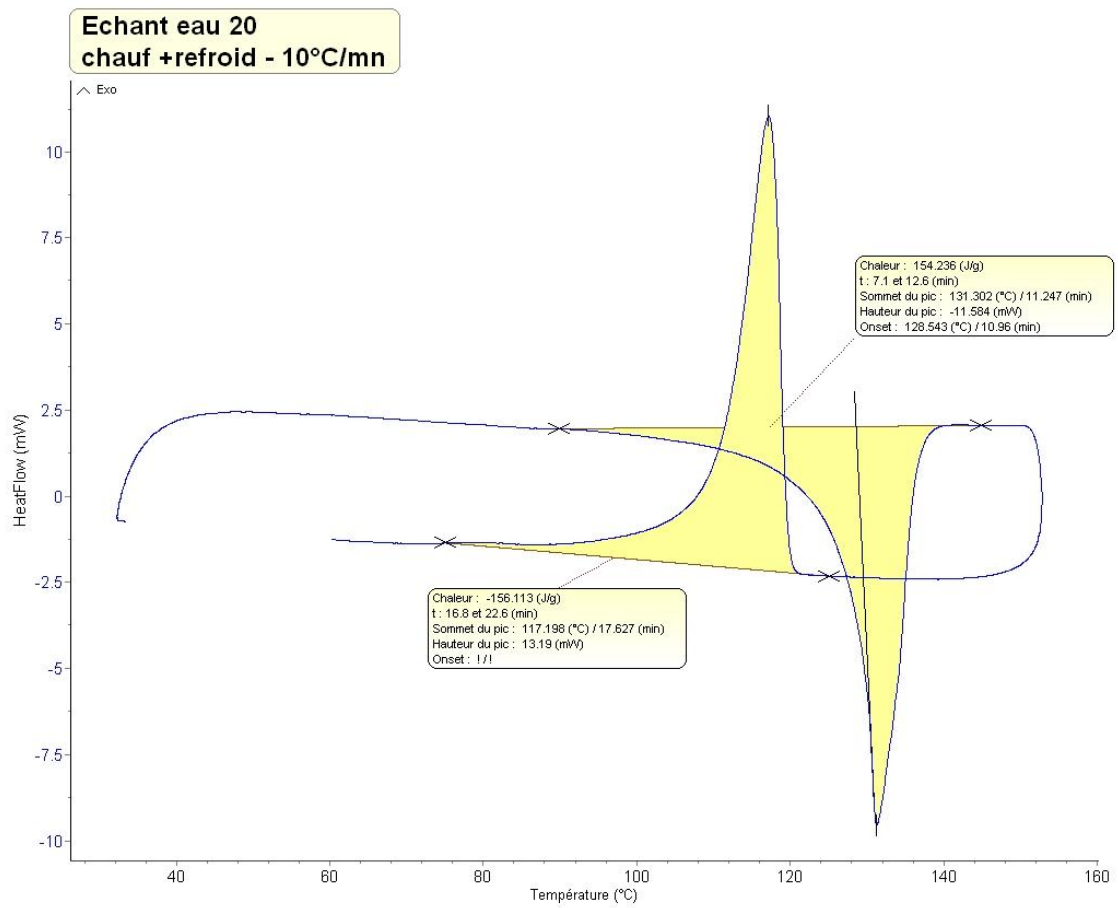




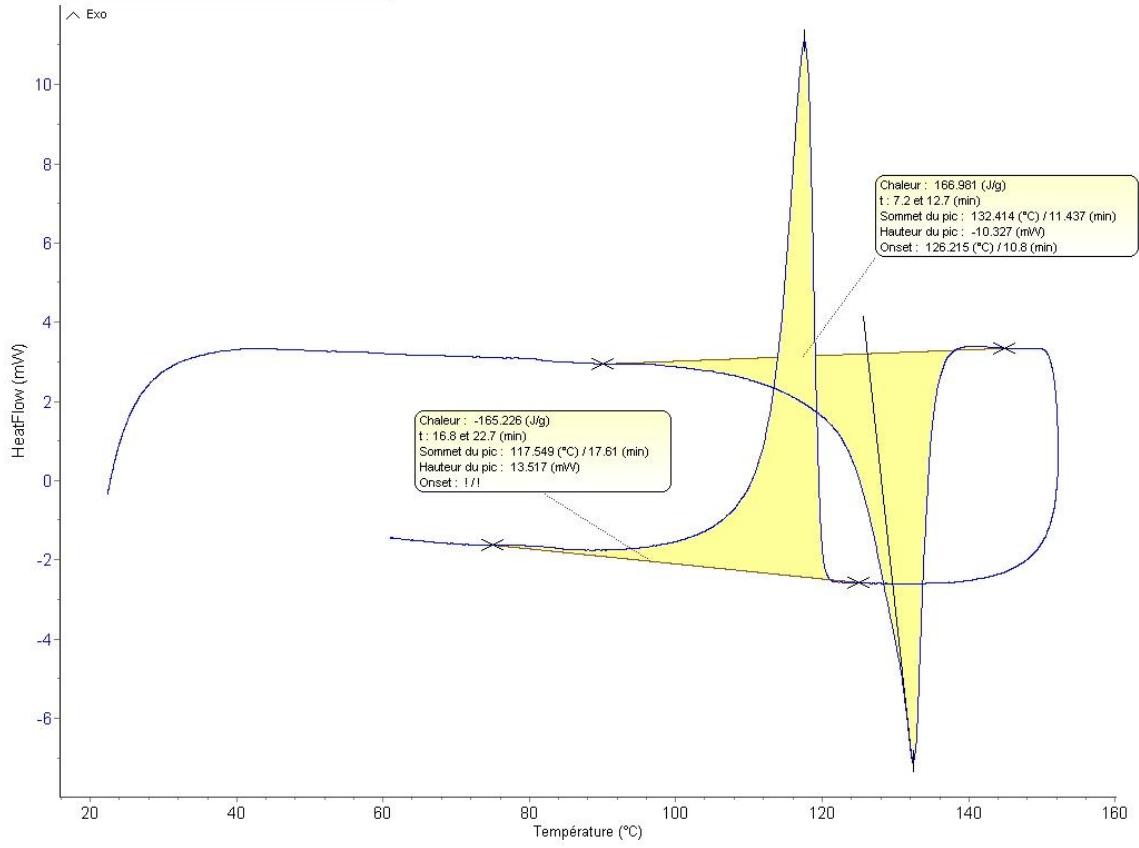




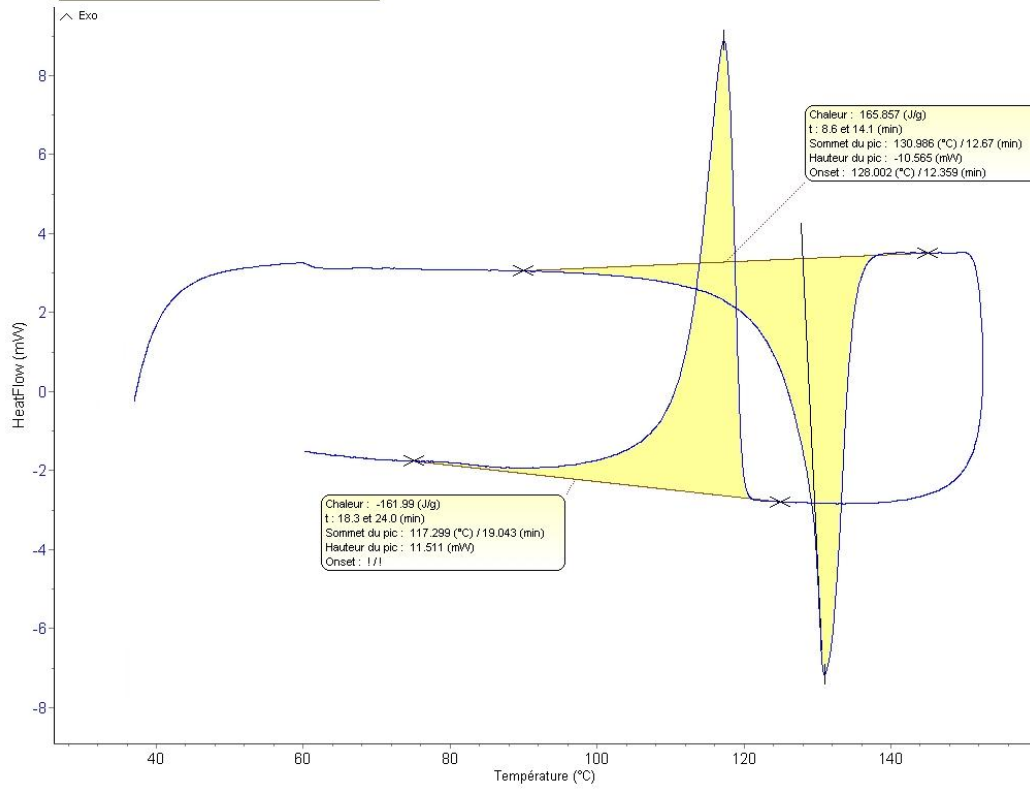


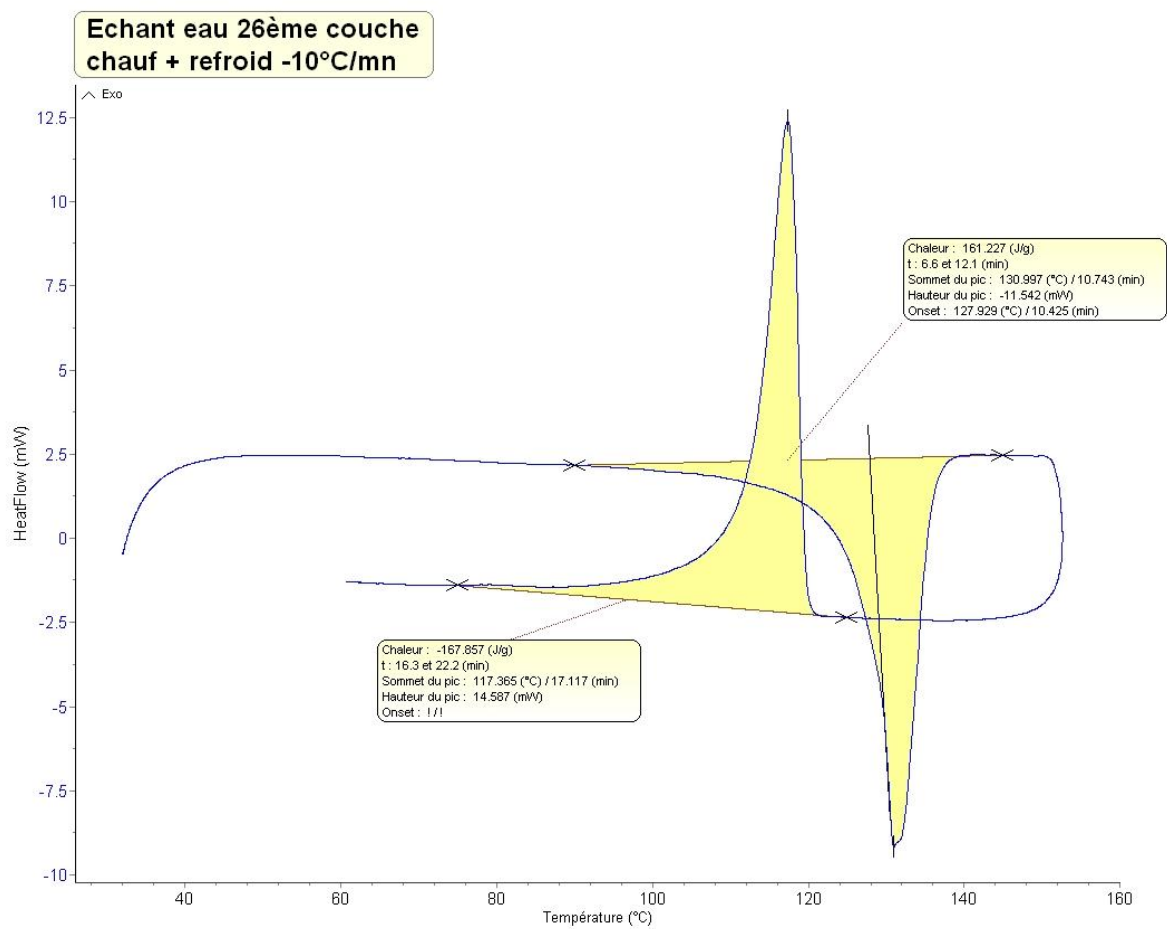


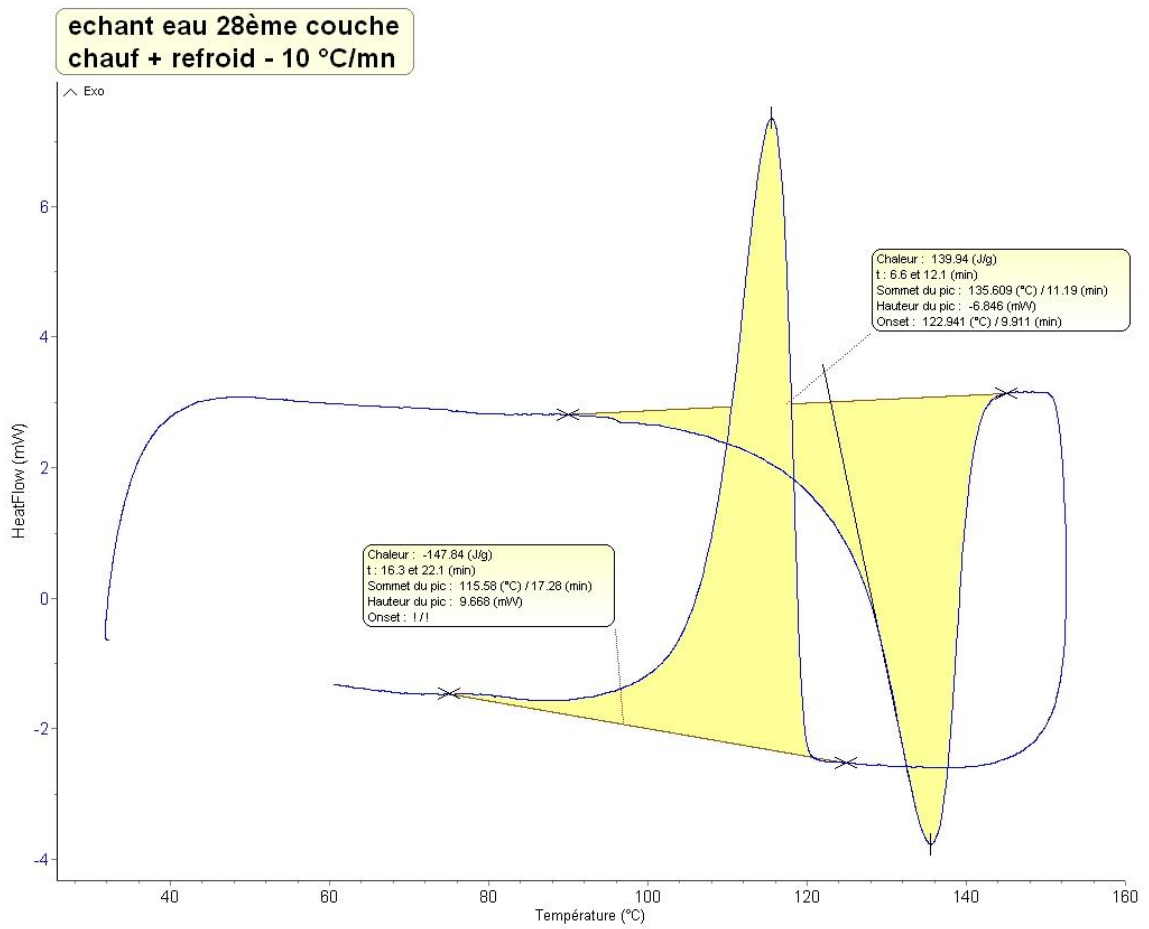
Echant eau 22
chauf +refroid - 10°C/mn

