

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique

Université Badji Mokhtar - Annaba

Badji Mokhtar - Annaba University



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة باجي مختار - عنابة

Faculté des Sciences de l'Ingénieur

Département de Génie Civil

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de
Magister

Option: Structures et Matériaux

Par

BENCEUR Raouf

*Prévision du comportement mécanique et de l'adhérence
du polyéthylène armé dans le domaine des pipelines.*

Rapporteur : Dr. BELOUETTAR Redjem M. de Conférence Université de Annaba

DEVANT LE JURY :

Président: Pr. REDJEL Bachir Professeur Université de Annaba

Examineurs: Dr. HADIDANE Yazid M. de Conférence Université de Annaba

Pr. BEN MALEK Med Larbi Professeur université 8 mai1945 Guelma

Résume:

Le présent travail s'inscrit dans le contexte de l'innovation des matériaux plus durables dans le génie civil et a pour objet l'intégration du nouveau système de canalisations pour le transport des hydrocarbure à base d'un nouveau matériau: **le polyéthylène armé**, qui est conçu de membranes en polyéthylène enrobant un ferrailage qui constitue la structure résistante, capable de supporter toutes les contraintes de traction résultant de la pression du gaz qui peut aller jusqu'à 120 bar. Durant toute la durée de son utilisation, le gazoduc est confronté à l'effet de cette pression et sa durée de vie dépend fortement de sa capacité de résistance et la stabilité de la structure a travers des conditions très agressives.

Mots clés : polyéthylène armé, résistance, performance, adhérence mécanique.

Abstract:

This work is in the context of innovation of more sustainable materials in civil engineering and aims to integrate the new system of pipes for transporting oil and gas based on a new material: **reinforced polyethylene** which is designed polyethylene membrane coating a reinforcement structure which is resistant, withstanding all the tensile stresses resulting from the gas pressure of up to 120 bar. Throughout the duration of its use, the pipeline is confronted with the effect of this pressure and its lifetime depends strongly on its resilience and stability of the structure through very aggressive conditions.

Keywords: reinforced polyethylene, resistance, performance, mechanical grip.

تلخيص

هذا العمل هو في سياق ابتكار مواد أكثر استدامة في الهندسة المدنية ، وتهدف إلى ابتكار نظام جديد للأنابيب لنقل النفط والغاز بواسطة مادة م الجديدة : **البولييثيلين المسلح** الذي يهدف الي غمس حديد التسليح في البولييثيلي لإنشاء الهيكل المقاوم ، مقاومة كل الضغوط الشد الناتجة عن ضغط الغاز التي تصل إلى 120 بار طوال فترة استخدامه، ويواجه خط الأنابيب مع تأثير هذه الضغوط وديمومته تعتمد بقوة على مرونتها والاستقرار في هيكل ظروف عدوانية جدا .

كلمات : البولييثيلين المسلح، المقاومة، الأداء ، قبضة الميكانيكية.

Sommaire :

pitre.1:problématique.....	1
1.1 Introduction.....	1
1.2 L'industrie du transport des hydrocarbures et la présence des défauts	4
1.2.2. Éclatement de gazoducs	6
1.2.2.1 décompressions du gaz	7
1.2.2.2 déformations du tube.....	8
1.2.2.3 comportements en pointe de fissure.....	8
1.2.3 Fabrication de tubes soudés longitudinalement.....	8
1.2.4 Effet de la pré-déformation.....	11
1.3 -systèmes thermoplastiques renforcés (RTP) pour transport de gaz par canalisation.....	13
1.3.1 Introduction sur le système RTP.....	13
1.3.2. Systèmes de (RTP) pour les applications à haute pression.....	14
1.3.3. La calcification des systèmes RTP pour le transport de gaz	16
1.3.3. 1. Matériaux des pipelines.....	16
1.3.3.2. Techniques de jointée les (RTP).....	19
1.3.4. Analyse de sûreté et de risque.....	20
1.3.5. Évaluation des coûts.....	21
1.4 Objectif de l'étude.....	22
Chapitre 2 : Conception et choix de matériau pour un nouveau pipeline	25
2.1. Introduction.....	26
2.2. La conception du pipeline a base de polyéthylène armé	27
2.3 Hypothèse	28
2.4. Evaluation de choix du composite (polyéthylène Armé)	29

2.4.1 Exigences de Résistance et performance du composite	29
2.4.1.1 Résistance d'un tube en polyéthylène armé	29
2.4.1.2. Critère de performance des matériaux	31
2.4.2. Critère économique.....	36

Chapitre 3 : étude bibliographique sur les polymères et caractéristique du polyéthylène.39

3.1. Généralité sur les polymères.....	40
3.1.1 .Introduction.....	40
3.1.2. Historiques.....	40
3.1.3.Les origines	42
3.1.3.1 Origine animale	42
3.1.3.2 Origine végétale	42
3.1.3.3. Origine naturelle	42
3.1.4. Le pétrole et les hydrocarbures	42
3.1.4.1 Le raffinage ou la distillation du pétrole.....	43
3.1.4.2 Le traitement des naphtas et la formation des monomères	44
3.1.5. La nature chimique et la structure atomique des monomères	46
3.1.5.1 La liaison covalente	46
3.1.5.2 La formation des polymères.....	47
3.1.5.2.1. La polymérisation par étapes ou polycondensation	48
3.1.5.2.2. La polymérisation en chaîne ou polyaddition.....	48
3.1.6 Différents types de matières plastiques.....	48
3.1.6. 1. Les thermoplastiques	48
3.1.6 .2. Les thermodurcissables	51
3.1.6 3. Les élastomères.....	52
3.1.7. Notion de base sur la mécanique et thermomécanique des polymères	53
3.1.7.1 Comportement contrainte-déformation	53

3.1.7.2. Facteurs influencent sur les propriétés mécaniques des polymères..	55
3.2.1 Propriétés générales du polyéthylène.....	55
3.2.1.1 Synthèse et mise en forme du polyéthylène.....	56
3.2.1.2 Description multi -échelle du matériau	58
3.2.1.2.1 Structure macromoléculaire	58
3.2.1.2.2 Phase amorphe et phase cristalline.....	60
3.2.1.2.3 Morphologie semi –cristalline.....	62
3.2.1.3.2 Processus de relaxation	65
3.2.2 Comportement mécanique des polymères semi-cristallins.....	66
3.2.2.1 Micromécanismes de déformation.....	67
3.2.2.1.1 Déformation de la phase amorphe.....	67
3.2.2.1.2 Déformation de la phase cristalline.....	67
3.2.2.1.3 Fragmentation des lamelles cristallines.....	69
3.2.2.1.4 Déformation des sphérolites.....	70
3.2.2.2 Comportement plastique macroscopique.....	72
3.2.2.2.1 Essais de traction.....	72
3.2.2.2.2 Essais de fluage	73
3.2.2.3. Rupture.....	75
3.2.2.3.1 Amorçage des défauts	75
3.2.2.3.2 Craquelures	75
3.2.2.3.3. Rupture.....	76
3.2.2.3.4. Transitions entre modes de rupture.....	77
Chapitre 4. Adhésion entre un polymère et un substrat métallique	78
4.1. Introduction	79
4.2. Effets des traitements de surface	81
4 .3. Greffages de fonctions polaires sur une chaîne polymère.....	82
Conclusion et perspectif	84

Introduction:

L'emploi des matériaux polymères et des composites pour réaliser des conceptions dans plusieurs domaines (mécaniques, génie civil, hydrocarbures, aéronautiques, électroniques....) est aujourd'hui largement répandu. La diversité des techniques de transformation leur font pénétrer aux marchés traditionnellement réservés aux matériaux métalliques, pour but d'améliorer d'une part ou d'autre plusieurs caractéristiques ou elle remplit sont fonctionnement, la grande variété des matériaux polymères exagère une complication dans le choix des matériaux c'est l'art de l'importe qu'elle conception.

Ce présent travail fait l'objet de l'innovation des matériaux composite, ou ont présentent un nouveau composite {*polyéthylène armé*} qu'apparaisse fiable et efficace dans le domaine de transport du gaz naturel par canalisations, pour viser ce domaine il faut souligner certaines thermes de dégradation ou d'indurabilité pour avoir clôturé notre problématique, afin de proposer une solution il nous apparait important de mentionner certains points et respecter quelque exigences :

- des exigences dues aux fonctions du produit et à son environnement courant.
- des exigences dues à des conditions extrêmes d'utilisation, à des usages détournés ou à des environnements insoupçonnés.
- de la technologie et des moyens techniques à mettre en œuvre pour sa réalisation.

Pour résumer cette situation, n'en peut pas dire que l'idée est de remplacer les matériaux métallique mais c'est l'assemblage ou une valorisation des matériaux fondamentale et des techniques anciennes pour atteindre des performances plus élevées, et avoir un matériau plus noble, notre matériau semble d'avoir l'aspect de résistance du ferrailles et l'étanchéité du polyéthylène, pour les caractéristiques thermique et acoustiques garantissent un confort optimal.

L'utilisation dans notre travail un PEHD (polyéthylène à haute densité c'est ainsi comme tous les polymères semi-cristallins ont pour la plupart une ténacité élevée qui répond aux exigences de produits devant résister à des conditions d'utilisation sévères (impact, fluage, fatigue). Le polyéthylène à haute densité (PEHD en bref) reçoit une double attention depuis de nombreuses années. En effet, il est considéré comme un matériau "modèle" pour l'étude scientifique du comportement mécanique de cette classe de polymère. De plus, c'est un polymère "innovant" car ses formulations sont sans cesse améliorées pour aboutir à des grades performants, pouvant même concurrencer certains matériaux traditionnels dans des applications de pointe. La société BRITISH GAZ a ainsi utilisé le PEHD dès 1969 pour la production de tuyaux pressurisés d'eau ou de gaz comme alternative à l'acier ou à la fonte car en plus de ses propriétés mécaniques, ce polymère possède une bonne résistance à la corrosion. L'efficacité de ce matériau pour la fabrication de ces tuyaux a été prouvée durant ces trente dernières années, si bien qu'à l'heure actuelle, de nombreux groupes pétroliers ont développé cette activité.

Pour cette application, la résistance à la fissuration fait partie des critères mécaniques de sélection d'un matériau mais pour notre cas la déformation du polymère est limitée par la déformation élastique ou plastique du métal logiquement on n'aura jamais des déformations plastiques du polymère.

Pour répondre à ces buts, l'étude s'articule autour de cinq grandes parties. Tout d'abord, le chapitre 1 constitue un résumé des éléments bibliographiques qui clôtureront la problématique de cette étude. Le chapitre 2, quant à lui, expose une conception d'un nouveau pipeline à base de polyéthylène armé et les justifications de ce choix. Le chapitre 3 contient des généralités sur les polymères et présente les propriétés chimiques et physiques du polyéthylène. Le chapitre 4 traite ensuite l'adhésion entre un polymère et un substrat métallique. Le chapitre 5 présente une étude expérimentale qui vise à estimer le comportement mécanique du polyéthylène armé et le degré d'adhérence entre la matrice et l'armature.

Chapitre 1: Problématique

Chapitre 1: Problématique:

1.1 Introduction:

Le transport du gaz ou de pétrole dans des conditions économiques nécessite l'utilisation de pressions de transport élevées, et donc l'utilisation d'aciers à haute limite d'élasticité. De plus, la sécurité des installations demande une bonne ténacité pour éviter la ruine de la structure par propagation rapide de fissures.

SONATRACH, comme toute autre entreprise, cherche donc à développer tous ses secteurs d'activités sans exception. Le transport par canalisation y occupe une place prépondérante, d'où la création d'une branche d'activité appelée Transport par Canalisation (TRC).

L'une des tâches de cette structure est de gérer l'acheminement des hydrocarbures à travers son réseau de transport par pipes depuis leur production jusqu'à leur livraison aux Raffineries ou aux points d'exportation. Ses principales missions consistent à:

- * Fixer les quantités de production destinées à chaque point du réseau de transport
- * Entretien tous les composants du réseau (canalisations, bacs de stockage, pompes...)

Cependant, divers problèmes viennent perturber ces tâches quotidiennes, ayant une incidence négative sur le fonctionnement du réseau et sur le plan de distribution.

Les causes majeures sont liées soit à des problèmes techniques survenant à divers points du réseau, soit notamment à l'événement de consignation.

⇒ **Consignation:**

C'est la période pendant laquelle le port est totalement fermé. La consignation intervient suite à des événements dont les plus importants sont les intempéries et le ressac, qui ont pour conséquence un problème technique.

⇒ **Problèmes techniques:**

Les problèmes techniques sont très divers. Ils peuvent se produire en tous points du réseau. On peut citer : les pannes des postes de chargement aux ports, les pannes d'une station de pompage, les éclatements ou fissures de canalisation.

Pour notre cas on s'intéresse aux problèmes techniques de l'éclatement et fissuration des canalisations ou d'une autre façon toutes les dégradations possibles dans les pipelines. Donc la probabilité du danger, est en fonction de plusieurs paramètres :

- La présence des défauts dans les pipes (défauts d'industrie).
- Des conditions des sols et conditions atmosphériques (degré d'agressivité).
- De la profondeur de mise en fouille.
- De l'altitude de canalisation.
- Le phénomène de corrosion qui n'est autre que le retour à l'état stable (minéral) du métal constituant la canalisation dès l'interruption ou la suppression d'un des quatre facteurs rentrant dans le processus de protection cathodique, l'anode, la cathode, la connexion et l'électrolyte.

- la nature du fluide transporté
- de la densité de population (niveau d'activité).
- La phase Design et l'estimation du facteur de sécurité E de la conduite et du système.
- De l'âge du système (ouvrage de transport).
- Les systèmes de protection du pompage et des coups de bélier.
- Les mouvements du sol.
- Les essais hydrostatiques.
- Les fausses manœuvres causées par les opérateurs ou les partenaires du secteur.

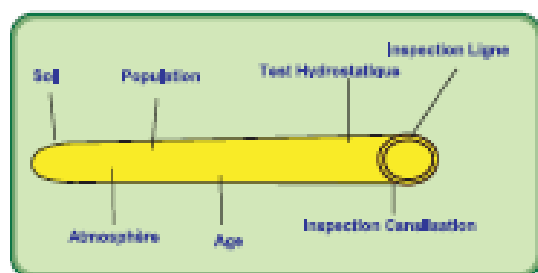


Figure 1. 1. Les risques sur pipeline

1.2 L'industrie du Transport des hydrocarbures et la présence des défauts :

Nous présentons dans une première partie de ce chapitre un introductif sur les méthodes traditionnellement utilisées pour l'évaluation de la nocivité des défauts dans l'industrie du transport des hydrocarbures. Toutefois, ces méthodes ne s'appliquent pas avec une précision suffisante aux aciers pour gazoducs à haute limite d'élasticité comme exemple l'acier X100. Dans un second temps, la fabrication des tubes soudés longitudinalement est présente. La mise en forme de tube à partir des tôles provoque une pré-déformation de quelques pour cent. L'effet de cette pré-déformation sur les propriétés mécaniques de déformation et de rupture des Aciers est ensuite abordé.