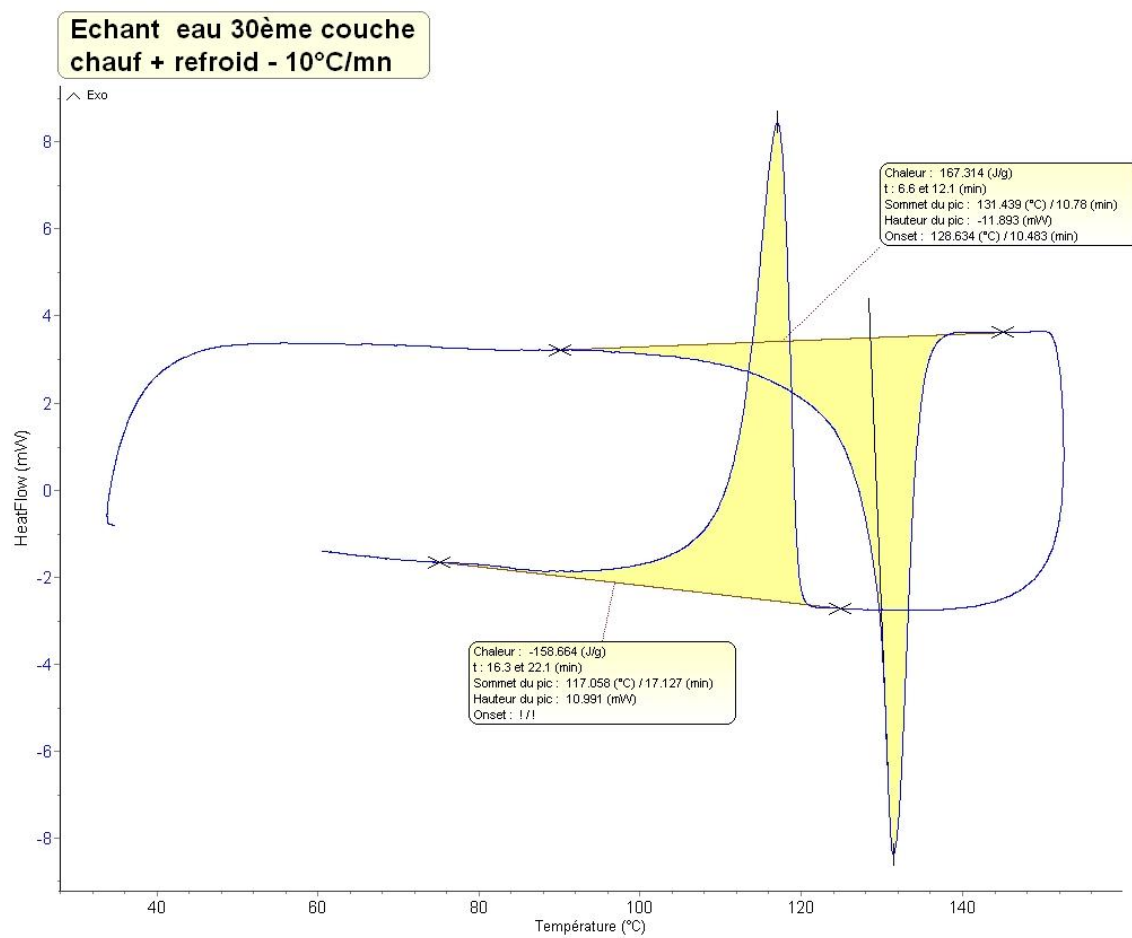


Echant eau 24ème couche
chauf + refroid - 10°C/mn

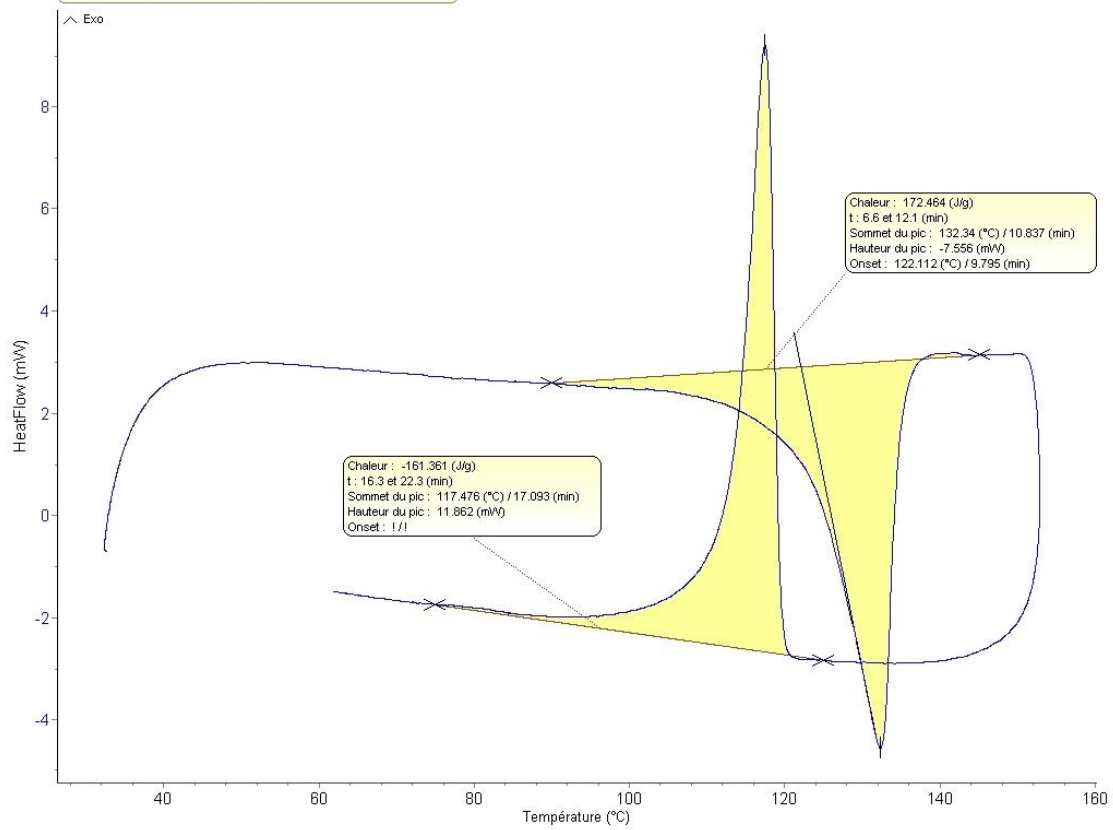




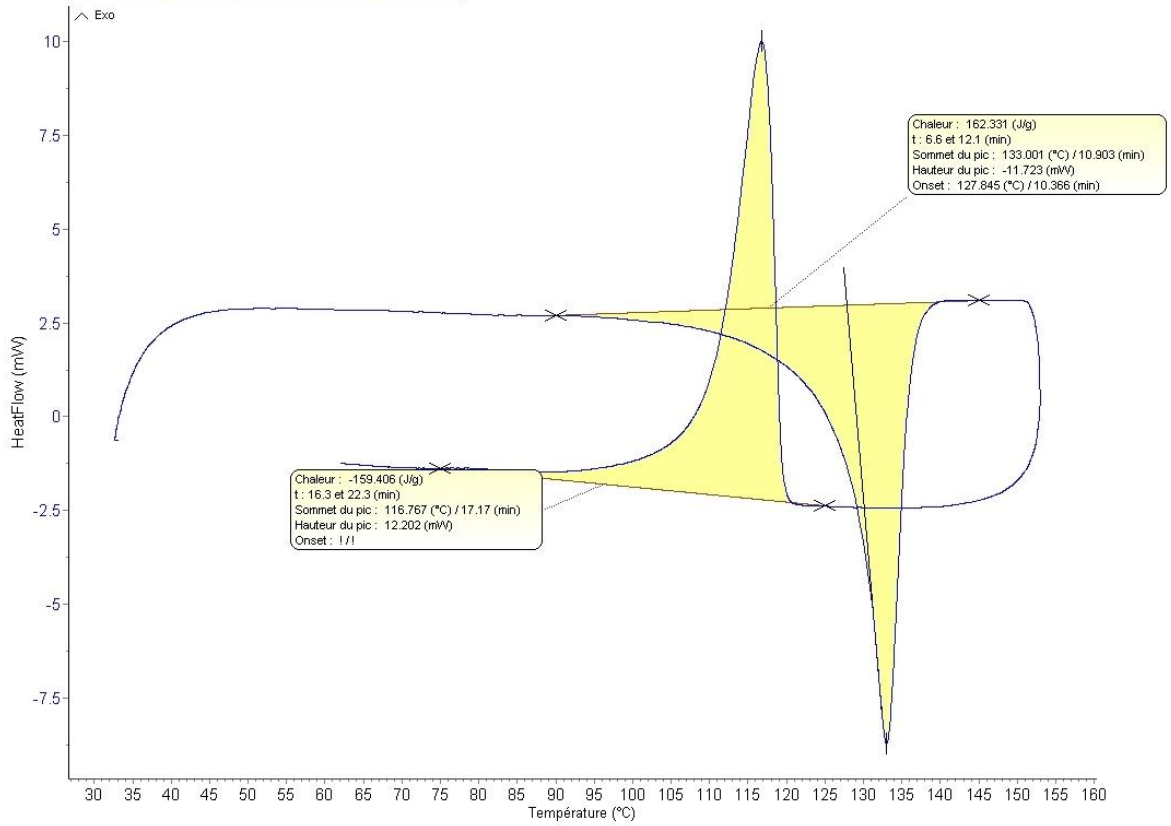




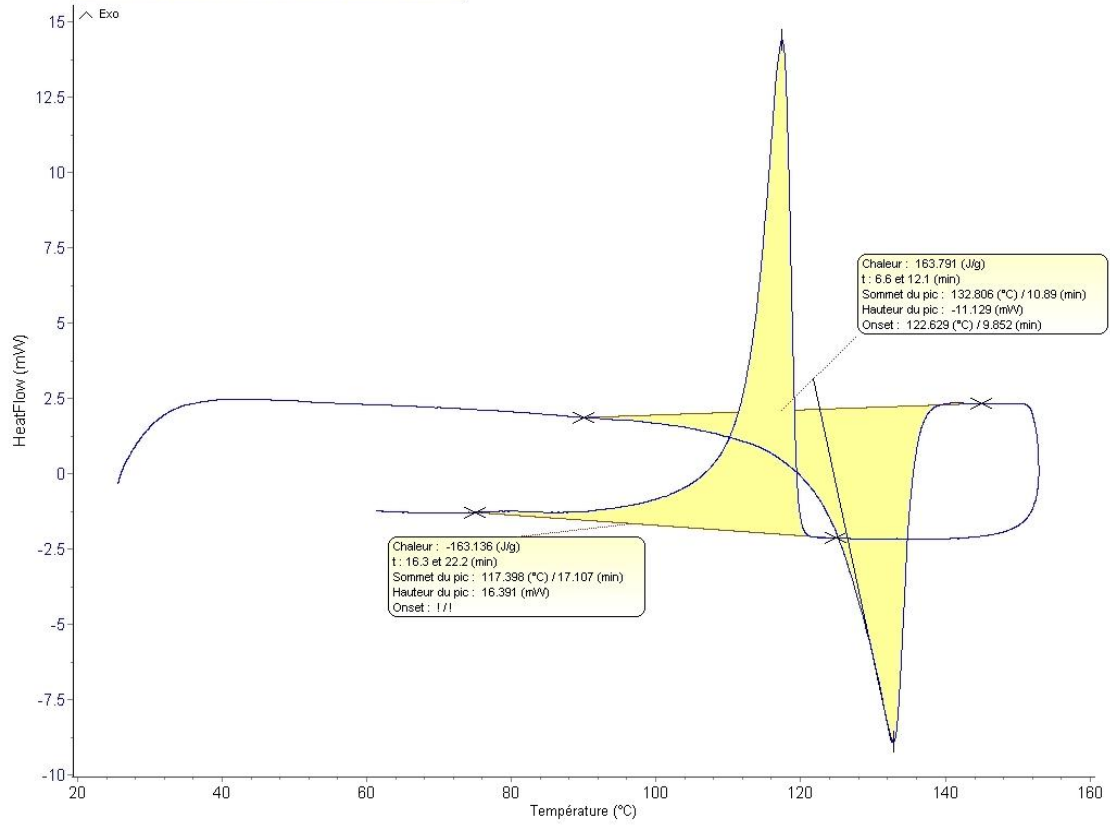