Mis en forme : Français (France)

Mis en forme : Français (France)

1.2.1 Contexte industriel

Les sites de production de gaz sont souvent très éloignés des centres de consommation. Le gaz est alors acheminé à l'aide de canalisations sur des distances de plusieurs milliers de kilomètres. Pour Augmenter la rentabilité d'un gazoduc, il est intéressant d'utiliser des structures de diamètre plus grand et de transporter le gaz sous une pression élevée. L'évolution des conditions de transport des gazoducs depuis 90 ans est présentée dans le tableau I.1. Nous voyons que, de 1910 à 2000, le diamètre des plus gros gazoducs ou pipelines utilisés a été multiplié par 4 et la pression de transport par 60.

Tableau 1.1: Evolution des conditions de transport des gazoducs [Hulka, 1997] [1]

Année	Pression (bar)	Diamètre (mm)	Capacité annuelle ($10^6(N)m^3$)	Perte de charge après 6000m (%)
1910	2	400	80	49
1930	20	500	650	31
1965	66	900	830	14
1980	80	1420	2600	11
2000	120	1620	52000	8

Ces augmentations de performance ont été possibles grâce à l'amélioration des caractéristiques mécaniques des aciers utilisés pour la fabrication des tubes. En effet, la contrainte maximale circonférentielle d'un tube mince soumis à une pression interne est donnée par la relation suivante:

$$\sigma_H = \frac{PD}{2e}$$

Où D est le diamètre, e l'épaisseur et P la pression de service du tube. Pour éviter une augmentation trop importante de l'épaisseur des tubes rendant les coûts de production et d'investissement rédhibitoires, il faut développer des aciers possédant une limite d'élasticité de plus en plus élevée. Le développement des pipelines en acier dans le temps est ainsi donnée par la figure I.1. Les aciers sont classés d'après l'American Petroleum Institute (API). Le tableau I.2 rassemble les propriétés mécaniques minimales requises pour les pipelines en acier. Les recherches sur la mise au point des aciers à très haute résistance sont essentielles. Pour l'acier X100, elles ont commencé dès 1978 et se poursuivent toujours.

Un gazoduc est une structure dont l'intégrité doit être garantie. En particulier, pour éviter tout amorçage de rupture, le dimensionnement de la structure est effectué pour travailler dans le domaine élastique avec un coefficient de sécurité adéquat, ce qui autorise une taille critique de défaut. De plus, la température de transition ductile-fragile de l'acier est choisie de façon à empêcher une rupture fragile du tube. Cependant, la probabilité d'amorçage n'est jamais nulle.

Des statistiques établies par l'European Gas Pipeline Incident Group [EGIG, 2002] [2] recense, en effet, 1060 cas de rupture en service entre 1970 et 2001. 50% de ces ruptures sont causées par des "agressions extérieures". Les autres causes d'incidents notables sont: la présence de défauts dans le matériaux (17%), la corrosion (15%), ou encore les mouvements de sol (7%). Pour atteindre un niveau de sécurité plus grand, il est nécessaire de comprendre sous quelles conditions une fissure amorce dans un pipeline peut s'arrêter rapidement. Pour cela, les spécifications requises pour les aciers de gazoducs prévoient un niveau de résilience suffisant dans les conditions de service.

Tableau 1.2 : Caractéristiques mécaniques requises des pipelines en acier de grade API.

Acier	Yield strength		Tensile strength (MPa)	Elongation (%)
	(ksi)	(MPa)		
API-X65	65	448	530	24
API-X70	70	483	566	23
API-X80	80	551	620	22
API-X100	100	690	770	25

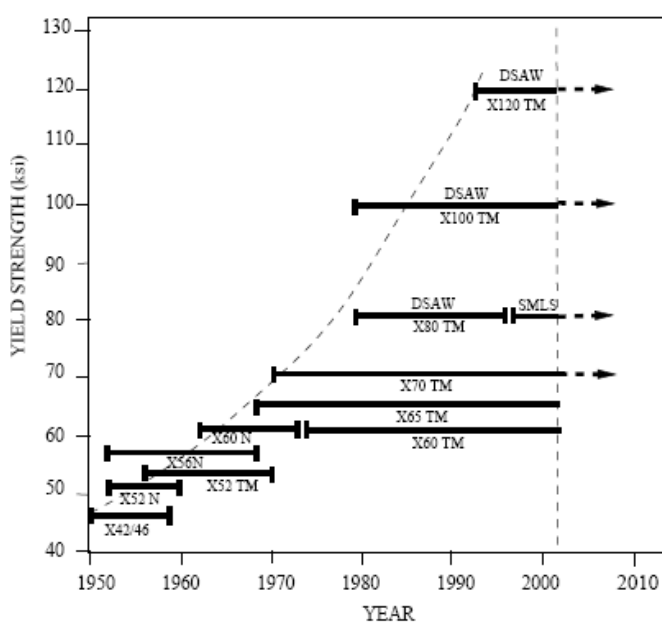


Figure 1.2 : Développement des gazoducs en acier a haute résistance dans le temps [Gray, 2002] [3]

1.2.2. Eclatement de gazoducs

Cette section et la section I.3 font des emprunts à la thèse de Rivalin [Rivalin, 1998] [4] . L'éclatement d'un gazoduc, dû à la propagation d'une fissure longitudinale, est présentée sur la photographie I.2. I s'agit d'un problème complexe dans lequel intervient un couplage entre plusieurs disciplines : l'hydrodynamique (décompression de gaz), la

déformation des coques (parois du gazoduc) et la mécanique de la rupture (comportement du matériau en pointe de fissure).



Figure 1.3 : Eclatement d'un pipeline [Mannucci and Demofonti, 2001] [5]

1.2.2.1 Décompression du gaz

Le gaz s'échappe par l'ouverture créée dans la paroi du tube par la fissure. Une onde de décompression commence alors à se propager dans le tube à une vitesse de l'ordre de 300 à 400m/s. Le rapport entre la vitesse de l'onde de décompression et celle de la fissure joue un rôle majeur sur la dynamique de propagation. En effet, si la fissure se propage plus vite que l'onde de décompression, la pointe de fissure est toujours chargée par la pression initiale P_0 . Si, au contraire, la vitesse de fissuration est inférieure, la fissure est progressivement de moins en moins chargée, et s'arrête naturellement. La décompression du fluide est étudiée expérimentalement à l'aide d'expériences d'expansion des tubes à choc. Le tube est bouché par un disque de rupture et instrumentée par des capteurs de pression dynamiques le long du tube. Dans un modèle à une dimension et pour un gaz pur monophasé, la pression agissant en pointe de fissure est donnée par:

$$\begin{cases} v_f > v_d & P = P_0 \\ v_f < v_d & P = P_0 \left(\frac{2}{\gamma+1} + \frac{\gamma-1}{\gamma+1} \cdot \frac{v_f}{v_d} \right)^{\frac{2\gamma}{\gamma-1}} \end{cases}$$

P_0 , P pression initiale et de fuite dans la conduite,
 v_d , v_f vitesses respectives de l'onde de décompression et de la fissure,
 γ rapport des chaleurs spécifiques iso-pression et isochores du gaz

($\gamma = 1:32$ pour le gaz naturel).

L'équation 1.2 est donnée pour un gaz monophasé, ce qui est une simplification de la réalité. Le cas d'une détente d'un liquide ou d'un mélange biphasé liquide+vapeur a également été étudié. Le cas le plus défavorable est celui d'un gaz transporté à l'état biphasé [Maxey, 1981] [6].

1.2.2.2 Déformation du tube

Sous l'effet de la pression du gaz sur les parois du tube ouvert, celui-ci se déforme. La section du tube passe d'une géométrie en "O" à une forme en "U" et puis reste inchangée. Cette ouverture du tube n'est pas à négliger car elle participe au chargement de la pointe de fissure. Ce phénomène explique les différences entre les essais réalisés avec des tubes à l'air libre et des tubes enterrés. Ce dernier cas limite la déformation de la coque, et favorise ainsi l'arrêt de la fissure.

1.2.2.3 Comportement en pointe de fissure

Le comportement de la fissure en cours de propagation de l'acier X100, sous un chargement donnée, et plus particulièrement dans le domaine ductile. Ce mode de rupture est le plus important pour la tenue en service d'un pipeline.

1.2.3 Fabrication de tubes soudés longitudinalement

Les tubes de grand diamètre soudés longitudinalement sont essentiellement utilisés pour le transport du pétrole et du gaz. Ils sont fabriqués par des tuberies comme Europipe par le procédé "UOE" (Fig. I.4). La fabrication de ces tubes comporte trois étapes: formage, soudage et expansion et calibrage. De plus, la première étape est divisée en trois sous étapes: croquage, formage en U et formage en O.

Formage: Le formage des gros tubes soudés longitudinalement s'effectue à partir de tôles dont la largeur est voisine du périmètre du tube fabriqué et l'épaisseur égale à celle du tube. La mise en forme de la tôle est réalisée de façon unitaire par croquage des rives (C-forming en anglais, Fig. I.4) et formage à la presse (Fig. I.5a,b). Plus précisément, la tôle est cisailée à largeur et chanfreinée. Les rives sont croquées au rayon du tube, soit à la presse, soit par des galets. La tôle est ensuite formée en "U" et "O" par des presses extrêmement puissantes (2000 à 20000 tonnes).

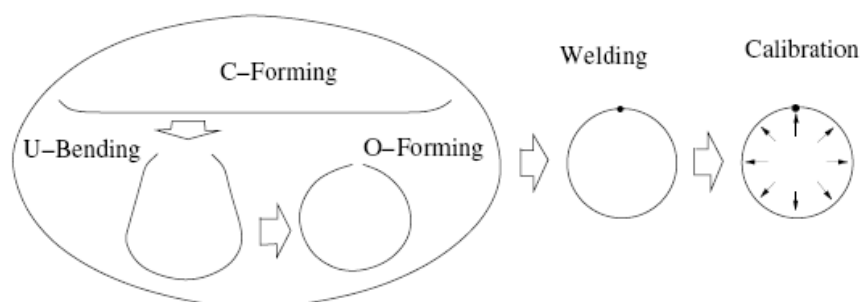


Figure 1.4: Les étapes de fabrication de tubes soudés en long [Palumbo and Tricarico, 2005] [7]

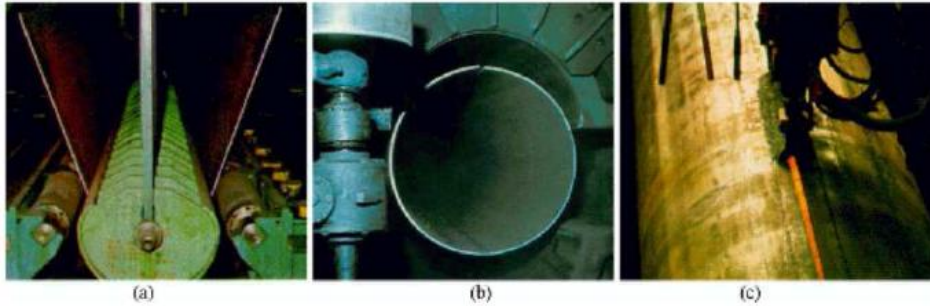


Figure 1.5 : Formage en U (a), formage en O (b) et soudage (c) de la fabrication des tubes soudés en long

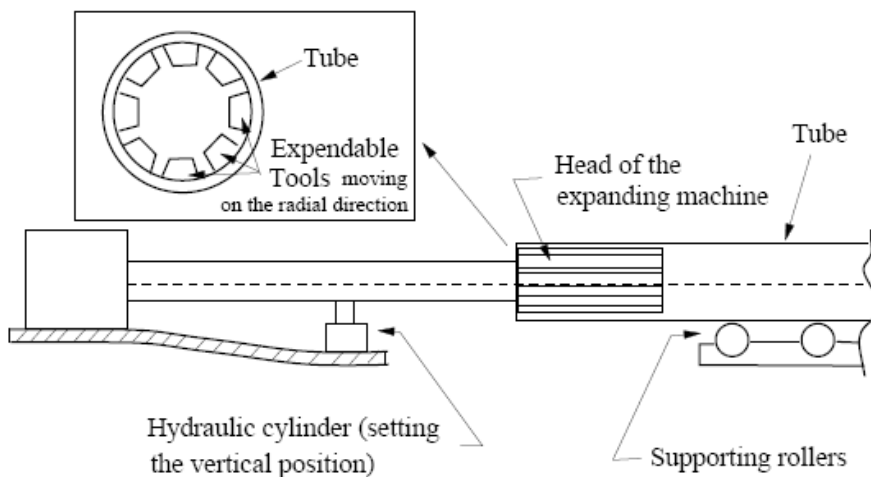


Figure 1.6 : Machine d'expansion [Palumbo and Tricarico, 2005] [7]

Pour obtenir des produits de haute qualité, il est nécessaire de comprendre parfaitement chaque étape de la mise en forme. L'effet de chaque opération de formage: croquage, U-formage et O-formage a été étudiée par Buffo et al [Buffo et al. 2001] en utilisant la méthode des éléments finis. Ils ont montré qu'elles sont directement liées l'une à l'autre et influencent la forme finale ainsi que les caractéristiques mécaniques du tube.

Soudage: Le soudage est effectué intérieurement et extérieurement à l'aide de têtes soudeuses automatiques en utilisant la technique de soudage à l'arc sous flux (Fig. I.5c). Le cordon intérieur est en général réalisé le premier.

Calibrage: Dans le but d'obtenir des tubes de section parfaitement circulaire, ceux-ci sont soumis à une expansion mécanique qui leur fait subir une augmentation de diamètre de 1 à 1.5% [GDF, 1985] [8]. Cette troisième étape permet également de corriger l'inflexion longitudinale due au soudage.

Le principe du calibrage est très simple: la machine d'expansion est équipée d'un expasseur mécanique dont la forme extérieure est circulaire. Il peut se déplacer radialement, donc tirer le tube suivant la direction circonférentielle et la section du tube devient circulaire (voir figure I.6). La tête de la machine d'expansion est assemblée à une longue poutre qui peut se déplacer suivant la direction longitudinale. Un vérin hydraulique est utilisé pour maintenir la parfaite rectitude du tube.

Comme le tube est très long (12 à 14m), deux machines d'expansion symétriques sont utilisées pour le calibrage. Chaque machine agit sur une moitié du tube. De plus, comme l'expasseur est d'environ 800mm de long, la phase de calibrage est divisée en plusieurs étapes successives. Les travaux de Palumbo et al [Palumbo and Tricarico, 2005] [7] sur la modélisation 3D par éléments finis ont montré un rôle important du calibrage sur la forme finale et l'inflexion longitudinale du tube.

La mise en forme du tube est complexe. Les paramètres de fabrication influencent considérablement sur les caractéristiques du produit final. Il est ainsi intéressant de comparer les caractéristiques mécaniques de la tôle servant à fabriquer un tube et celles du tube fini.

1.2.4 Effet de la pré-déformation

Une pré-déformation a des effets sur les propriétés de traction et sur la ténacité du matériaux.

Propriétés de traction: L'effet immédiat d'une pré-déformation est d'augmenter la limite d'élasticité par écrouissage. L'effet sur les autres propriétés de traction est moins évident. D'après Reed et Knott [Reed and Knott, 1996] [9], pour l'acier A533B seule la limite d'élasticité varie, sauf à -196°C où la résistance à la traction R_m diminue après une pré-déformation. De même le coefficient de striction reste constant après pré-déformation, sauf à 196°C où il chute. Sur des aciers HSLA-80 et HSLA-100, Sivaprasad et al [Sivaprasad et al. 2000] [10] une pré-déformation n'a d'effet immédiat sur la limite d'élasticité, R_e , que si elle est supérieure à la longueur du palier (Fig. I.7).

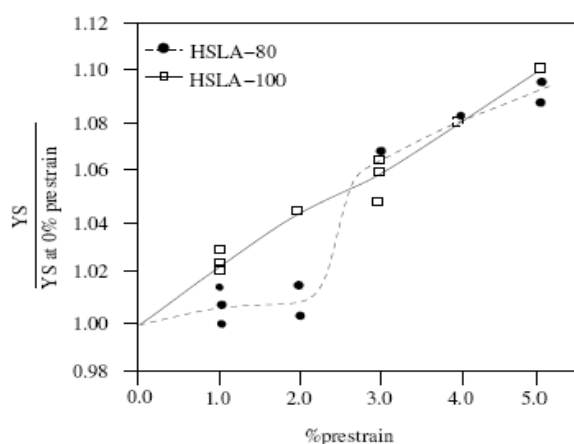


Figure 1.7 : Effet de la pré-déformation sur la limite d'élasticité [Sivaprasad et al 2000] [10]

Rupture ductile. Enami [Enami, 2005] [11] a étudié l'effet de la pré-traction et pré-compression sur l'amorçage de la rupture ductile sur des aciers bainitique ($Re = 409\text{MPa}$) et ferrito-perlitique SM490B en utilisant des éprouvettes axisymétriques entaillées. Ces auteurs ont trouvé que la pré-déformation en traction fait diminuer la réduction diamétrale à rupture qui représente l'amorçage de la rupture ductile. L'effet de la pré-déformation sur la ténacité a été étudié par Amouzouvi et Bassim sur l'acier 4340 à l'état recuit [Amouzouvi and Bassim, 1983] [12]. Ces auteurs ont rapporté que la ténacité augmente après une pré-déformation allant jusqu'à 2%. Au delà de 2% de pré-déformation, la ténacité diminue et elle est inférieure à celle du matériau non déformé lorsque la pré-déformation atteint 10%. Sivaprasad et al [Sivaprasad et al. 2000] [13] ont remarqué sur des aciers HSLA-80 et HSLA-100 que la ténacité à l'amorçage de la rupture (J_i) augmente pour des pré-déformations inférieures à 2% et diminue pour des pré-déformations supérieures à 2% (voir figure I.8). A l'encontre de ces résultats, les études sur l'acier inoxydable 310 [Amouzouvi, 1986], les aciers pour pipelines X60, X65 [Hagiwara et al., 2001] [14], l'acier à bas carbone [Miyata et al., 1997] [15], l'acier de cuve 20MnMoNi55 [El-Fadaly et al., 1995] [15] et un alliage d'aluminium AI 7075-T7351 [Banks-Sills and Dunye, 1997] [16], ont montré que la ténacité diminue de façon continue avec la pré-déformation. Les observations des faciès de rupture des éprouvettes axisymétriques entaillées de Miyata et al [Miyata et al., 1997] [15] montrent que les cupules sont plus nombreuses et plus petites après pré-déformation en traction. Ceci pourrait indiquer que l'amorçage de la rupture ductile par décohésion est plus aisé après pré-déformation.

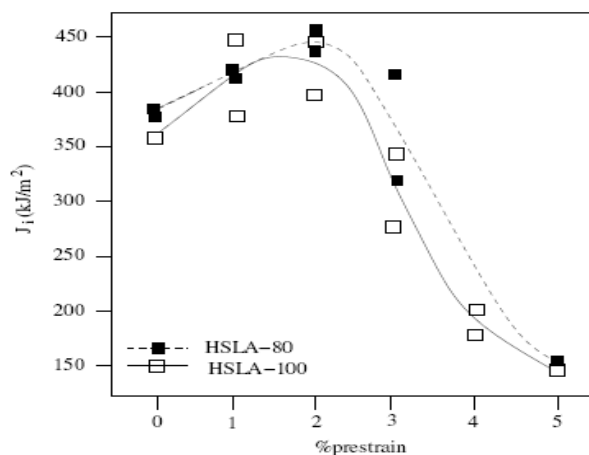


Figure 1.8 : Effet de la pré-déformation sur la ténacité à l'initiation de la rupture, J_i [Sivaprasad et al. 2000]

Dans la littérature, il apparaît ainsi que les connaissances existantes sur l'effet de la pré-déformation sont contradictoires et dépendent du matériau considéré. De plus, l'effet de la Pré-déformation sur les aciers pour pipelines qui ont souvent subi une pré-déformation suivant la direction circonférentielle lors de la mise en forme, n'est pas encore bien compris et n'est plus assuré pour un consommateur à cause de la difficulté de contrôle in-situ.

1.2 .Systèmes thermoplastiques renforcés (rtp) pour transport de gaz par canalisation

1.2.1 Introduction:

Actuellement pour des pressions jusqu'à 10 bar, les matériaux en plastique de canalisation (comme le PE) sont l'option préférée. Jusqu'ici un système en plastique approprié de canalisation pour des pressions jusqu'à 16 bar n'est pas disponible. En cette partie un système thermoplastique avec tissu-renforcé dans la canalisation (RTP) (des pipes et des joints) est décrit, qui est une option rentable pour l'usage dans des systèmes de distribution de gaz jusqu'à environ 20 bar. Le développement et la qualification d'un tel système étaient un effort commun de diverses compagnies européennes de gaz, universités et instituts d'essai, et un fabricant de canalisation et d'ajustage de précision. Jusqu'ici RTP a été employé principalement dans des applications de pétrole, de gaz et d'eau aux hautes pressions, où le matériel s'est avéré plus rentable que l'acier. La convenance du système de RTP a été évaluée en réalisant beaucoup d'essais mécaniques et physiques sur les composants et les joints de système. Beaucoup d'attention a été

donnée pour déterminer le comportement à long terme sous la pression interne. La résistance à un tiers de dommages a été également évaluée par des essais pratiques complets de mise en œuvre. Une particulière attention a été donnée pour développer une technique joignant relativement simple, basée sur la technique d'électrofusion dans les joints est bien-prouvée pour les canalisations conventionnelles de PE. Dans les essais à long terme on a montré que la force de ces joints surpasse la force des matériaux de canalisation. On montre également que ce nouveau système de canalisation remplit les conditions des caractéristiques récemment publiées pour de tels systèmes de canalisation pour le gaz (e.g. ISO and German (DVGW) specifications). Les résultats des divers essais physiques et mécaniques prouvent que ce système de RTP à une exécution remplir toutes conditions des caractéristiques internationales. La force (50-ans) à long terme de ce système excède 42 bar et dans tous les essais les joints sont plus forts que le matériel de canalisation. Le système de RTP est également résistant à tiers activités creusantes. Le système de RTP est une option rentable pour des situations où de longues longueurs des pipes peuvent être installées, comme de prétendues techniques de labourage. Dans ces situations les pipes peuvent être installées dans de longues longueurs (200 to 300 mètres)

Dans ce cas-ci seulement quelques joints doivent être faits, réduisant de ce fait des coûts de construction. Comparé aux systèmes en acier, des réductions des coûts considérables, de l'ordre de 25 %, peuvent être obtenues. Actuellement ces systèmes de RTP sont disponibles dans 4 " (100 millimètres) et 5 " (125 millimètres).

1.2.2. Systèmes de (rtp) pour les applications à haute pression

La pipe thermoplastique renforcée (RTP) est une alternative possible aux canalisations en acier pour les applications de haute pression [AMELN.WESSING.2005] [17]. Le matériel est relativement nouveau à l'industrie de gaz, mais a été examiné et approuvé en le Moyen-Orient et Europe pour le pétrole, le gaz, et les applications de l'eau à pressions s'approchant, ou même excédant 100 bar (l'estimation de pression dépend du fluide, de la température, du facteur de sécurité, et de la construction de pipe).

La pipe thermoplastique renforcée (RTP) est fabriquée en enveloppant un pipe en plastique étanche conventionnelle (par exemple, polyéthylène) avec les fibres de haute résistance. Une couverture externe est typiquement ajoutée pour protéger et fixer la couche de fibre. Une trois-couche typique RTP est montrée sur le schéma 1.



Courtesy of Soluforce

Figure .9 construction Typique de RTP

Le tube de couche intérieure est un polyéthylène en général à haute densité (PEHD), qui est employé couramment pour beaucoup d'applications comprenant la distribution du gaz naturel. D'autres matériaux de recouvrement comme; PEX, PVDF, etc. peuvent être aussi bien appliqués. Pour la couche de fibre, les fabricants ont employé l'aramide et le polyester. Les fibres d'Aramide sont exceptionnellement fortes (la même fibre utilisée dans gilets anti - balle), et ces fibres, une fois enroulées autour de la pipe de recouvrement de PEHD, peuvent augmenter la capacité de pression au-dessus de 100 bar (change avec le type ; la température, le facteur de sécurité, et la construction de pipe). Les fibres de polyester, ne sont pas aussi fortes que l'aramide, mais sont moins chères. Avec des fibres de polyester, des capacités de pression jusqu'à environ 25 bar peuvent être réalisées. La couverture externe est généralement une couche expulsée de PEHD. Cette couverture aide à bloquer la fibre posée et assure la protection additionnelle contre les conditions ambiantes (par exemple, protection UV au-dessus des applications au sol). La couverture externe ne fournit pas à la contribution significative à la capacité de pression de pipe; la pipe de recouvrement et la couche de fibre fournissent la majorité de la capacité de charge de pression.

Les propriétés principales qui font à RTP une option attrayante à l'acier relatif inclure :

- Estimation à haute pression (plus de 10 bar, qui est la limite supérieure pour l'usage du PE dans la distribution de gaz naturel)
- Excellente résistance à la corrosion (toute la construction de polymère)
- Installation peu coûteuse (tout comme le PE typique), commençant principalement par la possibilité de enrobe la pipe
- Une capacité très haute pression ; la matrice thermoplastique est très dure, alors que la veste de renforcement fournit bien plus de résistance aux chocs

RTP est un matériel relativement nouveau pour des applications de gaz naturel et il y a des limitations, qui incluent:

- La gamme étroite de la pipe classe actuellement disponible (4 à 6 po. de diamètre sont communs)
- Choix limité des installations et des connecteurs de service
- Formation spécialisée d'équipement et d'opérateur d'installation exigée pour l'installation (équipement et formation généralement fournis par des fabricants de RTP)

RTP est produit par de divers fabricants, y compris Pipelife, Coflexip, et Wellstream. Jusqu'ici, RTP a été employé principalement dans le pétrole, le gaz, et les applications de l'eau où le matériel s'est avéré plus rentable que l'acier. Parmi les fabricants, Pipelife a été particulièrement en activité en favorisant RTP, et la compagnie a installé plus de 200 kilomètres de RTP. RTP a été employé principalement dans le Moyen-Orient et en Europe. Dans ces endroits, le matériel a été généralement employé au-dessus des applications au sol pour le pétrole et le gaz recueillant des lignes. Des essais pratiques avec la distribution de gaz naturel ont été récemment lancés en Europe [K.GRASS.2004][18]. Pour se relier les longueurs de l'ordre (200 à 400 mètres) de pipes ; des coupleurs et des endfittings (fin de l'installation) sont employées. L'installation de réseau est basée sur la technologie d'electrofusion. Fondamentalement elles se composent d'une douille renforcée par fibres de verre particulièrement conçue, avec un fil de cuivre intégré de chauffage. Cette douille est soudée sur l'extérieur des pipes de RTP. En cas de coupleurs intégrés, les recouvrements (PE) sont d'abord soudés entre eux pour fournir un raccordement étanche. Après l'electrofusion de la douille sur les pipes de RTP est effectué. L'exécution à long terme de ces systèmes sifflants a été confirmée par la rupture interne de fluage par pression a été examiner à diverses pressions et températures. Une valeur à long terme de force à 50 ans excédant 110 bars à 65°C. C'été évaluée en utilisant les normes ISO. Des essais de pression internes de l'eau ont été aussi bien effectués sur des joints dans des systèmes RTP. En tout de ces essais la rupture s'est produit dans la pipe, prouvant dire que le joint est plus fort que la pipe. [WESSING.AL.2004][19]

I.2.3. La calification des systemes des systemes RTP pour le transport de gaz :

I.2.3.1 Matériaux des pipelines:

Le matériel de pipe classique RTP « est clairement surqualifié » pour l'usage dans des systèmes de transport et distribution de gaz. Ce matériel est très fort et peut être employé jusqu'à très aux hautes pressions, dans l'ordre 80– 120 bar, aux températures de fonctionnement pour des canalisations de gaz. Cependant, canalisation de RTP est base sur l'aramide également plutôt cher. Pour la distribution de gaz le matériel devrait seulement pouvoir résister à des pressions jusqu'à environ 25 bar . Puisque les coûts du

Mis en forme : Couleur de police : Noir

Mis en forme : Couleur de police : Noir

Mis en forme : Couleur de police : Noir

Mis en forme : Couleur de police : Noir, Français (France)

Mis en forme : Couleur de police : Noir, Français (France)

matériel de pipe RTP sont principalement déterminés par la matière de fibre employée, une réduction des coûts peut être réalisée en changeant le matériel de fibre, mais en répondant toujours aux exigences de pression. Car des fibres d'un polyester d'alternative pourraient être employées au lieu des fibres d'aramide. Les fibres de polyester sont beaucoup meilleur marché et peuvent avoir toujours comme conséquence un système de RTP remplissant les conditions d'un système de distribution de gaz. Malheureusement il est plus difficile produire ces systèmes polyester-basés de RTP et le rétrécissement se produit par des effets thermiques. Par conséquent cette option n'était pas encore élaborée.

Une autre alternative pour obtenir une réduction des coûts du matériel de canalisation est de diminuer la quantité de fibres d'aramide dans la couche de fibre. De cette façon a été choisie d'obtenir un matériel coût-efficace de pipe de RTP pour des systèmes de distribution de gaz. La quantité de fibres a été réduite à 40% de cela des pipes « classiques » de RTP. Ce matériel a été intensivement évalué ; au-dessous de quelques résultats de ces essais sera présenté (tableau. 3). Pour évaluer la force de 50 ans de ceci "light" RTP des spécifications technique est donner par ISO/TS 18226 (2005) [20]. Pour des essais de pression internes ont été effectués à un certain nombre de niveaux de pression jusqu'aux périodes jusqu'à pendant 6.000 heures. En utilisant l'analyse de régression décrite à ISO 9080 (2003) la valeur de 50 ans a été déterminée. La plupart des essais ont été réalisées à 65°C ainsi la force de 50 ans a été également déterminée à cette température. Ceci signifie que la force de 50 ans aux températures de fonctionnement des canalisations de distribution de gaz sera beaucoup plus haute. La valeur moyenne de la force de 50 ans à 65°C est 49.4 bar, tandis que la valeur du niveau de confiance de 95% de la force de 50 ans est 44.4 bar. Dans tous les cas la rupture est dans la pipe a cause de la tension sur les fibres d'aramide.