**Echant eau 32ème couche
chauff + refroid - 10°C/mn**



**echant 34ème couche
chauf + refroid - 10 °C/mn**



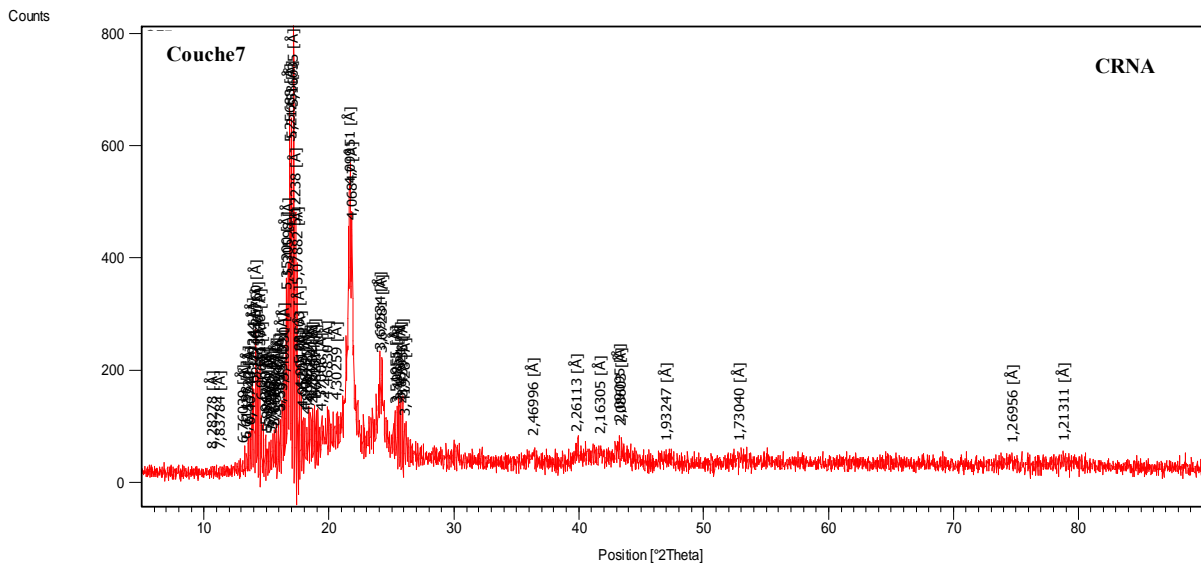
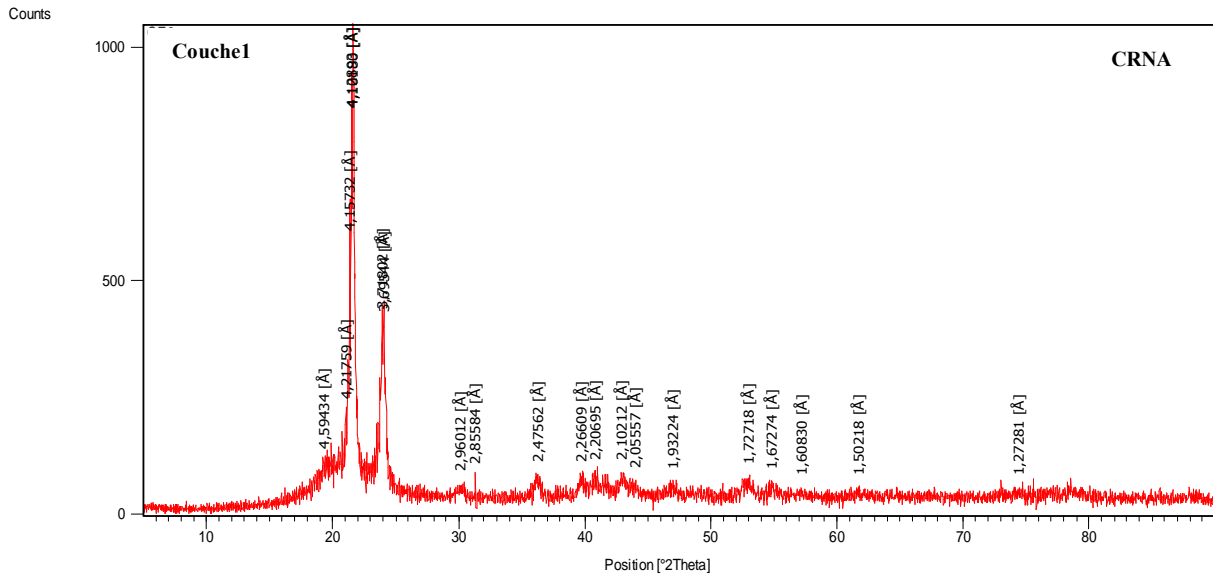
**echant eau 36ème couche
chauf + refroid - 10 °C/mn**



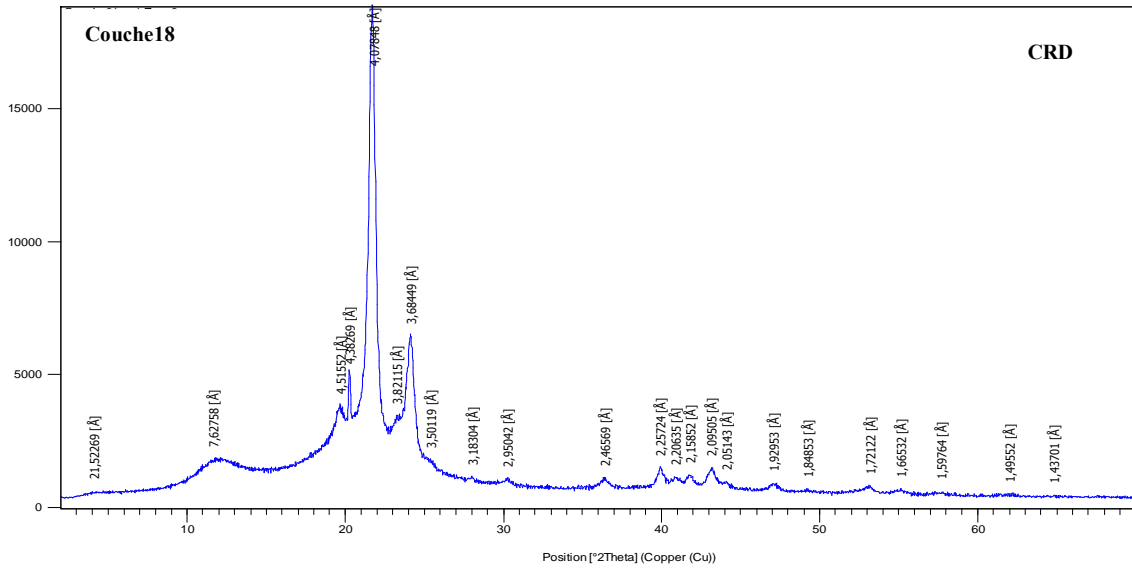
Annexe B

Résultats DRX sous forme de diffractogrammes des tubes A et B

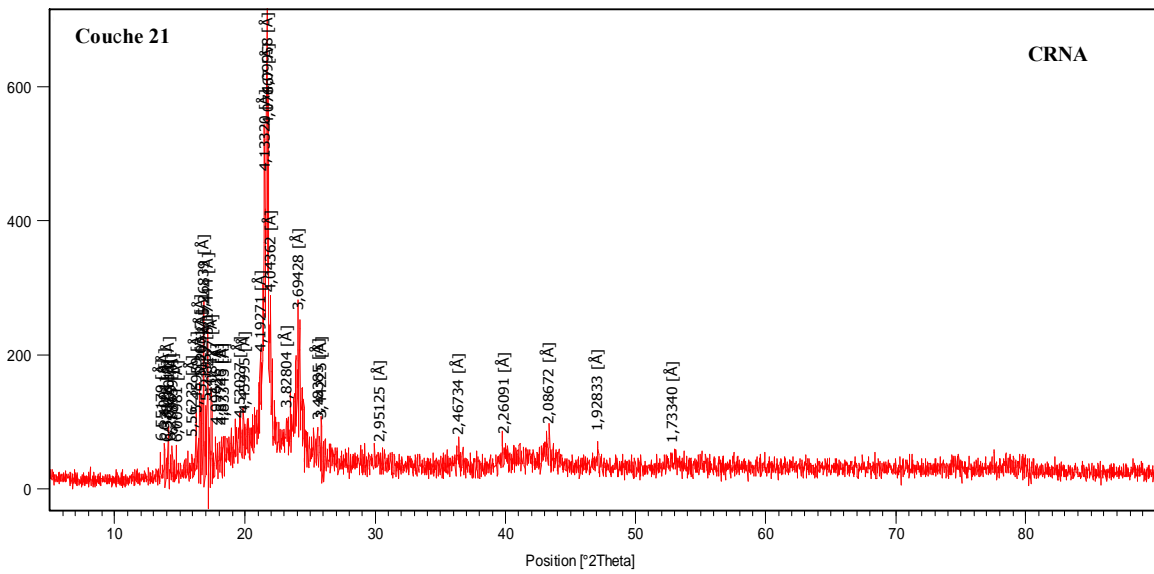
Tube A

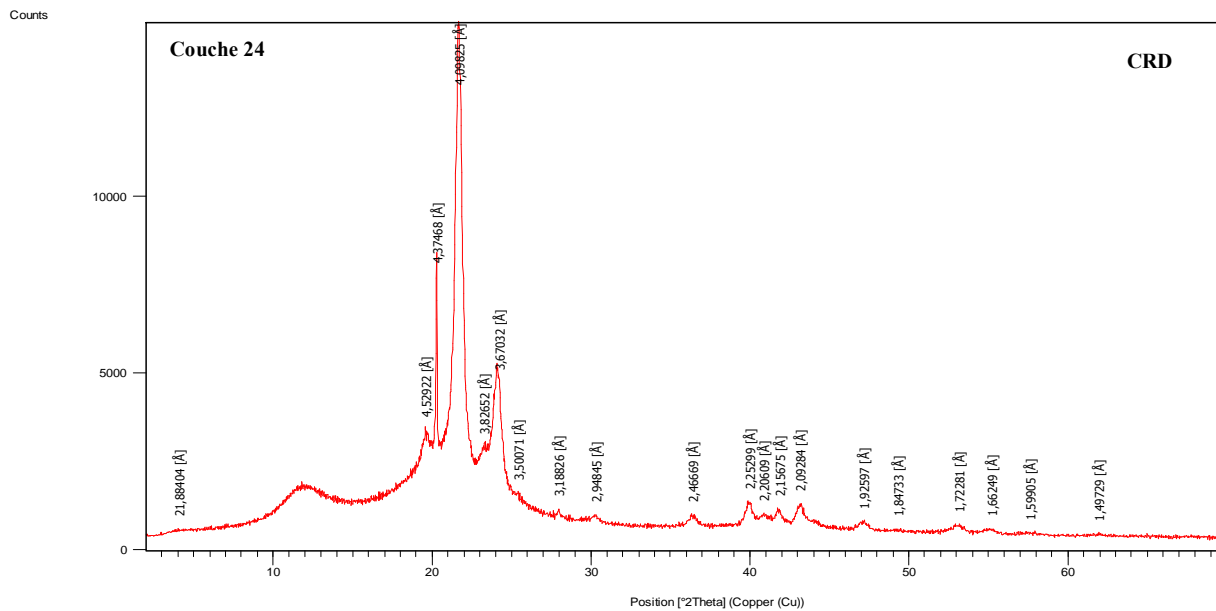
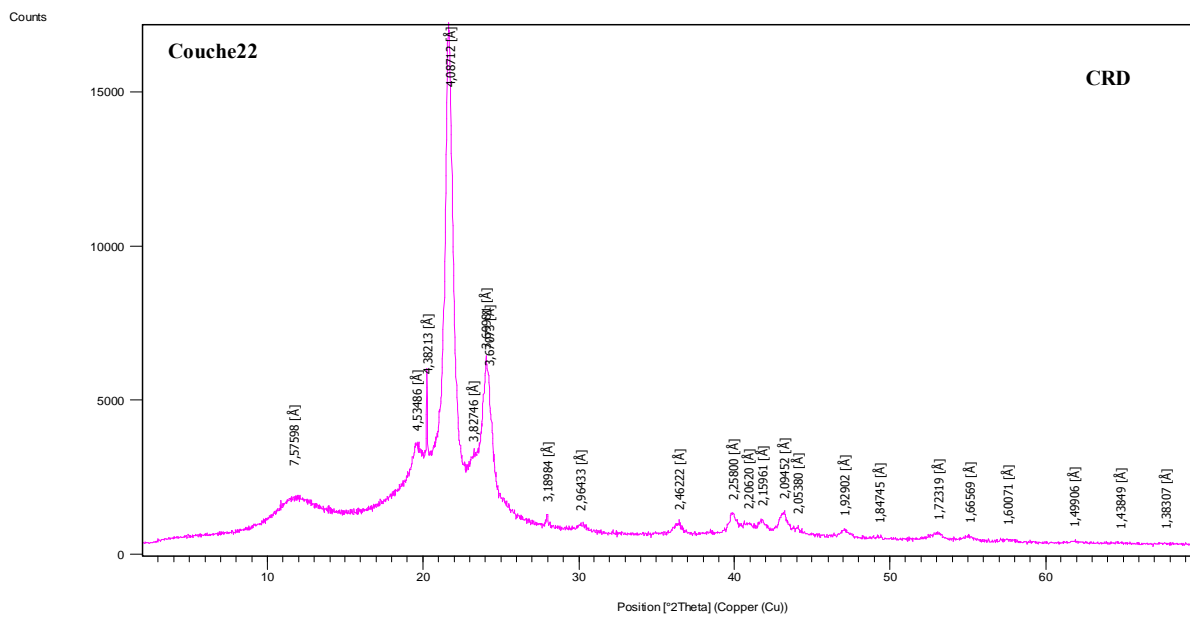