Ces résultats ont été également comparés aux résultats sur les pipes aramide-« classiques » RTP.

Tableau 1.3 les valeurs de 50 ans [TIDBALL.AL.2004][21]

<i>Material</i>	<i>average value (MPa)</i>	<i>lcl value (MPa)</i>
"classic"	112.8	101.9
"light"	49.4	44.4

Il peut voir que les valeurs de force de 50 ans des pipes « légères » dépassent 40% des valeurs des pipes « classiques », qui peuvent être prévues parce que le contenu d'aramide a été réduit à 40% de cela des pipes « classiques ». Ceci montre que RTP « light » et les pipes « classiques » de RTP appartiennent à la même famille de produit. Ceci est également prouvé par la pente des lignes de régression pour les deux types de pipe.

Mis en forme : Français (France)

Mis en forme : Français (France)

Les résultats des essais de pression internes à l'eau ont pu être décrits par la relation suivante:

$$\text{Log (failure time)} = C1 + C2 (\log p) \quad (\text{eq.3})$$

Dans le tableau I.4, les valeurs de C1 et le C2 sont indiqués.

Tableau 1.4 : Résultats d'analyse de régression

Ensemble d'essais	C1	C2
°C 65 classique	39.7	- 16.7
65 °C light	35.7	- 17.8

Pris la limite de fiabilité inférieure de la force de 50 ans pour la « light » pipe de RTP, qui est 44.4 bar, et en utilisant un coefficient de sécurité 2.0, une pression de fonctionnement maximum de 22 bar est obtenue. Ceci se tient pour une température de fonctionnement de 65 °C que ceci signifie que le MAOP (pression de fonctionnement maximale permise) aux températures de fonctionnement habituelles (5-10° C) sera de manière significative au-dessus de cette valeur. Ceci est illustré par la force de 50 ans pour les pipes « classiques » de RTP à 20 °C, qui est plus de 150 bars, comparés à 100bar à 65 °C pour les pipes « légères » de RTP ; que des essais sont effectués à 20° C pour confirmer les résultats d'essai à 65 °C.

Quand le transport du gaz par la prétendue propagation de fissure rapide de canalisations (RCP) peut se produire, détruisant de longues longueurs de pipe et ayant pour résultat de grands volumes de gaz s'échappant de la canalisation. C'est très dangereux et devrait être évité par un bon choix de matériel et d'actionner la canalisation aux bonnes conditions (pression, la température). Heureusement ces pipes de RTP ne sont pas vulnérables au RCP. Une fente lancée ne propagera jamais dans la direction axiale par la canalisation, principalement provoquée par l'emballage des fibres au-dessus de la pipe intérieure qui empêche n'importe quelle progression de la fissure de la direction axiale.

1.2.3.2. Techniques de jointées les (RTP):

Les pipes « légères » de RTP peuvent naturellement être jointes avec la même technique joignant qu'utilisées pour les pipes « classiques » de RTP, et ceci a été fait avec succès dans la pratique déjà.

Pour le système « léger » de distribution de gaz de RTP, cependant, une technique de jointage spéciale a été développée [ECKERT.2005][22]. Cette méthode est basée sur la technologie bien-prouvée d'electrofusion pour des pipes de PE. Dans figure 2 un joint est montré.

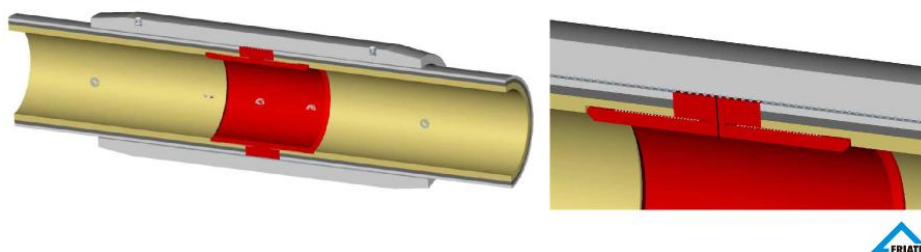


Figure 1.10 Jointée avec la technique d'electrofusion pour le système « léger » de RTP

Dans cette méthode jointage d'abord sur les embouts de tuyau de RTP un genre d'anneau est soudé. Cet anneau est soudé sur l'intérieur de la pipe de recouvrement par electrofusion normal. De cette façon le gaz ne peut pas pénétrer la couche de fibre à l'intérieur de la pipe.

Un racleur Spécial a été développé pour érafler l'intérieur de la pipe de recouvrement de PE. Ensuite qu'une douille de tissu-renforcé est déplacée au-dessus des deux embouts de tuyau (faisant souder l'anneau dessus). Dans cette douille les fils électriques sont présents. Avant de déplacer la douille au-dessus des deux embouts de tuyau, l'extrémité de ces pipes ont été éraflés et soient adaptés aux dimensions requises. Alors l'electrofusion de la douille externe sur l'extérieur des pipes de RTP a lieu.

1.2.4. Analyse de sûreté et de risque

Avant d'appliquer des canalisations de RTP dans des réseaux de gaz une analyse de sûreté ou de risque devrait être faite. À cet égard une comparaison de qualité et de sûreté a été faite entre les pipes renforcées et en acier sur la base des calculs probabilistes.

En ce qui concerne la qualité et l'intervalle de confiance, les pipes thermoplastiques renforcées et les pipes en acier sont presque semblables et les variantes de la probabilité de l'état de rupture ne sont pas excédées. Cependant, il y a une différence marquée quand en vient à la vérification de la pression dans la pratique in-situ : dans le cas des pipes d'acier des essais de pression sont employés pour vérifier l'état de pression et l'étanchéité, alors qu'une fois exécutés sur RTP ils peuvent seulement fournir des informations sur l'étanchéité du système. Dans le dernier cas la pression d'essai doit être plutôt basse. En principe les essais prouvent que les probabilités de rupture déterminées pour les deux produits sont dans une marge acceptable. Les essais prouvent également qu'il n'est pas possible d'examiner tous les aspects de sûreté et de qualité par des calculs probabilistes parce que l'un ou l'autre les données exigées pour ces calculs ne sont pas disponibles ou insuffisantes. Cependant, une comparaison qualitative peut être faite, qui est donnée dans le tableau 3 ci-dessous.

Tableau 1.5. Comparaison qualitative de sûreté entre RTP et systèmes en acier

Parameters	Acier	RTP
Surveillance cathodique de protection	+	-
Susceptible contre l'attaque chimique	-	-
Susceptible contre la corrosion	-	+
Gonflement a cause de contrainte	-	+
Essai de pression	+	-
Essai commun	+	-
Permeation	+	-

*Légende: + oui ou impact favorable sur la qualité et sûreté de niveau
- non ou impact négatif au niveau de qualité et de sûreté*

L'exposition de résultats qui en termes de qualité et sûreté, les pipes thermoplastiques renforcées sont comparables dans les pipes en acier, et les probabilités de rupture déterminées pour les deux systèmes sont dans des limites acceptables.

1.2.5. Évaluation des coûts

Une comparaison des coûts entre l'acier traditionnel et les systèmes de RTP a été faite pour quelques « vrais » réseaux de canalisation. Le foyer était sur les charges de placement, y compris le matériel et les coûts d'installation. L'attention a été également donnée à une comparaison des coûts de fonctionnement et d'entretien. L'analyse du coût prouve que le prix des pipes de RTP est plus élevé que celui des pipes en acier. Cependant, ces prix matériels plus élevés peuvent être compensés en employant des méthodes plus rentables d'installation telles que le labourage.

Le système de RTP est une option rentable pour des situations où de longues longueurs des pipes peuvent être installées, comme de prétendues techniques de labourage. Dans ces situations les pipes peuvent être installées dans des longueurs (200 à 300 M). Dans ce cas-ci seulement quelques joints doivent être faits. Actuellement ces systèmes de RTP sont disponibles dans 4 " (100 millimètres) et 5 " (125 millimètres).

Dans la littérature il apparaît ainsi que les connaissances existantes n'assure pas le contrôle de l'installation des pipe de RTP pour les entreprise de distribution et de transport de gaz et pétrole .en plus de ca l'installation dans le sol elle est limite par quelque centaine de centimètre parce qu'elle ne supporte pas les pressions terrestre (élément souple) ; donc le pipe peuvent être un endroit d'exploitation urbaine ou il sera un danger parfait dans l'environnement.

1.3 Objectif de l'étude:

Nous avons vu dans ce chapitre; d'une part la nécessité de l'utilisation des aciers à haute limite élastique dans le système classique de canalisation à base d'acier, puisque les méthodes traditionnelles globales de mécanique de rupture ne s'applique pas avec une précision suffisante.

Et d'autre part on a vu les performances qualitatives et non quantitatives du nouveau système (RTP) qui ne supporte aucun état de fissuration ; en pratique c'est très difficile d'estime une durée de vie de réseau en (RTP) ci ont introduire tous les risques qui peuvent sollicite un réseau de pipeline.

Donc notre axe d'étude d'essayiez de propose un nouveau prototype de renforcement sur une pipe thermoplastique, ce renforcement consiste a l'intégration d'un ferrailage dans la matrice thermoplastique cette armature sera dispose dans les deux sens ;(transversal, longitudinal) afin de connaitre l'échèle de transmission des contrainte sur ce matériau innovant au armature c'est comme une élimination ou équilibrage des pression interne donc en crée une structure immergé dans la

polyéthylène du pipe ,pour but de simplifie l'orientation et la distribution des contraintes de traction dans tous le composite

Trouve un nouveau type canalisation souple et plus durable, avec un nouveau dispositif de production simple, moins couteux et avec des moyen existe dans le territoire algérien.

Pour quoi un nouveau type de canalisation ? :

Un pipeline est une structure dont l'intégrité doit être garantie. En particulier, pour éviter tout amorçage de rupture, le dimensionnement de la structure est effectuée pour travailler dans le domaine élastique avec un coefficient de sécurité adéquat, ce qui autorise une taille critique de défaut. De plus, la température de transition ductile-fragile de l'acier est choisie de façon à empêcher une rupture fragile du tube. Cependant, la probabilité d'amorçage n'est jamais nulle. Des statistiques établies par l'European Gas pipeline Incident Group [EGIG, 2002] recensent, en effet, 1060 cas de rupture en service entre 1970 et 2001 ;

- 50% de ces ruptures sont causées par des "agressions extérieures".
- 17% la présence de défauts dans le matériau.
- 15% la corrosion.
- 7% les mouvements de sol.

Pour atteindre un niveau de sécurité plus grand, il est nécessaire de comprendre sous quelles Conditions une fissure amorcée dans un pipeline peut s'arrêter rapidement. Pour cela, les spécifications requises pour les aciers de gazoducs prévoient un niveau de résilience suffisant dans les conditions de service, en peut dire que c'est très difficile de contrôler ça comme un peuple consommateur non producteur.

Nos entreprises ils sont toujours besoin d'une conduite possède les caractéristiques suivantes :

- Un matériau facile à contrôler et moins de défauts.
- Souple peuvent économise 20% de carburant.
- Peut flexible qui résiste au mouvement des sols, et facilite la mise en œuvre.
- Résiste a des hautes pressions.
- Usinable avec des simple procédés et avec des matériaux existe en Algérie et réparable avec un simple procédé.

Objectif final :

Compte tenu de ce qui précède, notre objectif est désormais fixé, a savoir :

« Ferrailé le polyéthylène afin de connaître l'échelle de l'adhérence acier-polyéthylène et de décrire les processus mécaniques de transfert de charge entre acier et matrice au sein de ce matériau composite. Simplifiée la distribution des contraintes dans les aciers et à l'interface, le lien entre le transfert de charge et les propriétés mécaniques macroscopiques de cette polyéthylène arme, et connaître la grandeur de la qualification de ce composite»

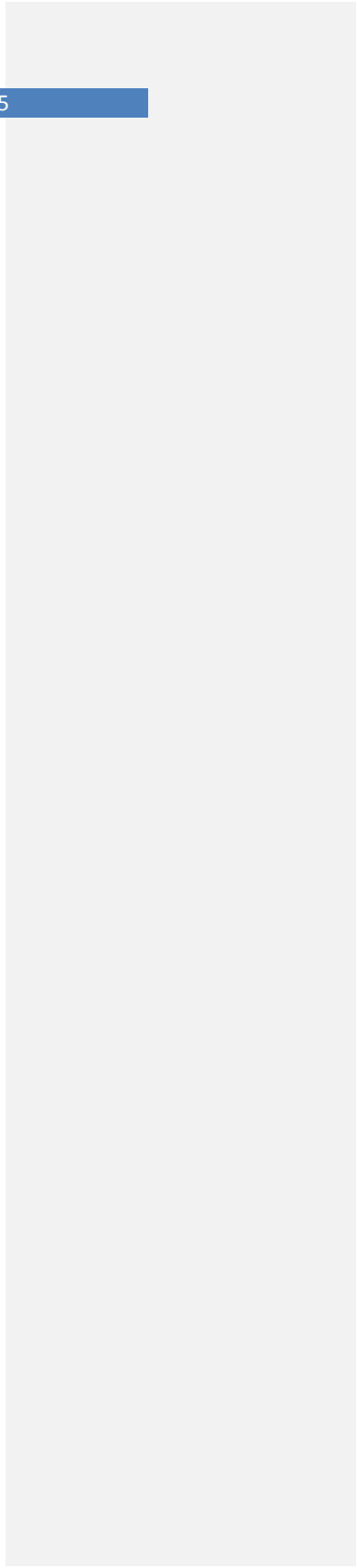
Préparation d'une plateforme de travail :

1^{er} mission : identification de la problématique telle que définie dans les termes de Référence de l'étude devait synthétiser les données techniques sur le phénomène «renforcement des thermoplastiques dans le domaine de pipeline» en expliquant et critiquer les systèmes existants.

2^{eme} mission : réflexions théorique en vue des connaissances bibliographiques sur les caractéristiques physico-chimiques du polyéthylène et l'acier, et une analyse theorique sur la grandeur de l'adhision entre un polymere et un substrat metalique.

3^{eme} mission : estimation de l'adhérence expérimentalement avec l'essai d'arrachement directe (pull-out).

4^{eme} mission : estimation de comportement mécanique de composite (polyéthylène -acier) avec une adaptation d'un essai de traction calitatif pour previser le comportement mecanique de l'ensemble.



Chapitre 2 : Conception et choix de matériau pour un nouveau pipeline

Chapitre 2 : Conception et choix de matériau pour un nouveau pipeline

2.1. Introduction:

« La différence entre avoir une structure assurée et une structure non assurée est définie par le degré de risque considéré acceptable, et non par la fausse illusion d'avoir éliminé complètement ce degré de risque » A.M Frendental

L'une des tâches les plus importantes de l'ingénieur consiste à choisir les matériaux qui serviront à la fabrication d'une pièce de mauvaise décision peuvent s'avérer désastreuses, aussi bien du point de vue économique que sur le plan de la santé il est donc essentiel de maîtriser les méthodes et les protocoles ayant trait au choix des matériaux. Jusqu'ici nous avons exposé quelques problèmes existant qui infectent les structures de transport par canalisation dans le domaine d'hydrocarbures.