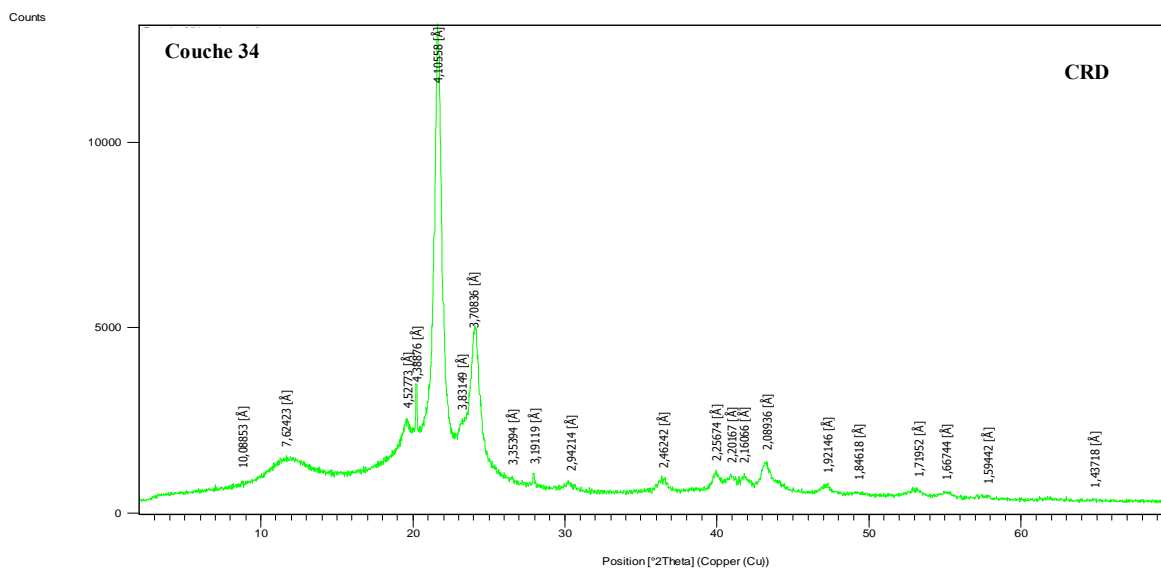
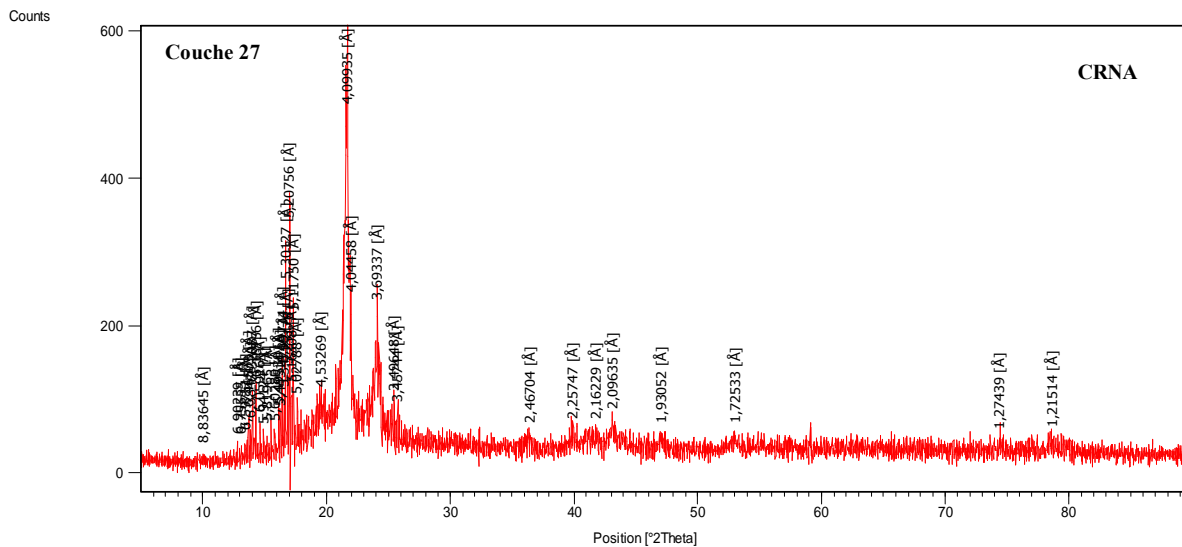
Counts



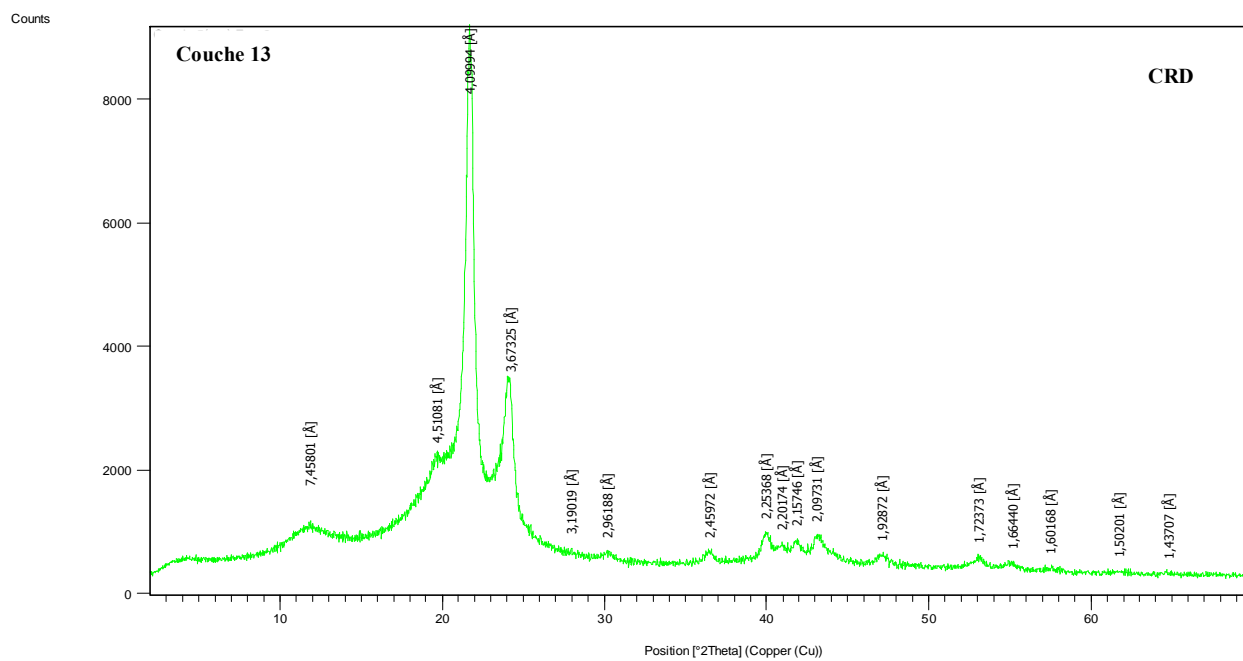
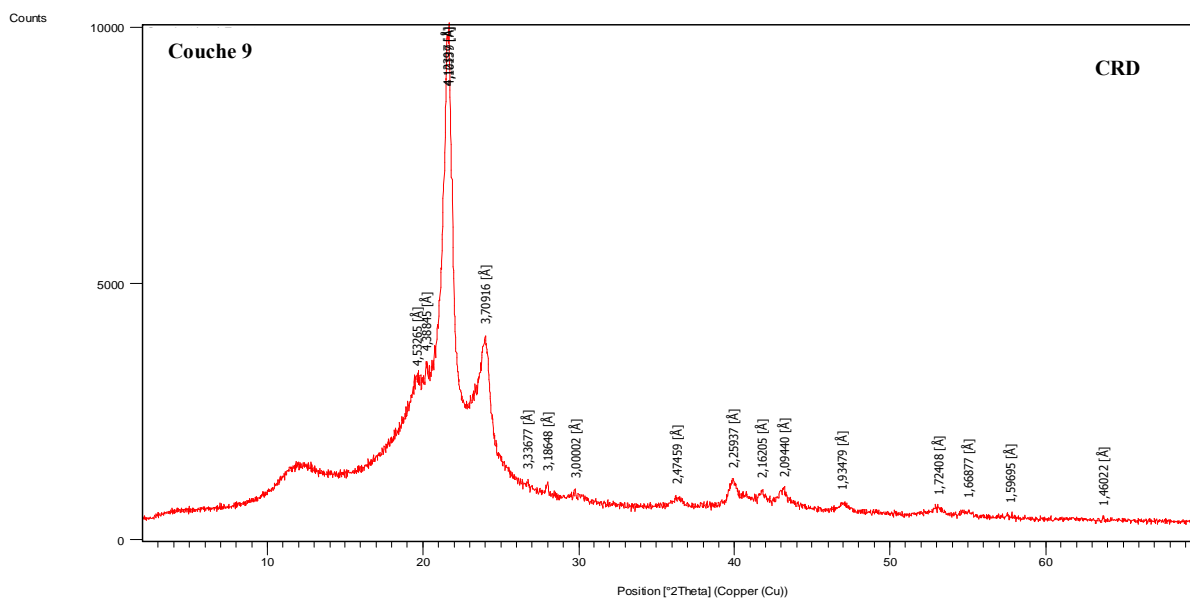
Counts

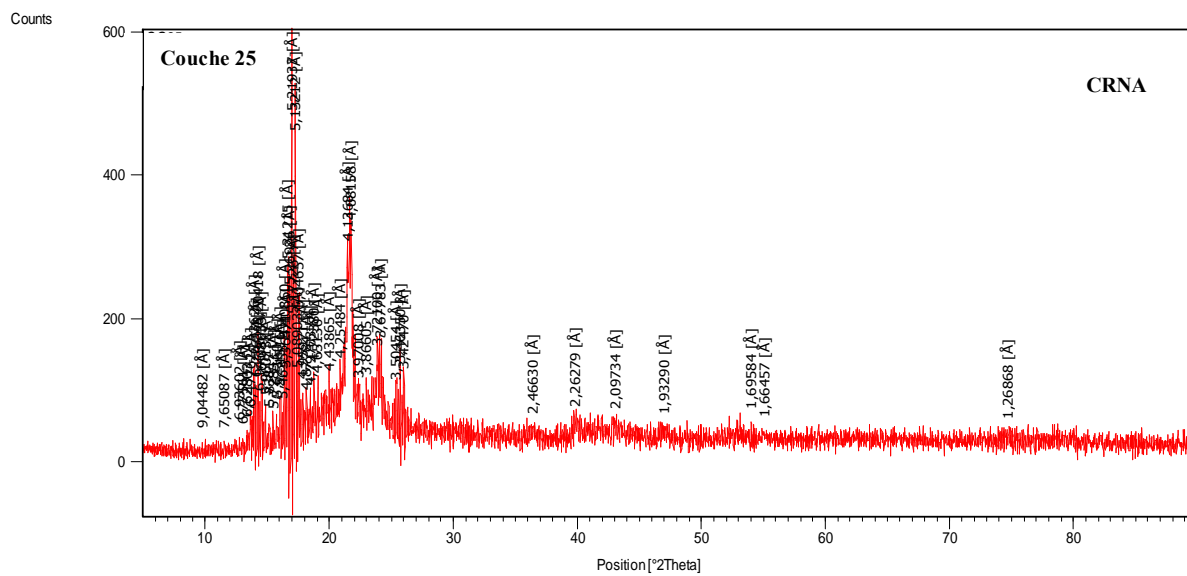
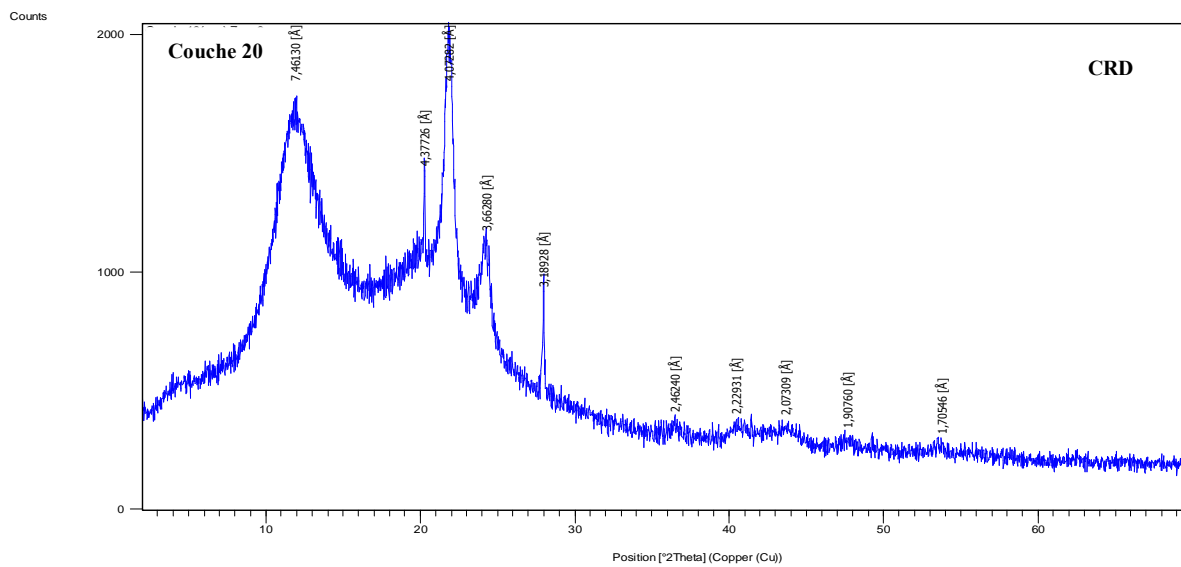


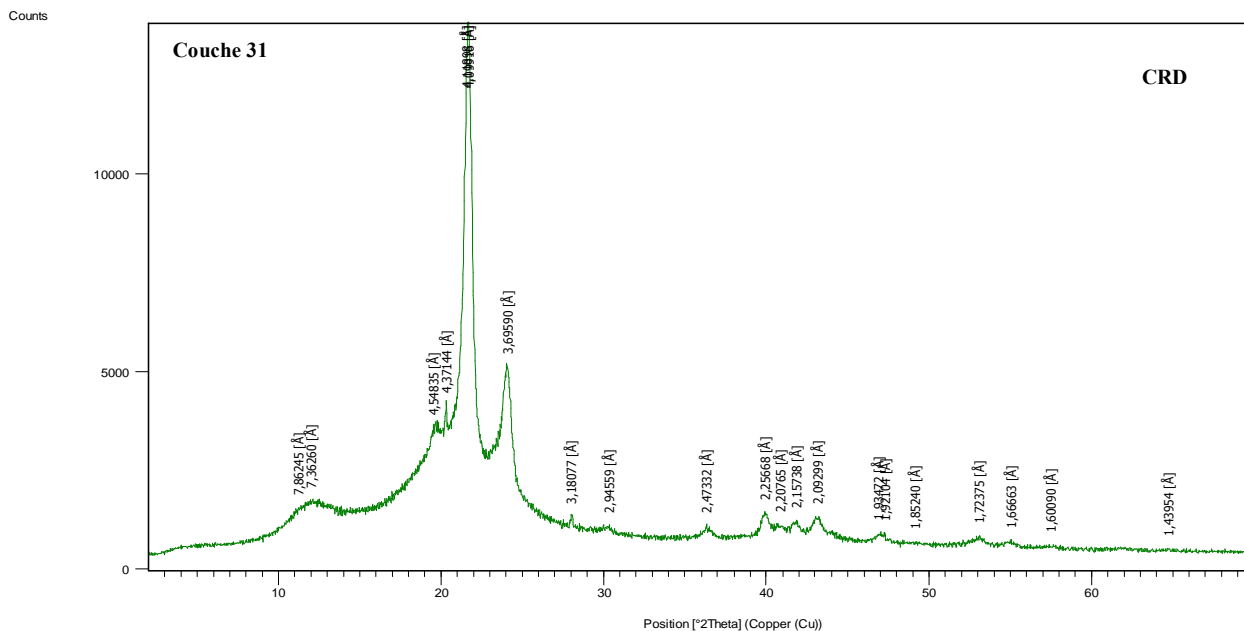
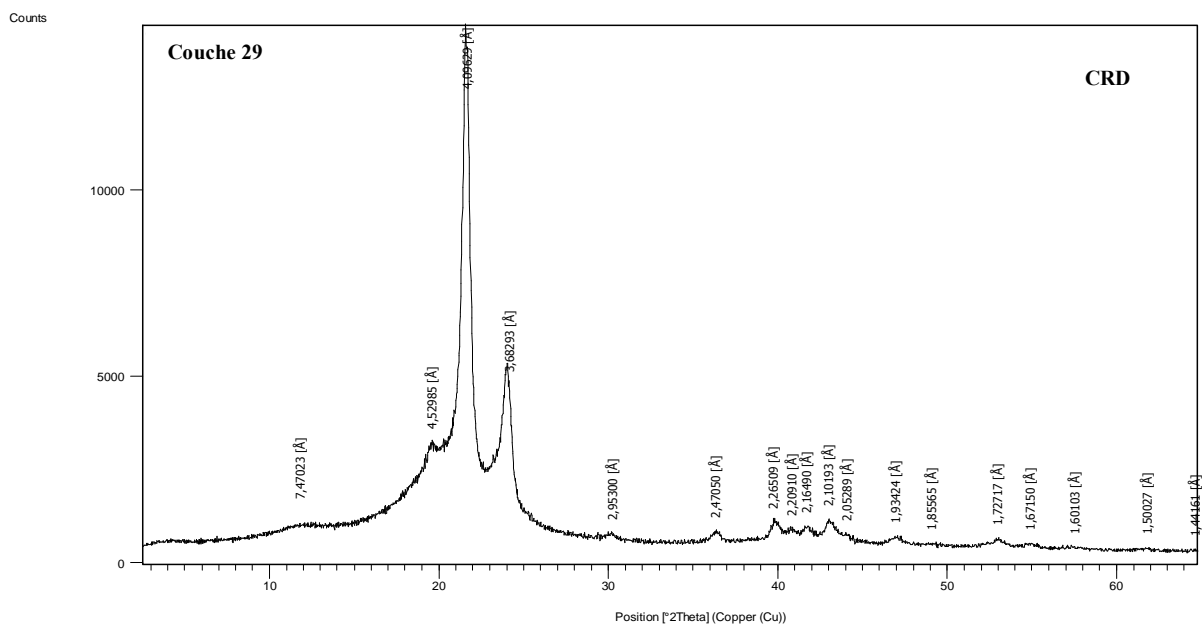




AnnexeB/1: Les diagrammes ci-dessus présentent la diffraction de 10 couches du tube A.







AnnexeB/2: Les diagrammes ci-dessus présentent la diffraction de 8 couches du tube B.

Fiche JCPDS 00-054-1982 de référence

Name and formula

Reference code: 00-054-1982

PDF index name: Polyethylene

Empirical formula: C₂H₄

Chemical formula: (C₂H₄)_n

Crystallographic parameters

Crystal system: Orthorhombic

Space group: Pnam

Space group number: 62

a (Å): 7,4220

b (Å): 4,9490

c (Å): 2,5440

Alpha (°): 90,0000

Beta (°): 90,0000

Gamma (°): 90,0000

Volume of cell (10⁶ pm³): 93,44

RIR: -

Subfiles and Quality

Subfiles: Organic

Polymer

Quality: Doubtful (O)

Comments

Sample preparation: Hot-extruded or hot-rolled linear polyethylene (from Frank Maine Consulting) was placed in a diamond mortar and was struck once perpendicular to the smallest dimension of a 2x4x20 mm³ sample, reducing that dimension by 40%.

Analysis: Analysis by WAXS, 23.5% monoclinic, 42.7% orthorhombic phase mixture.