Nous savons en quoi la structure détermine les propriétés et comment on peut, grâce au procédé de fabrication retenu, modifier les caractéristiques et la structure de certains matériaux, ce qui justifie l'intérêt accordé à la conception.

Le terme de conception à plusieurs sens. Il peut d'abord renvoyer à l'ensemble des études qui précèdent la mise au point d'un nouveau produit ayant une combinaison de propriétés uniques mais il peut aussi désigner les étapes menant au choix d'un matériau. Le choix d'un matériau doit être fait à la lumière non seulement des propriétés des matériaux disponibles, mais aussi des procédés de fabrication à mettre en œuvre (moulage, sondage, etc.). Enfin, la conception peut aboutir à la mise au point d'un nouveau procédé de fabrication d'un matériau ayant de meilleures propriétés. L'étude de cas est une méthode particulièrement efficace quand il s'agit de principe de conception; cette méthode permet d'analyser en détail les solutions qui ont été apportées à des problèmes scientifiques concrets et de bien comprendre les procédés et les raisonnements qui président à la prise des décisions.

Dans le présent chapitre nous exposons des études de cas qui permettent d'appliquer les principes et les protocoles qui traiteront diverses situations et selon plusieurs points de vue.

2.2. La conception du pipeline à base de polyéthylène armé:

Nous abordons la question de la conception en nous intéressant à l'un de ses aspects essentiels: le choix des matériaux qui consiste à désigner deux structures requises:

Figure.2.1-conception du pipeline à base de polyéthylène armé.

transmission des contraintes de l'anneau en ferraille pour donner une bonne stabilité du système durant son état de service.

Figure.2.2 disposition constructive.

Dans notre cas, nous nous intéressons beaucoup plus au deuxième cylindre où la structure de polyéthylène armé pose une lisibilité au degré de sureté ; Donc ça pose une obligation d'avoir appuie sur des hypothèse définissant le fonctionnement du composite.

2.3 Hypothèse:

L'ensemble des conditions reliées au fonctionnement constitue les exigences fonctionnelles .il n'est pas toujours possible d'évaluer quantitativement les conditions d'utilisation et de fonctionnement d'un matériau.

Les propriétés recherchées. Cependant, il faut toujours tenter de comparer ces propriétés aux propriétés mécaniques, chimiques ou physiques des matériaux de base bien connus. C'est uniquement en agissant de la sorte qu'on peut s'assurer de faire un choix valable.

Dans des cas de sollicitation mécanique relativement simple, des notions élémentaires de résistance des matériaux (RDM) permettent de déterminer aisément le paramètre important à considérer pour une application donnée, (le tableau 2.1) donne ce paramètre a pour les cas fréquents de pièces soumises en service a la flexion, à la torsion, a la compression

On a la pression comme notre cas et que l'on veut la plus légère possible ce tableau prend en compte deux exigences différentes : selon la pièce en service ne doit pas se déformer plastiquement ($\sigma < R_e$), cas des matériaux ductiles ou se rompre ($\sigma < R_m$, cas des matériaux fragiles)

Selon la deuxième, une déformation élastique maximale déduite de la loi de Hooke est imposée à la pièce.

Tableau 2.1 Indice de performance de quelques éléments de Structure en fonction de leur sollicitation. (Adapté de Materials Selection in Mechanical Design, M.F.Ashby ,pergamon press,1993.) [23]

On fait aujourd'hui fréquemment appel al méthodologie développée par Ashby, qui a proposé d'utilisé des diagrammes semblables a ceux qui apparaissent a la figure .2.5 le sert de ce qu'on appelle un indice de performance, dans le cas présent, l'indice de performance P Corresponds au report suivant :

$$P = R_e / \rho$$

Figure.2.5. Diagramme Ashby donnant la contrainte maximale tolérable $\sigma(R_e$ ou $R_{mComp})$ en fonction de la masse volumique ρ du matériau(adapté de materials selection in mechanical design,M.F.Ashby ,pergamon press,1993.) [23]

Nous cherchons toujours les matériaux ayant un indice de performance élevé. Il nous faut maintenant déterminer l'indice des matériaux disponibles à l'aide d'un diagramme de choix des matériaux Fig.2.5 un tel diagramme indique selon deux axes la variation d'une propriété en fonction d'une autre, pour un grand nombre de matériaux . L'échelle des deux axes est logarithmique et s'étend habituellement sur cinq ordre de grandeur afin que le diagramme puisse représenter presque tous les matériaux.

Le diagramme dont nous avons besoin est illustré à la figure.2.5 ; il indique la résistance en fonction de la masse volumique dans ce diagramme le terme résistance a plusieurs signification ; pour les métaux et polymère, il désigne la limite d'élasticité. Pour les céramiques et les verres le résistance à la compression : pour les élastomères, la résistance au déchirement, pour les composites, la résistance a la rupture en traction. Dans le même diagramme les classes de matériaux (Bois, polymère.....etc.) sont entourées d'un trait gras et les sous –classe sont délimitées par des lignes plus fines. Prenons le logarithme des deux membres de l'équation suivante et réarrangeons les termes :

$$\text{Log } R_e = \text{Log } \rho + \text{Log } P$$

Pour un indice (P) donné .le graphique de $\log R_e$, en fonction de $\log \rho$ est une droite de pente égal a 1 si P varie . on obtient une famille de droites parallèles , qu'on appelle ; lignes directrices de conception .

Choisissons deux lignes directrices afin de définir les deux matériaux PEhd et FE 400 qui convient à notre application, les ligne situé à $P = 35$ et $P = 50$

Donc on peut dire qu'il y a une grande approche entre nos deux matériaux .

A présent calculons l'indice de performance des matériaux retenu et le composite Résultant entre eux ou la PEhd Armé , afin de comparer leur comportement mécanique et leur performance .

Le tableau 2.2. Présente la masse volumique et la limite élastique, indice de performance des deux matériaux et leur composite.

Donc si :

Le tableau 2.2 suivant présente quelque caractéristique Physique et mécanique, indice de performance des deux Matériaux pour leur composite nous avons exposé que la Masse volumétrique et la limite élastique et un indice de Performance purement théorique démontable seulement quand on puise sur l'hypothèse de la section minimale par conséquent on peut pas homogénéiser on donne un coefficient de délitage thermique malgré l'existentielle adhérence résiduelle ou inter faciale entre matrice et armature presque le même problème pose par conductivité thermique car les aciers peuvent créer des ponts thermiques qui perturbent le flux thermique à travers un épaisseur identique du composite celle la peuvent être donner à partir d'un plan expérimental on peut

pousser pour avoir des lois de comportements plus précises qui répond à plusieurs exigences fonctionnelles.

Dans notre étude on ne s'intéresse qu'aux exigences fonctionnelles de performance mécanique où l'augmentation du coefficient de performance est très important peuvent dire qu'une section en acier peut être plus performante jusqu'à trois fois si on diminue de masse volumétrique.

Elle est équivalente à une performance de matériaux plus noble et chère comme; titanium , Acier X100, un Aluminium de grande Résistance, ou un composite Laminé à matrice polymère (CLMP). Toute cette sélection peut être plus chère et déterminée partir de la figure 2.6 en même temps nous avons un caractère de longévité.

La longévité d'une pièce elle est composée, c'est une exigence fonctionnelle fort importante, parfois capitale comme notre cas, mais difficile à évaluer simplement. Cette longévité est idéalement fonction de tous les paramètres relatifs au fonctionnement .on peut cependant procéder a une évaluation valable en se basant uniquement sur l'expérience et sur l'extrapolation des résultats d'essais de courte et de moyenne durées sur des échantillons réels ; outre la longévité, elle fait évaluer la fiabilité du matériau et celle de la pièce. La fiabilité est déterminée par la probabilité qu'un matériau fonctionne sans défaillance pendant sa durée de vie prévue .une défaillance consiste en toute modification des propriétés du matériaux en Service qui rend celui –ci inapte à remplir les fonctions auxquelles on l'avait destiné comme la longévité, la fiabilité est difficile a mesurer, la fiabilité n'est pas uniquement fonction du matériau en soi , mais également de toute son histoire, depuis son élaboration jusqu'à la dernière étape de sa fabrication et de l'usage plus on moins raisonnable que l'on en fait .

A chaque stade de la fabrication, des défauts peuvent apparaître dans le matériau, et ils doivent être contrôlés et éliminés lorsque cela s'avère nécessaire, il certain que l'analyse des défaillances en service joue un rôle non négligeable dans l'évaluation de la fiabilité et qu'elle permet d'affiner le choix du matériau ou de corriger le tracé d'une pièce

2.4.2. Critère économique:

Quand plusieurs, matériaux sont acceptables en ce qui concerne les exigences fonctionnelles et technologiques. Le prix du revient joue alors le rôle de facteur déterminant dans le choix final. Quelle que soit l'utilisation du produit, il existe toujours un coût limite, que ce soit dans l'industrie du pipeline ou dans n'importe quel domaine .lorsqu'on dépasse ce coûts limite, on peut envisager un changement de conception pour tenter de modifier certaines exigences technologiques et fonctionnelles et aboutir à un second choix qui réduise les coûts, deux principaux facteurs exercent une influence directe sur le prix de revient d'un produit : le prix des matières premières et le coût de fabrication. .les matières premières sont en général vendues au poids, exception faite du bois d'œuvre et du béton il est cependant parfois difficile de comparer ces prix par unité de masse; la comparaison est par contre plus aisée lorsqu'on se base sur les prix par unité de volume. En effet, à masse égale, par exemple la polycarbonate renforcé de fibre de verre coûte environ dix fois plus cher que l'acier; Or ; à volumes égaux, le même matériau ne coûte que deux fois plus cher que l'acier par conséquent lorsqu'on réalise une pièce en polycarbonate par exemple (dont la masse volumique est 5.6 fois moindre que celle de l'acier). L'allègement obtenu peut permettre de réduire les coûts pour l'ensemble d'un système fait de ce matériau. La figure II. 6 montre respectivement

l'influence du coût relatif par unité de volume du matériau (caractérisé par le paramètre C_{Rp}) sur la rigidité recherchée (contrainte critique σ tolérable par le matériau (R_e pour les métaux et les polymères, R_M pour les céramiques et les verres, R_m traction pour les composites laminés à matrice polymère)

Fig.2.6 : contrainte tolérable σ en fonction du coût relatif par unité de volume C_{Rp} du matériau ① (Adapté de matériaux sélection in mechanical Design .MF .Ashby, Pergamon presse. 1993, reproduction autorisée). [23]

Pour la figure 2.6. Le coût relatif par unité de volume C_{Rp} est le produit de la masse volumique ρ par le coût relatif C_R du matériau étudié, ce coût relatif C_R et lui-même le rapport du coût absolu C_M d'une unité de volume du matériau considéré au coût absolu C_A de la même unité de Volume d'acier ordinaire au carbone ($C_R = C_M/C_A$).

① C_R : est égal au rapport du coût C_A d'une unité de volume C_M du matériau considéré au coût de la même unité de volume d'acier ordinaire au carbone.

Prenons à titre d'exemple le choix de notre matériaux présent est un candidat potentiels pour l'application dans le domaine de transport des hydrocarbures pour but d'augmenter la donnée de vie et la performance fonctionnelle du canal est pour quoi pas avec un prix abordable!

**Chapitre 3 : étude bibliographique sur les polymères et
caractéristique du polyéthylène**

Chapitre 3 : étude bibliographique sur les polymères et caractéristique du polyéthylène :

3.1. Généralité sur les polymères :

3.1.1 .Introduction:

Les polymères sont constitués d'un grand nombre d'unités fondamentales, appelées monomères. Ce sont des molécules organiques dont le noyau est essentiellement constitué d'un atome de carbone (ou de silicium dans le cas des polymères siliconés). On distingue les polymères issus d'éléments naturels tels que le latex, le bois, le coton... et les polymères obtenus par synthèse à partir d'éléments tels que le charbon, les hydrocarbures, l'eau, le sable... Les polymères, substances organiques macromoléculaires, sont obtenus par l'assemblage des monomères de base. Cette opération s'appelle la polymérisation.

3.1.2. Historiques:

L'historique des matières plastiques débute en 1869. A la suite d'un concours, dont l'objet était de trouver une matière destinée à remplacer l'ivoire naturel des boules de billard, les frères HYATT (USA) mirent au point le CELLULOÏD (ou nitrate de cellulose) produit d'origine végétale (le bois, le coton). C'est ainsi que naquit la première matière plastique.

Pendant quarante ans, le celluloïd fut la seule matière plastique jusqu'à ce qu'un chimiste belge fabrique en 1909 la première matière plastique totalement synthétique: la BAKELITE. L'ère des matières plastiques était née. Elle ne cessa jamais de progresser de façon extraordinaire. Les matières plastiques sont pratiquement nées avec le siècle. En effet, à la fin du siècle dernier, n'existaient, plutôt à l'échelle artisanale qu'industrielle, que quelques matériaux plastiques, dont les plus importants, à base de matières naturelles, étaient:

- Le Celluloïd
- La Galalithe

C'est en 1909 qu'un chimiste belge, Backeland découvrit les résines

formo-phénoliques dont l'exploitation, dès 1920 sous le nom de "Bakélite" marque véritablement le début de l'ère des plastiques.

De 1920 à 1940, on assiste au développement de ces résines de condensation "phéno/formol" qui, grâce à leurs propriétés isolantes, contribuent à celui de l'électricité, en plein essor.

De 1940 à 1955, naît industriellement et croît en France la matière première thermoplastique utilisée à grande échelle. C'est le chlorure de polyvinyle plastifié, employé pendant la guerre comme produit de remplacement du caoutchouc, devenu impossible à importer.

En Amérique, apparaît le premier polyamide, le "nylon", en remplacement des fibres textiles naturelles, et en particulier, la soie.

Après la guerre, le chlorure de polyvinyle rigide, grâce à sa bonne tenue chimique aux acides et aux bases, contribue à la renaissance de l'industrie chimique et, pour des applications à température modérée, concurrence avec succès l'acier inoxydable, dans la fabrication des cuves de stockage ou des canalisations de transports de produits corrosifs.

En 1950, on assiste au développement des transports automobiles et au besoin croissant en pétrole comme source d'énergie. La "pétrochimie" permet alors la naissance d'une multitude de matériaux thermoplastiques, dérivés des carbures oléfiniques, obtenu par cracking des produits pétroliers: - éthylène, benzène, propylène, phénol, cumène, etc ...

Tous ces produits servent de base à de nombreuses synthèses aboutissant plus ou moins directement aux matières plastiques.