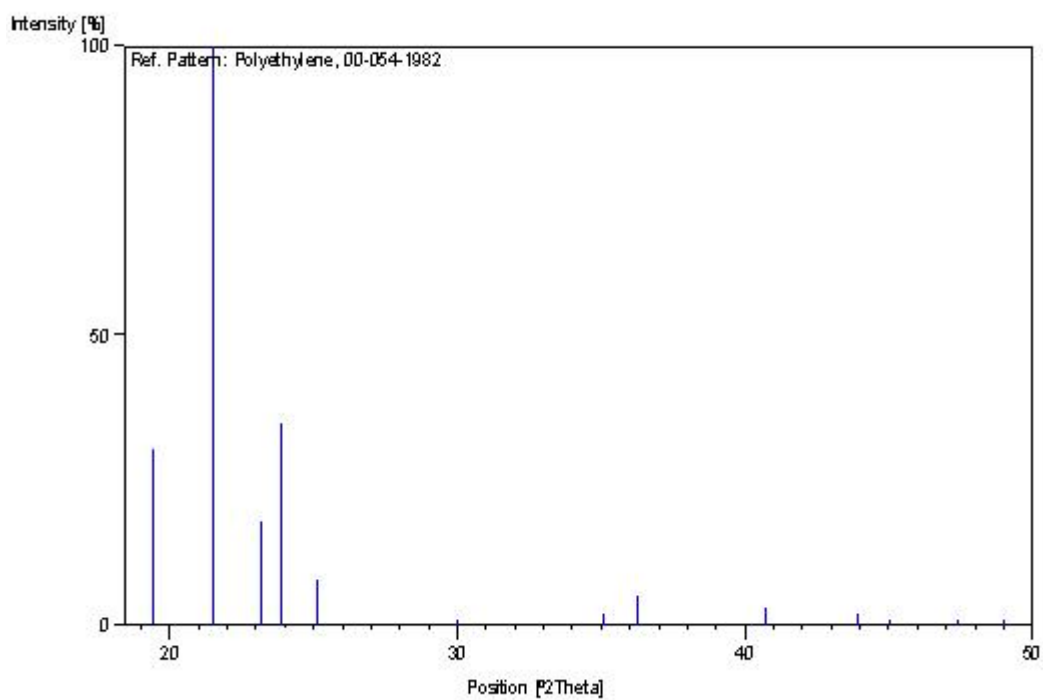
References

Primary reference: Russell, K., Hunter, B., Heyding, R., Polymer, **38**, 1409, (1997)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1				4,56371	19,435	30,0
2	1	1	0	4,13298	21,483	100,0
3				3,83873	23,152	18,0
4	2	0	0	3,72311	23,881	35,0
5				3,54638	25,090	8,0
6	2	1	0	2,97756	29,986	1,0
7				2,55797	35,052	2,0
8	0	2	0	2,47607	36,251	5,0
9	3	1	0	2,21419	40,717	3,0
10	2	2	0	2,06012	43,914	2,0
11				2,01107	45,043	1,0
12	2	1	1	1,91677	47,391	1,0
13	4	0	0	1,85648	49,029	1,0

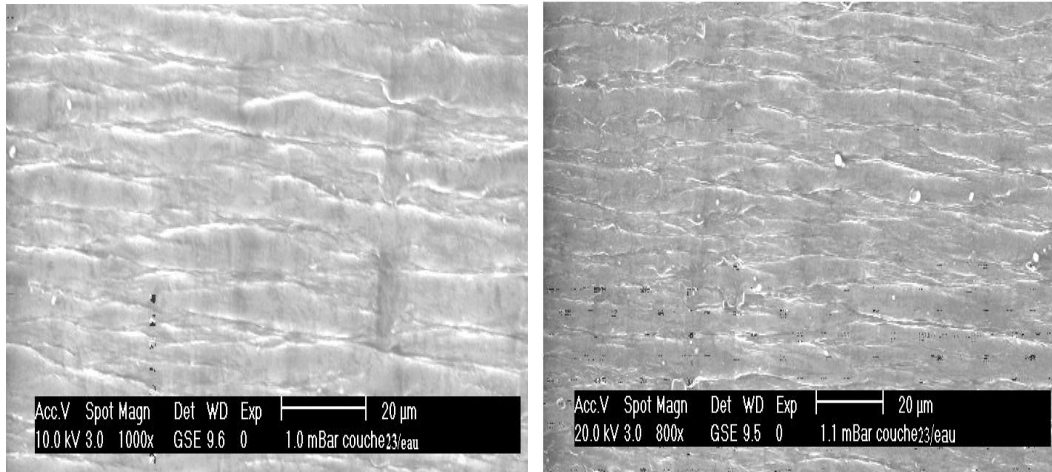
Stick Pattern



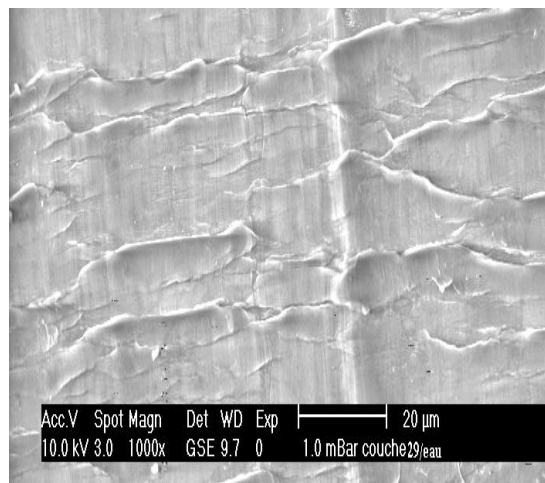
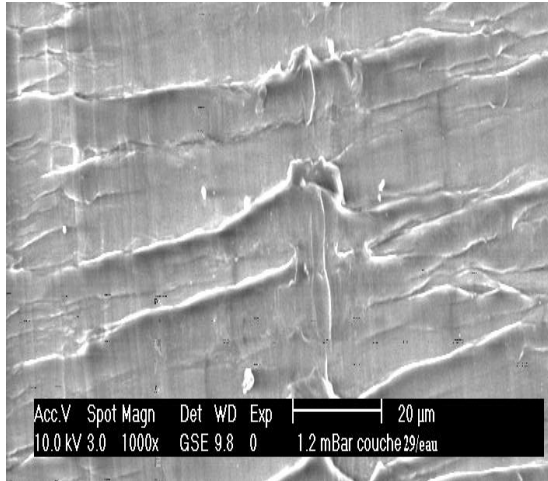
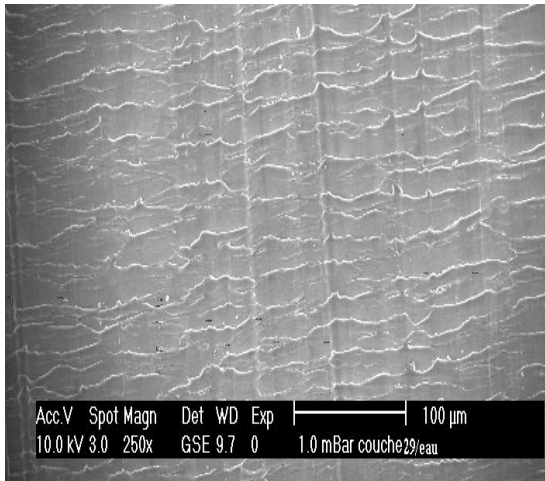
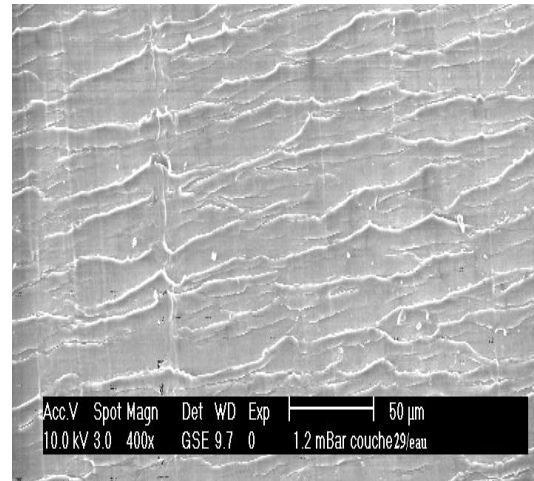
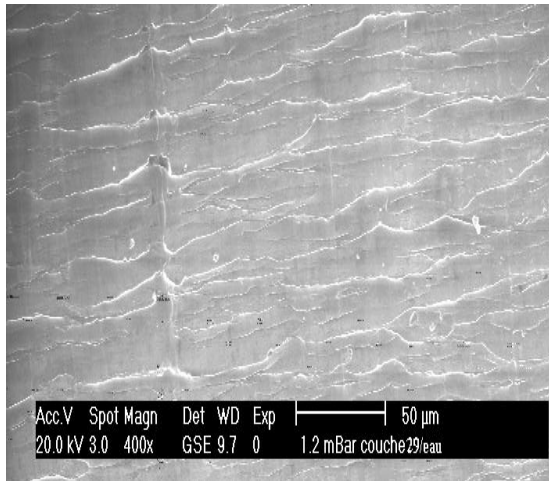
Annexe C

**Images du MEBE des
tubes A et B**

Tube A

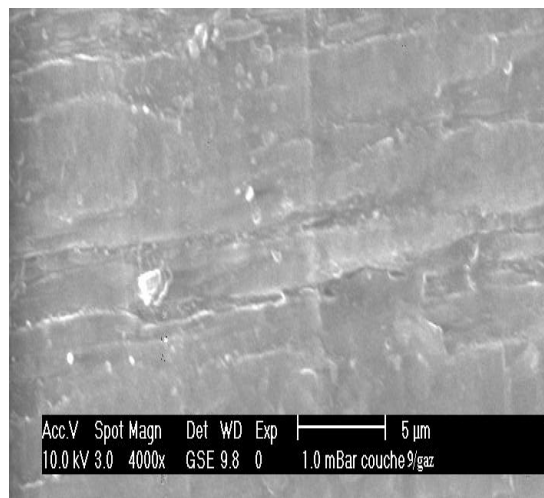
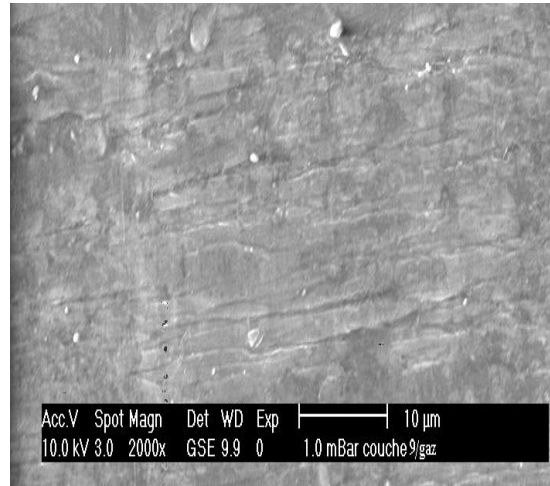
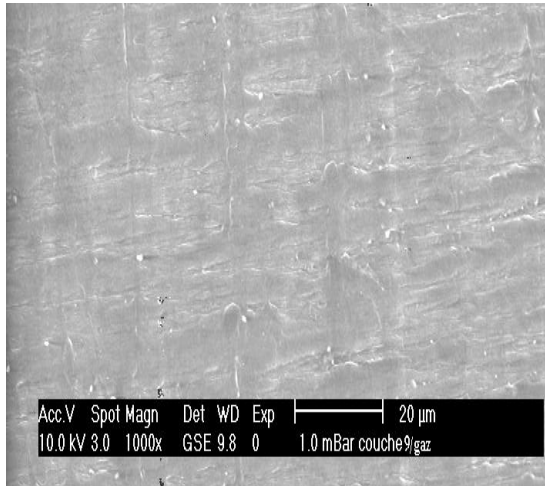


Annexe C/1: Deux micrographies du tube A (couche 23) avec différents agrandissements et pressions de gaz.