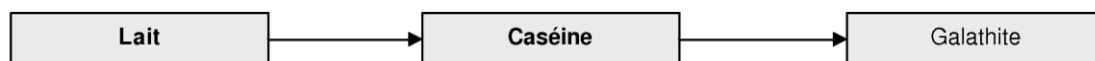
Chronologie :

Invention	Date	Historique
Caoutchouc	1736	Le caoutchouc naturel a été découvert par le naturaliste français Charles Marie de La Condamine, en mission au Pérou.
Nitrate de cellulose	1833	Obtenu par T.J. Pelouze et H. Braconnot, première application industrielle, le coton-poudre, par l'Allemand C.F. Schoenbein, 1847
Vulcanisation	1839	Cette technique qui stabilise les propriétés du caoutchouc et qui le rend utilisable a été inventé par l'Américain Charles Goodyear.
Caoutchoucs artificiels	1860	Isolation de l'isoprène par l'Anglais Charles G. Williams, premiers succès : G. Bouchardt (France) 1880 et Tilden, 1884.
Acétate de cellulose	1869	Obtention par J. Schutzenberger, brevet de fabrication industrielle: Charles Cross et Edward J. Bevan, 1884
Celluloïd	1870	Inventé par les frères Hyatt pour fabriquer des boules de billard, en mélangeant à chaud un plastifiant, le <i>camphre</i> et une substance végétale macromoléculaire, la <i>nitrocellulose</i> .
Rayonne	1891	En 1891, C. Cross obtient le brevet de fabrication du <i>xanthate de cellulose</i> , matière de base de la rayonne, En 1921, brevet de Bevan pour l'obtention de la <i>rayonne</i> à l'acétate (marque commerciale en France: Rhodia et Seraceta).
Cellophane	1908	Inventée en 1908 (marque déposée en 1912) par J.E. Branderberger, qui régénère la <i>Xanthate de cellulose</i> pour fabriquer non plus des fibres mais un film transparent, la <i>cellophane</i> .
Bakélite	1909	Première matière plastique synthétique, brevetée par le Belge (installé aux USA) Baekeland. Ce <i>phénoplaste</i> conserve aujourd'hui un intérêt à cause de sa bonne tenue à la chaleur et au feu.
PVC	1913	En 1913, le professeur Allemand Klatt brevète la polymérisation d'un gaz, le chlorure de vinyle. La fabrication industrielle démarre en 1931 (IG Farben). Le PVC connaît de multiples utilisations: semelles, fibres (Rhovyl), bouteilles... Proche parent: le poly acétate de vinyle (microsilons).
Polymères	1922	La structure particulière des polymères, constitués de chaînes très longues de milliers voire de centaines de milliers d'atomes, ces chaînes pouvant être ramifiées ou liées entre elles, fut mise en évidence par le chimiste Allemand Hermann Staudinger (prix Nobel de chimie 1953). En 1980, le Norvégien John Ugelstad, de l'université de Trondheim (Oscar 1986 du livre mondial des inventions), a inventé un procédé de fabrication des polymères à particule de taille unique d'un grand intérêt scientifique, notamment en médecine.
Plexiglas	1924	En 1924, Barker et Skinner obtiennent un verre organique, le <i>poly méthacrylate de méthyle</i> , commercialisé en 1934 par Rohm sous le nom de <i>Plexiglas</i> . Les verres organiques de lunettes appartiennent à la même famille.
Polystyrène	1933	Mis au point par Wuff (Allemagne). très beau, il sert pour les stylos, les jouets. Une famille de <i>polymères styréniques</i> suit, dont le polystyrène expansé inventé par BASF en 1951.
Polyamides (nylon, kevlar)	1935	En 1935, WH. Carothers met au point chez Du Pont de Nemours (USA) les premières fibres polyamides, il brevète le polyamide 6-6 ou <i>nylon</i> en 1937. En 1965, Stéphanie Kwolek de chez Du Pont de Nemours, crée le <i>Kevlar</i> , un descendant de la bakélite et du nylon. Un des derniers polyamides de Du Pont de Nemours est le <i>Kapton</i> . Les polyamides sont surtout connus comme fibres, mais ce sont aussi d'excellents plastiques techniques. Les derniers créés, Dinyl et Pebax, sont français (voir ci-dessous).
Polyuréthanes	1937	Inventés par Otto Bayer. Formes et usages variés.
Téflon	1938	Connu sous le nom de Téflon en France, le polymère du tétrafluoréthylène a été découvert par Roy J. Plunkett, ingénieur chez Du Pont de Nemours (USA), en 1938 (brevet de 1939). La possibilité d'incruster du Téflon sur un métal a été inventé par Marc Grégoire en 1954 (applications.- poêles Téfal, voir VIE QUOTIDIENNE).

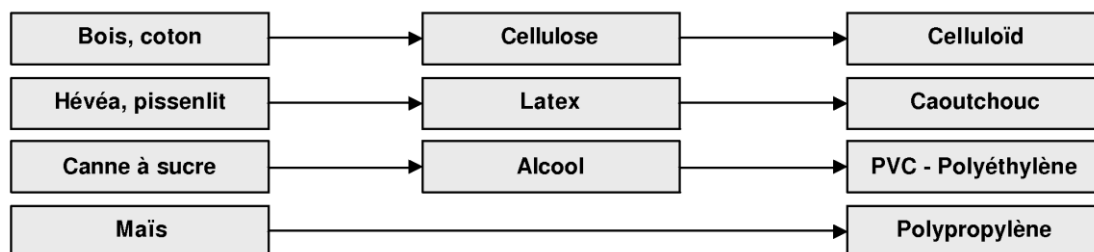
Invention	Date	Historique
Polyesters	1938	Premières synthèses en 1901 (Smith). Premières applications en 1927: peintures glycérophthaiques (Kienle). Premiers polyesters thermodurcissables (Ellis, 1938). Renforcement par fibre de verre (U.S. Rubber, 1942). Il s'agit là de polyesters insaturés dont les variétés sont innombrables. A la famille des polyesters linéaires thermoplastiques appartient le PET, obtenu par les Anglais Dickson et Whinfield en 1940, et commercialisé en 1946 sous le nom de fibre Dacron.
Polyéthylènes	1939	Premières gammes de polyéthylènes basse densité (PED) obtenus par Fawcett et Gobson pour ICI (G.B.) en 1935. Fabrication industrielle en 1939. Servit notamment à la construction de radars qui permirent la victoire de l'Angleterre sur la Luftwaffe en 1940. Excellent isolant. Polyéthylène haute densité (PEHD) obtenu par l'allemand Karl Ziegler (prix Nobel 1963) en 1953. En 1985, DSM (Hollande) et Allied (USA) ont présenté une fibre de polyéthylène 30 fois plus résistante que les meilleurs aciers à poids égal.
Polypropylène	1954	Polymérisation du propylène mise au point par l'Italien Natta en 1954.
PEba	1981	Une famille nouvelle de matières synthétiques créée par Gérard Deleens (ATOCHEM), intermédiaire entre les élastomères (caoutchouc) et les plastiques.

3.1.3. Les origines :

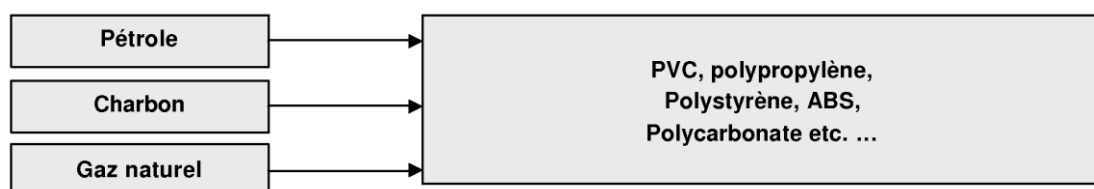
3.1.3.1 Origine animale ;



3.3.2 Origine végétale ;



3.1.3.3. Origine naturelle : (représentant 90% de la production des matières plastiques)



On remarquera que:

- le pétrole (55%)
- le charbon (35%)
- le gaz naturel (10%)

Sont les trois origines essentielles des matières plastiques.

3.1.4. Le pétrole et les hydrocarbures :

Le mot pétrole vient du latin *petra* : pierre et *oleum* : huile (huile de pierre). C'est une roche sédimentaire carbonée qui se présente sous forme d'huile minérale. Il provient de l'enfouissement et de la lente décomposition de micro-organismes marins végétaux et animaux. (Plancton, algues, ...) dans le milieu anaérobie des sédiments océaniques. Le pétrole se trouve parfois piégé dans une roche réservoir poreuse qui constitue le gisement. Il peut, par exemple, imprégner une couche de sable dont on l'extrait après forage des couches supérieures. Il remonte grâce à la pression comme de l'huile qui sortirait d'une éponge pressée.

Il existe, selon les gisements, une grande diversité de pétroles: ce sont des mélanges qui renferment des hydrocarbures et d'autres éléments chimiques comme le soufre. Les hydrocarbures sont des composés organiques contenant exclusivement des atomes de carbone (C) et d'hydrogène (H). Ils possèdent une formule chimique brute de type : $C_n H_m$, où n et m sont deux entiers naturels.

Ils se présentent sous trois états : gazeux (gaz naturel), liquide (pétrole), solide (bitume.)

Les molécules hydrocarbonées sont formées par l'association d'atomes de carbone reliés entre eux et sur lesquels viennent se placer des atomes d'hydrogène. Le nombre d'atomes de la molécule et le type de liaison carbone-carbone déterminent différents composés saturés et peu réactifs ou insaturés et plus instables. Certains d'entre eux contiennent un nombre important d'atomes et ont une masse moléculaire élevée (huiles), d'autres plus légers ayant un à six carbones sont plus volatiles. (Gaz : butane $C_4 H_{10}$, propane $C_3 H_8$,...) Seuls certains hydrocarbures sont utilisés pour la fabrication des plastiques. Ils sont insaturés et renferment entre six et onze atomes de carbone.

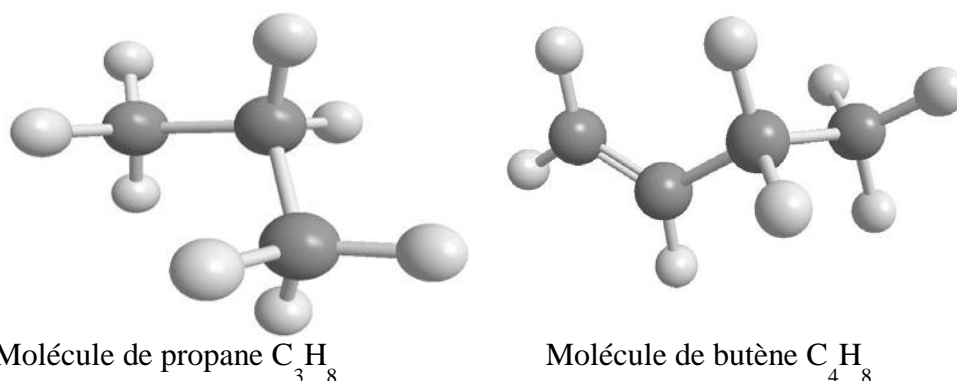


Figure.3.1.les principaux hydrocarbures utilise pour fabrication des plastiques.

3.1.4.1 Le raffinage ou la distillation du pétrole :

Pour séparer les hydrocarbures plus ou moins lourds constituant le pétrole, on utilise un procédé de distillation fractionnée dans les grandes colonnes de fractionnement des raffineries. Une colonne de fractionnement est compartimentée par niveaux et possède plusieurs plateaux horizontaux. Il est possible grâce à elle d'obtenir une première séparation du pétrole brut car ses composants ont des températures d'ébullition différentes. On se sert de cette propriété pour séparer les produits.

Avant d'arriver à la base de la colonne, le pétrole est chauffé dans un four à environ 400°C. A cette température, la plupart des fractions constituant le pétrole est sous forme de gaz. Lorsque ces gaz pénètrent dans la colonne, ils s'élèvent et se refroidissent au cours de leur ascension. Le passage des produits volatils d'un étage à l'autre se fait par l'intermédiaire d'une cloche de barbotage où les vapeurs se condensent de façon différentielle en fonction de la température. Grâce à ce procédé,

les composants possédant le point d'ébullition le plus bas sont en mesure de monter plus haut. En conséquence, plus la vapeur monte dans la colonne, plus elle est riche en molécules du composant le plus volatil. Ce raffinage permet en somme la séparation des produits : les produits les plus lourds tels que le fuel lourd sont collectés à la base de la colonne, les gaz légers sont récupérés au niveau le plus haut.

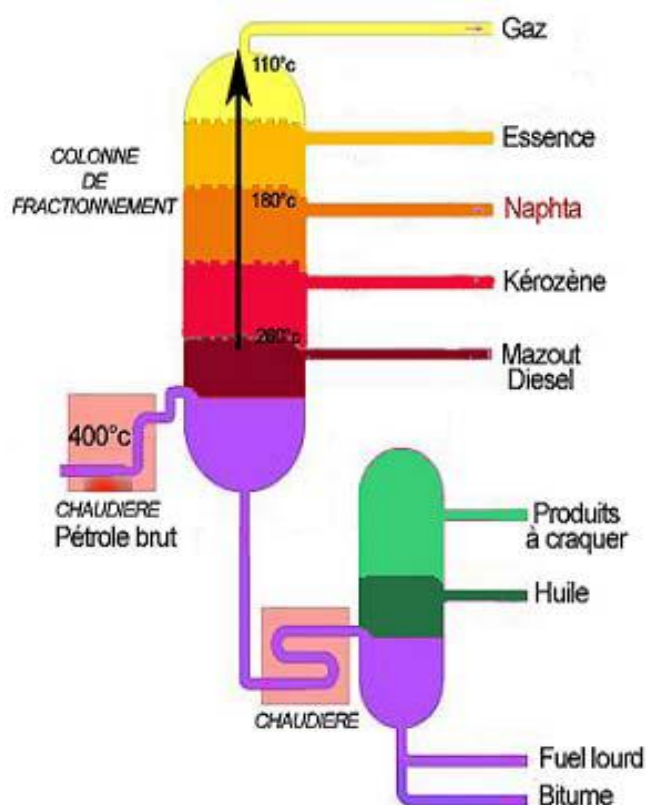


Figure.3.2 : schéma de la distillation du pétrole

3.1.4.2 Le traitement des naphtas et la formation des monomères :

Les produits obtenus par distillation fractionnée sont encore des mélanges que l'on nomme des coupes. La fraction des naphtas renferme des composés chimiques qui serviront à la production des monomères. Ce naphta va subir une transformation appelée le vapocraquage pour isoler ces monomères qui sont éléments de base des plastiques.

Le vapocraquage :

La fraction de naphta sortant de la colonne contient des gaz et des produits dont le point d'ébullition se situe aux alentours de 180°C. Cette coupe subit plusieurs traitements afin d'enlever tout le soufre, les gaz plus légers que le butane (C_4H_{10}) et enfin pour le séparer en deux fractions : le naphta léger et le naphta lourd. Le premier est souvent utilisé pour la fabrication des carburants, le second sert surtout à alimenter les unités de vapocraquage.

Le procédé de vapocraquage consiste à casser par pyrolyse des molécules d'hydrocarbure. Le vapocraqueur reçoit le naphta lourd pour réaliser une séparation des hydrocarbures en fractions plus petites. L'unité possède une série de réacteurs qui fonctionnent à très haute température (entre 500 °C et 600 °C), à basse pression et en présence de vapeur d'eau pour la dilution des produits et pour empêcher le dépôt de goudron. Dans ces conditions, les molécules d'hydrocarbures du naphta se scindent en plusieurs morceaux et donnent naissance à de nouvelles molécules plus légères et notamment les monomères.