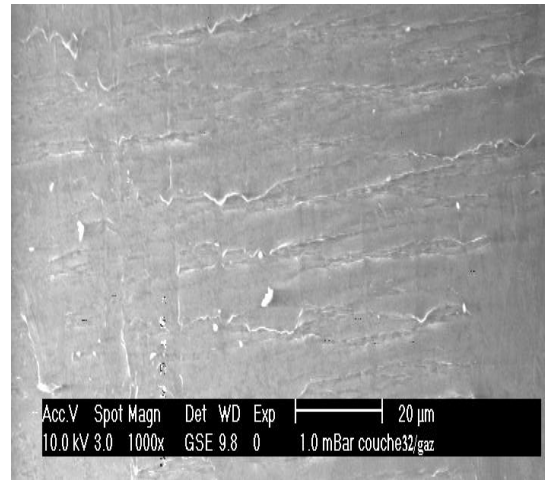
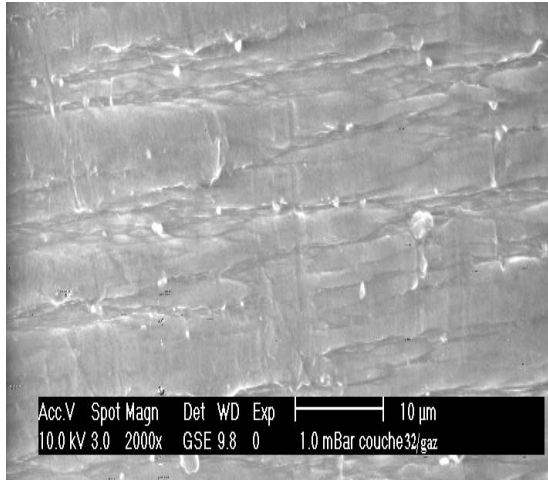


Annexe C/2: Cinq micrographies du tube A (couche 29) avec les différents agrandissements.

Tube B



Annexe C/3: Trois micrographies du tube B (couche 9) avec différents agrandissements et la même pression de gaz.



Annexe C/4: Deux micrographies du tube B (couche 32) avec différents agrandissements et la même pression de gaz.

Références bibliographiques

- [1] **G. W.Ehrenstein, F. Montagne**, Matériaux polymères .Edition HERMES Science. Paris 2000.
- [2] **C. G'sell et J.M. Hiver**, Nouvelles méthodes d'essais mécaniques pour la détermination des lois de comportement des polymères. Ecole des Mines de Nancy, INPL Laboratoire de Physique des Matériaux (UMR CNRS 7556).
- [3] **F. Momprou**, du magazine La Recherche, p75. En collaboration avec **C. Godard**, responsable scientifique à l'Institut de Plasturgie d'Alençon novembre 2006. momprou.free.fr/wiki/index.php?title=Les_matières_plastiques.
- [4] **J.M. Haudin**, Caractérisation de la cristallinité des polymères, in M. Rinaudo (ed.), Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires, Vol. 8, Structure des polymères et méthodes d'études, Groupe Français d'Etudes et d'Applications des Polymères, Strasbourg (1990) 387-432.
- [5] **J. Amiel**, Cours de chimie, université de Paris, Dunod 1969.
- [6] **C.Oudet**, Polymères structure et propriétés- Introduction, Masson, Paris1994.
- [7] **F. Bustos**, cristallisation sous cisaillement du polyéthylène. Effet de l'architecture moléculaire, thèse de doctorat, lyon. Université Claude Bernard1, 2004.
- [8] **P. Avenas**, le rôle de la cristallisation dans la mise en forme des polymères. Journal de physique, Colloque C2, supplément au no 6, Tome 39, Juin 1978, page C2-37.
- [9] **J. L. Halary, F. Lauprêtre**, De la macromolécule au matériau polymère, édition Belin 2006.

- [10] **J. Lemaitre, J.L. Chaboche**, Mécanique des matériaux solides, édition Dunod Boras Paris 1988.
- [11] **H. Boureghda** Etude de l'influence de la mise en forme sur la cristallisation et les propriétés physiques des polymères. Mémoire de magistère, Batna 2006.
- [12] **M. Zinet**. Modélisation numérique de la cristallisation induite par l'écoulement d'un polymère thermoplastique (Doct. 3ème année). cethyl.insa-lyon.fr/uploads/Docs.../PhDay_Matthieu%20Zinet.pdf.
- [13] **N. Devaux**, influence d'un cisaillement sur les premiers stades de la cristallisation du polypropylène. Thèse de doctorat. 2003.
- [14] **N. Billon**. Comportement mécanique des polymères CHAPITRE XVII. mms2.ensmp.fr/mat_paris/deformation/.../Ch_17_Cpt_Polymeres.pdf.
- [15] **ERMAFA. Hörmann Gruppe** 1991. www.ersoma.de.
- [16] **J. Soucy**. Potentiel d'utilisation des fibres de papier dans la conception de composites bois polymères par une technologie d'extrusion. Thèse de la maîtrise en ingénierie. Janvier 2007.
- [17] **M. Le Baillif et K. Oksman**, 2007. Extrusion and mechanical properties of highly filled cellulose fibre. linkinghub.elsevier.com/.../S1359835X07000486.
- [18] **A. Balarit**, Extrusion, plastiques et composites volume AM3, 1996. Technique de l'ingénieur.
- [19] **N. Kiass**. Etude et analyse de l'effet des contraintes résiduelles, sur le comportement mécanique des tubes en polyéthylène de haute densité sous un chargement de traction monotone. Mémoire de magistère, Annaba 2001.
- [20] **J. Bost**, Matières plastiques II, Technologie-Plasturgie, Lavoisier 1982.

[21] **AG Mac compagnie** Corsico (Milan). Italien technologie plast.The journal of Italian engineering machinery and technical products. 1992. www.plastiblow.com/.

[22] **H. Ben Romdhane**. Faculté des Sciences de Tunis. Département de Chimie. Cours pour les étudiants de première année de master de chimie. Chapitre II et III. www.orgapolym.com/pdf/polym/chap_1.pdf.

[23] **H. Ben Romdhane**. Journées sur les polymères et leurs applications. Utilisation des films en polymères dans l'emballage.11-13 Juin 2002. www.orgapolym.com/pdf/conf_embal.pdf.

[24] **J. M. H. Ramirez**. Les mécanismes de fatigue dans les fibres thermoplastiques. Thèse de doctorat .Ecole des mines de paris.2004.

[25] **C. Thomas, et al**. Influence du taux de cristallinité sur les nanomécanismes de plasticité dans les polymères semi cristallins. Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide (L.S.P.E.S), UMR 8008, Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq.

[26] **Dossier Enseignant**. Voyage en industrie, cap sciences 2006. www.cap-sciences.net/upload/transformation_des_plastiques.pdf.

[27] **S. Rehab**. Les effets agressifs d'environnements chimiques sur le comportement mécanique de la tuyauterie en polyéthylène. Mémoire de magistère, Annaba 2008.

[28] **J. E. Mark**, Polymer data handbook, Oxford University Press, 1999.

[29] **J. Verstraete**. Approche multi technique et multi échelle d'étude des propriétés structurales des matériaux hétérogènes : application à un granulat siliceux naturel. Thèse de doctorat. juin 2005.

[30] **R. Arieby**. Caractérisation mécanique et modélisation thermodynamique du comportement anisotrope du polyéthylène à haute densité. Thèse de doctorat université de Nancy.2007.

[31] **M. Zinet.** Modélisation de la cristallinité des polymères dans les procédés de plasturgie. Quantification des effets thermique et rhéologique. Thèse de doctorat. L'institut national des sciences appliquées de Lyon. 2010.

[32] **Tubogaz Annaba.** Système management qualité. Fiche paramètre de fabrication. 2006. <http://www.tubogaz.com>.

[33] **R. Mendoza.** Morphologie induite dans les pièces en polyoléfinés moulées par injection. Thèse de doctorat. Ecole national supérieure d'arts et métiers; centre de Paris.2005/2006.

[34] **C. Le Clerc.** Mécanismes microstructuraux impliqués dans la fatigue des fibres thermoplastiques. Thèse de doctorat. L'Ecole des Mines de Paris.2006.

[35] **L. Douminge.** Étude du comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation ultraviolette ou sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence. Thèse de doctorat. Université de la Rochelle. Mai 2010.

[36] **J.M. Tarascon.** Matériaux organiques/polymères dans le contexte des accumulateurs à ions Li pour un développement durable. Laboratoire de réactivité et de chimie des solides. Collège de France. Février 2011.

[37] **M. Mosto, M. Bousmina.** Les polymères dans l'emballage. Université LAVAL. Décembre 2002.

[38] **A. P. Bach.** Interaction vin /emballage /environnement. Thèse de doctorat. Montpellier. Février 2009.

[39] **Perkin Elmer.** Calorimétrie Différentielle à Balayage. lamsi.etsmtl.ca/dsc.pdf.

[40] **V. Chaffraix.** Etude de l'extrusion du polyéthylène téréphtalate et de ses mélanges non-comptabilisés avec le polyéthylène haute densité application au recyclage. Thèse de doctorat. École des mines de paris (Collège doctoral). 16 décembre 2002.

[41] **J.J. Cheng**, Mechanical and Chemical Properties of High Density Polyethylene: Effects of Microstructure on Creep Characteristics, These PhD, Université Waterloo, Ontario, Canada.

[42] **J.F. Agassant**, **Beverages**. Référence A3655. Publié le 10 février 1993. Techniques de l'ingénieur.

[43] **S. Puissant**. Lignes d'extrusion de tubes - Étapes de fabrication. Référence AM3642. date publication 10 avril 2009. Techniques de l'ingénieur.

[44] **S. Humbert**. Influence de la topologie moléculaire et de la microstructure sur les propriétés mécaniques des Polyéthylènes. Thèse de doctorat. L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. 2009.

[45] **A. Carin**. Etude expérimentale et modélisation thermomécanique de l'étape de calibration dans le procédé d'extrusion de tubes en polyamide 12. Thèse de doctorat. Ecole des Mines de Paris, Spécialité sciences et génie des Matériaux. 2005.

[46] **P.M. Namin**. Perméation des gaz dans les polymères semi cristallins par modélisation moléculaire. Thèse de doctorat. Université Paris-Sud 11 U.F.R. Scientifique d'Orsay. Février 2011.