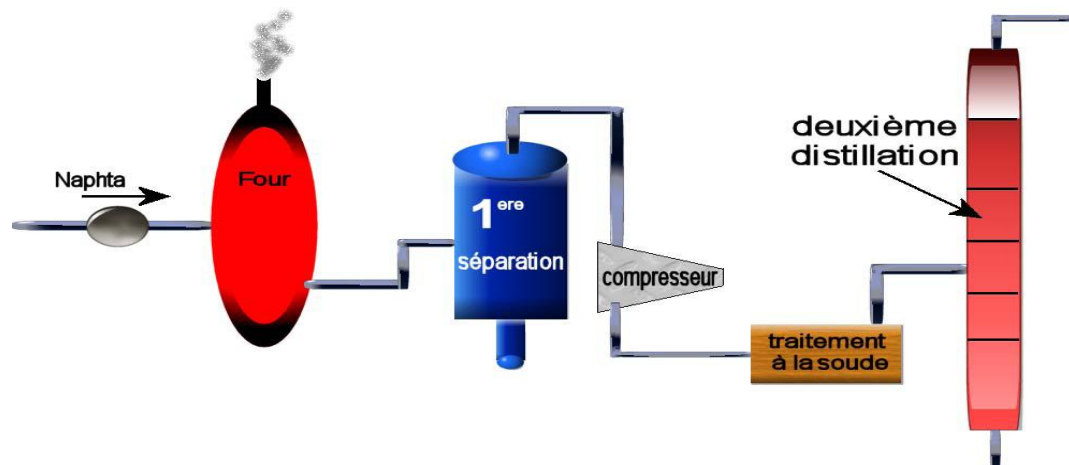


Figure.3.3 : procéder de vapocraquage

Au cours de cette pyrolyse, les produits craqués subissent deux trempes successives et sont ensuite séparés au cours de plusieurs distillations qui se font à basse température. Ils sont refroidis à -120°C, et distillés pour extraire le méthane et le dihydrogène. Ensuite, à chaque distillation on récupère en tête de colonne de l'éthylène C_2H_4 (33%), du propylène C_3H_6 (16%), du méthane (18%), du benzène C_6H_6 (7%) du butadiène (5%), des gaz liquéfiés et d'autres produits insaturés en C_3, C_4, C_5 . L'éthylène et le propylène sont des monomères de base pour la fabrication du polyéthylène et du polypropylène

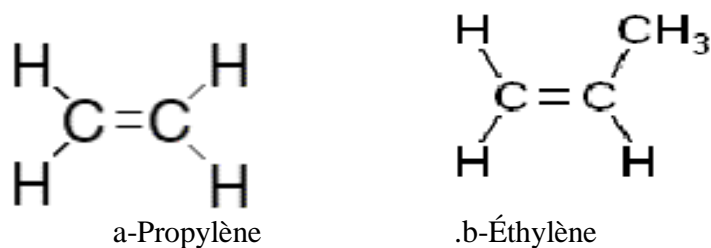


Figure.3.4 : les monomères de base

3.1.5. La nature chimique et la structure atomique des monomères :

3.1.5.1 La liaison covalente :

Les hydrocarbures sont des composés chimiques, le plus souvent liquides formés par des molécules plus ou moins « lourdes » selon le nombre d'atomes qu'elles

contiennent. Comme leur nom l'indique, ils sont formés essentiellement par des atomes d'hydrogène et de carbone. Ces deux éléments, d'électro-négativité voisine, se lient par une liaison dite covalente dans laquelle chaque atome met en commun un ou plusieurs électrons de sa couche externe. Généralement, la liaison covalente est simple car elle implique le partage équitable d'une seule paire d'électrons, chaque atome fournissant le sien pour former une paire délocalisée. Les liaisons covalentes sont fortement directionnelles et tendent à former des molécules aux formes caractéristiques possédant des angles de liaison spécifiques.

La valence des atomes :

L'atome d'hydrogène est dit monovalent car il ne dispose que d'une seule liaison et ne peut se lier qu'à un seul atome. Le carbone, en revanche, est tétravalent c'est-à-dire qu'il peut établir 4 liaisons avec des atomes voisins. Il arrive aussi que dans une molécule, deux atomes de carbone partagent deux ou trois paires d'électrons. On parle alors une liaison double ou d'une liaison triple.

Ces liaisons doubles ou triples entre carbones donnent des composés insaturés souvent instables car elles s'établissent par manque d'atomes hydrogène disponibles. Les hydrocarbures insaturés tendent à se saturer en captant soit d'autres atomes d'hydrogène ou des atomes d'oxygène. C'est pour cette raison qu'il n'est pas fréquent de les trouver en grandes quantités dans la nature. Cette insaturation permet aux chimistes de faire toutes sortes de réactions afin d'obtenir des composés nouveaux.

Les familles d'hydrocarbure :

Selon le type de liaisons saturées ou insaturées, il existe plusieurs familles d'hydrocarbures. La forme spatiale des molécules est variable d'une famille à l'autre.

- Dans les composés saturés, les atomes de carbone se disposent à la suite les uns des autres. On parle de forme aliphatique ou de composés paraffiniques pour désigner ces molécules linéaires dont la plus fréquente est le méthane. Quelques composés insaturés comme l'éthylène ont aussi une forme linéaire. Dans les molécules saturées comprenant un petit nombre d'atomes, il y a peu de ramifications. Au-delà de quatre atomes de carbone, des éléments ayant la même formule brute peuvent avoir différentes ramifications : on parle alors d'isomères de constitution ou d'énantiomères.

- De nombreux composés insaturés dits aromatiques se caractérisent par la présence d'un cycle d'atomes de carbone disposés en hexagone de type benzène avec trois doubles liaisons alternées avec trois liaisons simples. Les électrons de valence délocalisés se déplacent autour de cet arrangement circulaire d'atomes: on parle alors de liaison pi. Les liaisons sont considérées comme hybrides entre une liaison covalente simple ou double mais les six liaisons sont identiques. Ces composés insaturés se prêtent facilement à des transformations par réactions chimiques et donnent naissance à des produits nouveaux, surtout dans le domaine des matières plastiques.

Le plus simple des hydrocarbures aromatiques est le benzène C_6H_6 . Avec deux cycles benzène accolés, on a le naphthalène $C_{10}H_8$ et le biphényle $[C_{12}H_{10}]$ (2 cycles liés par liaison simple). Dans les alkylbenzènes, on aura le toluène $[C_6H_5-CH_3]$.

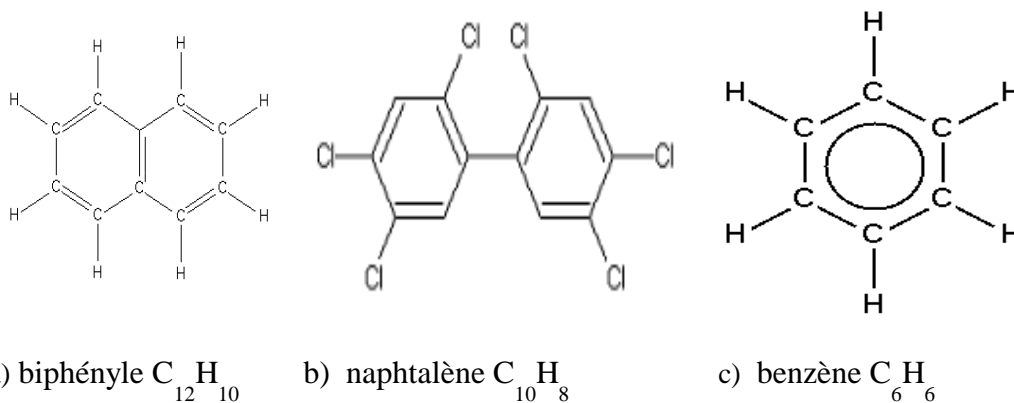


Figure.3.5 hydrocarbures aromatiques (alkylbenzènes)

Benzène Naphtalène Biphénile Suivant le nombre d'atomes de carbone, on fait précéder le suffixe -ane, -ène ou -yne par le préfixe: 1 méth-/2 éth-/3 prop-/4 but-/ 5pent-/6 hex-/7 hept-/8 oct-/9 non-/10 déc-

ALCANES	ALCENES	ALCYNES
Liaison covalente simple (liaisons sp^3)	Liaison covalente double (liaisons sp^2)	Liaison covalente triple (liaisons sp)
Composés saturés	Composés insaturés	Composés très insaturés
Hydrocarbures saturés à chaîne ouverte. Formule générale C_nH_{2n+2} Synonyme : PARAFFINE.	Hydrocarbures insaturés acycliques présentant une double liaison carbone-carbone. Formule générale C_nH_{2n} Synonyme : OLÉFINE.	Hydrocarbures insaturés acycliques comportant une triple liaison carbone-carbone. Formule générale C_nH_{2n-2}
Méthane CH_4 Ethane $C_2H_6...$	Ethylène C_2H_4 Propène $C_3H_6...$	Acétylène C_2H_2 Propyne $C_3H_4...$

3.1.5.2 La formation des polymères :

Certains polymères ont une origine naturelle mais ceux provenant des dérivés pétroliers sont des produits de synthèse obtenus par voie chimique enzymatique ou par polymérisation. C'est des substances en général organique parfois en partie inorganique. Ils sont liquides ou solides à température ambiante. Le vapocraquage du naphta et les distillations successives ont produit entre autres de l'éthylène et du propylène. Ces bases liquides ou gazeuses de monomères vont donc subir des réactions de polymérisation. Ces réactions conduisent à la formation de macromolécules en longues chaînes, ayant une structure tridimensionnelle, par établissement de liaisons covalentes entre les petites molécules monomères. La plupart des polymères industriels sont fabriqués à partir d'un seul type de monomère comme par exemple le polystyrène ou bien à partir de plusieurs types de monomères :

on parle alors de copolymères, comme par exemple l'acrylonitrile butadiène styrène ; il existe deux grands types de réactions de polymérisation qui fournissent différents plastomères. En fonction de la température, de la pression, des réactifs et des catalyseurs en présence, on peut jouer sur la qualité et les propriétés physiques du polymère obtenu :

3.1.5.2.1. La polymérisation par étapes ou polycondensation :

C'est une réaction chimique répétée. Au cours de la synthèse, catalysée parfois par un acide, un très grand nombre de monomères réagissent tels quels et se lient les uns aux autres. Les molécules initiales forment de plus grosses molécules, des bouts de chaîne qui associent des monomères par des liaisons covalentes simples. Les tronçons formés s'allongent en se raccordant à d'autres et finissent par former une très longue chaîne. On note dans certains cas la libération d'une molécule d'eau lors de chaque réaction. La masse molaire des composés qui se forment augmente ainsi progressivement au cours du temps de réaction alors que la concentration en monomères diminue rapidement.

3.1.5.2.2. La polymérisation en chaîne ou polyaddition :

Est une réaction qui aboutit à la formation de polymères par additions successives de monomères sur une extrémité de la chaîne macromoléculaire. Au cours de la phase d'amorçage un activateur se lie à un monomère et cette association chimique crée un centre actif d'où démarre la polymérisation. Vient ensuite une phase de propagation au cours de laquelle l'activité de ce monomère activé (M^*) se propage au dernier monomère capté en bout de chaîne selon le schéma suivant : $M^* + M \rightarrow MM^*$ $+ M \rightarrow MMM^* + M \rightarrow MMMM^* \dots$. Le polymère a la même structure chimique que le monomère dans la polycondensation en chaîne. Sa masse molaire augmente rapidement alors que la concentration du monomère diminue lentement. Le polymère dans ce cas a la même structure que le monomère car il n'y a pas de pertes de petites molécules. Enfin au cours d'une phase de terminaison, la molécule polymère rencontre une espèce chimique qui désactive le monomère en bout de chaîne. La nature de l'extrémité active détermine le nom de la réaction de polyaddition. Si l'extrémité active est un radical chimique qui possède une très grande réactivité, on parle de polymérisation radicalaire. Si l'extrémité met en jeu des extrémités ioniques on décrit des polymérisations anioniques ou cationiques. Si la formule chimique du monomère est $CH_2 = CHZ$ la formule générale d'un polymère de polyaddition est : $(CH_2 - CHZ)_n$

3.1.6 Différents types de matières plastiques :

.

3.1.6. 1. Les thermoplastiques :

Les thermoplastiques ramollissent sous l'effet de la chaleur. Ils deviennent souples, malléables et durcissent à nouveau quand on les refroidit. Comme cette transformation est réversible, ces matériaux conservent leurs propriétés et ils sont facilement recyclables. Leurs polymères de base sont constitués par des macromolécules linéaires, reliées par des liaisons faibles qui peuvent être rompues sous l'effet de la chaleur ou de fortes contraintes. Elles peuvent alors glisser les unes

par rapport aux autres pour prendre une forme différente et quand la matière refroidit, les liaisons se reforment et les thermoplastiques gardent leur nouvelle forme.

Ils représentent 80% des matières plastiques consommées en Europe en 2000 soit plus de 35 millions de tonnes ! Avant transformation, ils sont sous forme de granulés ou de poudres dans un état chimique stable et définitif car il n'y a pas de modification chimique lors de la mise en forme. Les granulés sont chauffés puis moulés par injection et le matériau broyé est réutilisable.

Le polyéthylène (PE) :

Cette matière plastique représente à elle seule environ un tiers de la production totale des matières synthétiques et constitue la moitié des emballages plastiques. Plusieurs millions de tonnes de polyéthylène sont produites chaque année car c'est un matériau extrêmement polyvalent et important sur le plan économique et écologique. Grâce à sa structure chimique simple, le polyéthylène prime sur la plupart des autres matériaux car il peut être réutilisé. Au cours de ces dernières années, le recyclage des produits usés en PE a pris de plus en plus d'importance : 50% du PE constituant les sacs poubelle est recyclé. Le polyéthylène est translucide, inerte, facile à manier et résistant au froid. Il existe différents polyéthylènes classés en fonction de leur densité. Celle-ci dépend du nombre et de la longueur des ramifications présentes dans le matériau. On distingue deux familles: le PEBD ou polyéthylène basse densité et le PEHD polyéthylène haute densité. Le PEBD est utilisé dans les domaines les plus divers. Sa densité est inférieure à celle de l'eau. Il présente une bonne résistance chimique, il est neutre chimiquement pour les denrées alimentaires. Il est transparent, peut être facilement transformé et se prête très bien au soudage. Sa durée de vie est très longue à cause de sa grande stabilité mais il se recycle bien. Les principales applications du PEBD sont des produits souples : sacs, films, sachets, sacs poubelle, récipients souples (bouteilles de ketchup, de shampooing, tubes de crème cosmétique ...)

Le PEHD est utilisé pour des objets plastiques rigides. On le trouve par exemple dans des bouteilles et des flacons, des bacs poubelles, des cagettes, des tuyaux, des fûts, des jouets, des ustensiles ménagers, des boîtes type « Tupperware », des jerricans...

Certains sacs plastiques sont constitués par du PEHD : lorsque le sac se froisse facilement sous la main, avec un bruit craquant et revient spontanément à sa forme d'origine, c'est du PEHD. Lorsque le touché est plus « gras », que le plastique se froisse sans bruit et se perce facilement avec le doigt, c'est du PEBD.

Le polypropylène (PP):

C'est aussi un polymère très polyvalent qui sert à la fois comme thermoplastique et comme fibre. Il est très facile à colorer et n'absorbe pas l'eau. On en trouve beaucoup sous forme de pièces moulées dans les équipements automobiles (pare-chocs, tableaux de bord, habillage de l'habitacle) et dans le mobilier de jardin. Ce matériau sert à fabriquer des boîtes à aliments qui résistent au lave-vaisselle parce qu'il ne fond pas en dessous de 160°C. Le polypropylène est aussi utilisé dans la fabrication de fibres synthétiques (tapis, moquettes, cordes, ficelles) mais aussi pour les emballages alimentaires en raison de son aspect brillant et de sa résistance (flacons, films, pots). Cependant, le PP film est un des plastiques usuels les plus difficiles à recycler surtout s'il est imprimé. Le contrôle de la polymérisation par catalyse permet de jouer sur la structure enfin de produire du polypropylène élastomère.

Le polystyrène (PS) :

Le polystyrène est un plastique dur, cassant et transparent. C'est un produit industriel courant largement diffusé, offrant de très nombreux usages. On le reconnaît

facilement à un blanchissement sur les zones de contraintes avant la rupture ou à sa fumée noire et à son odeur caractéristique lors de sa combustion. On l'utilise pour fabriquer du mobilier, des emballages, des grilles de ventilation, des jouets, des verres plastiques... On distingue trois types de polystyrènes :

- le polystyrène "cristal" n'a pas une structure cristalline mais porte ce nom en raison de son aspect transparent. Il polymérise sous forme de perles à haute température en présence d'un adjuvant plastifiant. C'est un plastique dur et cassant utilisé pour de nombreux types de boîtes, les boîtiers CD notamment.
- le polystyrène "choc" ou HIPS (high-impact polystyrène) ou acrylonitrile butadiène styrène est un copolymère formé par du styrène et du polybutadiène. C'est le plus commun de la famille des plastiques styréniques car il est résistant, capable de supporter des impacts plus forts que le polystyrène normal. Cet ABS est employé par l'industrie pour des produits rigides, légers et moulés (bacs à douche). Le polybutadiène a été un des premiers élastomères synthétiques à être inventé car il est très similaire au caoutchouc naturel.
- Le matériau le plus connu de la gamme est le polystyrène expansé (PSE.) Ce polystyrène est solide à 20°C, pâteux à 120°C et fondant à 160°C. C'est sorte de mousse blanche compacte inflammable et combustible. Il existe deux types de PSE : le polystyrène expansé moulé (PSE-M) obtenu à partir d'un polystyrène "expansible" et le polystyrène expansé extrudé (PSE-E). Une première expansion est opérée à la vapeur d'eau puis une période de repos permet aux perles de PS pré-expansées de perdre leur excédent d'eau. Enfin, on les expansé et on les moule à la vapeur dans la forme voulue. C'est un matériau qui sert à emballer les appareils sensibles aux chocs et qui est un très bon isolant thermique pour les plaques de doublage des murs.

Le polycarbonate (PC) :

Le polycarbonate est un matériau qui présente d'excellentes propriétés mécaniques et une bonne résistance thermique jusqu'à 120°C. On l'utilise pour la fabrication des casques de moto ou des boucliers de police. Comme il est très transparent, il sert aussi à la fabrication des CD et des DVD, des vitrages des guichets à l'épreuve des balles et des phares, feux arrière et clignotants de voitures. Enfin, sa neutralité physiologique permet son utilisation dans le domaine médical pour la fabrication de matériel et de prothèses. Par contre, il résiste mal aux contacts prolongés avec l'eau, aux agents chimiques et aux rayons ultraviolets.

Les polyesters et le polyéthylène téréphtalate (PET) :

C'est un polymère obtenu par la polycondensation de deux composants : le diméthyltéréphtalate et l'éthylène glycol. Les chaînes vont s'arranger et former des fibres résistantes. Le PET est surtout employé pour la fabrication de fils textiles, de films et de bouteilles. L'inventeur des bouteilles en PET, Nathaniel Wyeth voulait faire une bouteille incassable. Cependant, ce plastique devient mou à moyenne température. Cette propriété empêche de consigner les bouteilles en PET car il faut les laver à une température trop haute. Pour cette même raison, on ne peut pas l'utiliser pour les confitures qui sont coulées chaudes dans les pots. Il existe aujourd'hui un nouveau type de polyester plus résistant à la chaleur qui correspond à ce que l'on recherche pour les pots de confiture et les bouteilles consignées. C'est le polyéthylène naphthalate ou PEN.

Les polyacétals ou polyoxyméthylène (POM) :

Les polyacétals ont des propriétés qui les rendent irremplaçables pour des pièces à fortes exigences mécaniques comme les engrenages et les poulies. Ils sont solides, présentent les qualités de métaux tels que l'acier, l'aluminium ou le zinc. Ils résistent à la plupart des agents chimiques et ont un faible coefficient de frottement. Par contre, ils ont une densité élevée et une assez faible résistance à la température. La recherche vise à augmenter leur résistance au choc pour permettre la réalisation de plus grosses pièces.

Le polychlorure de vinyle PCV :

Il est obtenu par la polymérisation des monomères de chlorure de vinyle $\text{CH}=\text{CH}-\text{Cl}$.

Ce polymère de formule $-(\text{CH}-\text{CH}-\text{Cl})_n-$ est issu d'une réaction chimique entre de l'éthylène et de l'acide chlorhydrique, en présence d'oxygène. Il peut être soit rigide soit souple selon les ingrédients qu'on lui incorpore. Le PVC rigide qui a un aspect lisse et dur est utilisé pour les tuyaux de canalisation. Le PVC souple qui recouvre certaines pièces comme les manches de pinces a un aspect brillant. C'est après le PE, le plastique le plus utilisé au monde. Il est largement employé dans l'industrie de l'ameublement et dans le bâtiment ou le génie civil.

Les polyamides (PA) :

C'est la première matière plastique à avoir été découverte en 1938. Selon la longueur des chaînes, on obtient différents types de PA que l'on distingue par des chiffres : par exemple le PA 6.6 est le nylon. Ce sont des polymères qui offrent un bon compromis entre des qualités mécaniques, thermiques et chimiques. Les polyamides sont utilisés pour réaliser des pièces moulées dans l'appareillage ménager et automobile, des tapis et des moquettes, de la robinetterie, de la serrurerie, des engrenages, des textiles (lingerie et voilages)... L'inconvénient principal de tous les polyamides est qu'ils sont hydrophiles ce qui limite leur usage pour certaines pièces mécaniques.

3.1.6 .2. Les thermodurcissables :

Les thermodurcissables sont des plastiques qui prennent une forme définitive au premier refroidissement. La réversibilité de forme est impossible car ils ne se ramollissent plus une fois moulés. Sous de trop fortes températures, ils se dégradent et brûlent (carbonisation). Les molécules de ces polymères sont organisées en de longues chaînes dans lesquelles un grand nombre de liaisons chimiques solides et tridimensionnelles ne peuvent pas être rompues et se renforcent quand le plastique est chauffé. La matière thermodurcissable garde toujours sa forme en raison de ces liaisons croisées et des pontages très résistants qui empêchent tout glissement entre les chaînes.

Les thermodurcissables représentent 20% des matières plastiques consommées en Europe en 2000 soit environ 10 millions de tonnes. Les plus connus sont les polyuréthanes, les polyesters, les phénoplastes, les aminoplastes, les élastomères, les résines époxydes et phénoliques. Au départ, les thermodurcissables se présentent sous forme de poudres ou de résines qui subissent une transformation chimique au cours de leur chauffage, de leur refroidissement ou par l'action de durcisseurs.

Les polyuréthanes (PUR) :

Ce sont des matériaux dont les caractéristiques sont très variées avec une grande diversité de textures et de duretés. Les polyuréthanes sont les polymères les plus utilisés pour faire les mousses. Ils sont formés par l'association d'un isocyanate

(composé organique comprenant la séquence : $-N=C=O$) et par un alcool (composé organique dont l'un des carbones est lié à un ou plusieurs groupements hydroxyle -OH.) En fonction des associations chimiques réalisées avec différents monomères on peut obtenir des colles, des élastomères, des fibres (Licra) des mousses souples ou rigides grâce à des agents d'expansion, des polyuréthanes solides et compacts que l'on peut renforcer par de la fibre de verre. On les utilise pour fabriquer des matelas, des sièges de voiture, des tableaux de bord, des roues de patins à roulettes ou des chaussures de ski...

Les polyesters insaturés:

Les polyesters insaturés sont obtenus par réaction de condensation entre différents polyacides et des glycols (éthylène glycol, propylène glycol) Ces produits appelés époxydes sont des substances chimiques comportant un oxygène ponté sur une liaison carbone-carbone. Ils sont dilués ultérieurement dans un monomère non saturé comme le styrène. Quand un catalyseur est introduit dans cette résine, les produits se combinent provoquant un durcissement irréversible appelé la réticulation qui correspond à l'apparition de liaisons chimiques formant un réseau macromoléculaire tridimensionnel.

Le polyester sert surtout à fabriquer des fibres textiles artificielles, Les tissus produits sont brevetés sous les noms de Dacron, de Tergal ou de Térylène. La fibre polyester est la plus produite dans le monde car son utilisation très répandue dans l'habillement. Ses applications se sont aussi diversifiées dans l'industrie, notamment sous forme de films destinés à l'agriculture, aux travaux publics, aux coques et cabines de bateaux, aux carrosseries d'automobiles, aux piscines.

Les phénoplastes (PF) :

Dans ce groupe, une des plus anciennes matières plastiques connue est la Bakélite. Ce matériau providentiel a eu d'innombrables applications dans les domaines scientifiques et dans la réalisation d'objets: téléphones, postes de radio.

Ces résines thermodurcissables résistent très bien aux produits chimiques et à la chaleur. Elles sont également électriquement isolante. On peut les transformer par moulage et par compression pour fabriquer les poignées de casserole, de fer à repasser et des plaques de revêtement.

Les aminoplastes (MF) :

Ces produits résineux sont essentiellement utilisés en stratification sur des textiles plastifiés, les panneaux de bois agglomérés pour le mobilier de cuisine et les plans de travail.

3.1.6 3. Les élastomères :

Ces polymères présentent les mêmes qualités élastiques que le caoutchouc. Un élastomère au repos est constitué de longues chaînes moléculaires repliées sur elles-mêmes. Sous l'action d'une contrainte, les molécules peuvent glisser les unes par rapport aux autres et se déformer. Pour que le matériau de base présente une bonne élasticité il subit une vulcanisation. C'est un procédé de cuisson et de durcissement qui permet de créer un réseau tridimensionnel plus ou moins rigide sans supprimer la flexibilité des chaînes moléculaires. On introduit dans l'élastomère au cours de la vulcanisation du soufre, du carbone et différents agents chimiques. Différentes

formulations permettent de produire des caoutchoucs de synthèse en vue d'utilisations spécifiques. Les élastomères sont employés dans la fabrication des coussins, de certains isolants, des semelles de chaussures ou des pneus.

3.1.7. Notion de base sur la mécanique et thermomécanique des polymères :

3.1.7.1 Comportement contrainte-déformation :

Un grand nombre des paramètres utilisés pour caractériser les métaux, tel que le module d'élasticité, la résistance à la traction la résistance au choc et la limite d'endurance, servent à décrire les propriétés des polymères. un simple essai de traction permet de faire ressortir certains des paramètres mécaniques de nombreux polymères [23] la plupart des caractéristiques mécaniques des polymères variant beaucoup en fonction de la vitesse de déformation, de la température et de la nature chimique de milieu (présence d'eau, d'oxygène des solvant organiques, etc...). certaines modifications doivent être apportées aux méthodes d'essai et aux configurations d'éprouvette propres aux métaux lorsqu'elle sont appliquées aux polymères, notamment aux matériaux fortement élastique tels que les caoutchoucs.

La figure 3.6 présente trois types de comportement contrainte-déformation des matériaux polymères, la courbe (A) illustre le caractère en contrainte-déformation d'un polymère fragile dont la rupture s'accompagne d'une déformation élastique. La courbe (B) montre que le comportement des matériaux plastiques semblable à celui de nombreux matériaux métalliques ; la déformation élastique est toujours suivie par un écoulement plastique. Pour ça part, la courbe (C) correspond à un matériau entièrement élastique, analogue à celle des caoutchoucs (déformation réversible prononcées résultant d'une contrainte faible), que manifeste un élastomère.

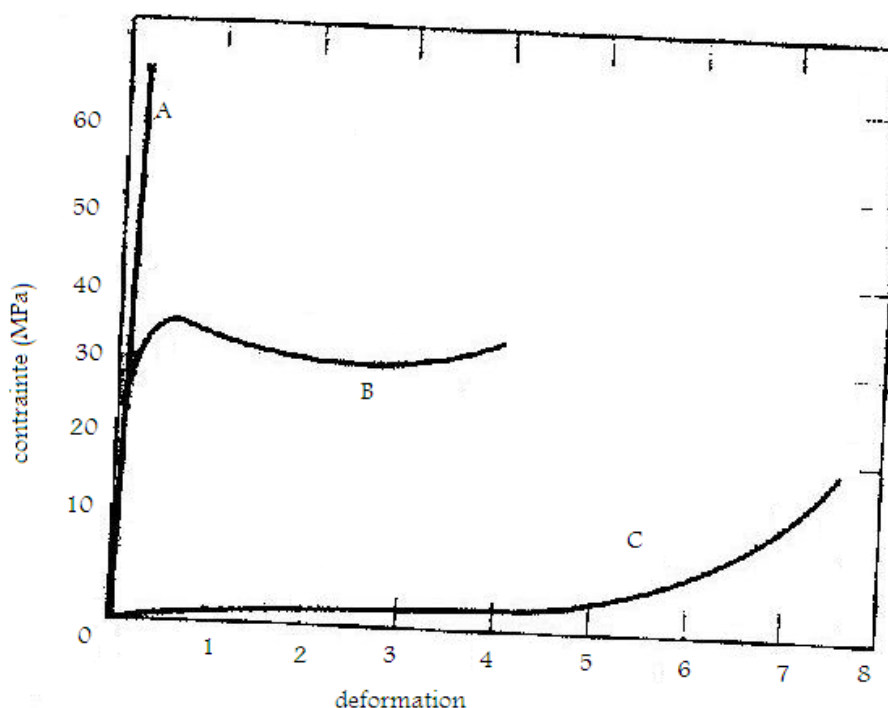


Figure 3.6. comportement contrainte -déformation des polymères
a) fragiles, b) élastique, c) élastomères.

Le module d'élasticité (aussi appelé module de traction dans le cas des polymères) et l'allongement à la rupture des polymères se déterminent de la même façon que les ceux des métaux [2] la limite d'élasticité (R_e) des polymères plastique (courbe B) équivaut à la valeur maximale de la courbe, qui se situe à la toute fin de la région d'élasticité linéaire. De plus, la résistance à la traction (R_m) correspond à la contrainte entraînant une rupture Figure 3.7 et peut prendre une valeur supérieure ou inférieure à R_e .

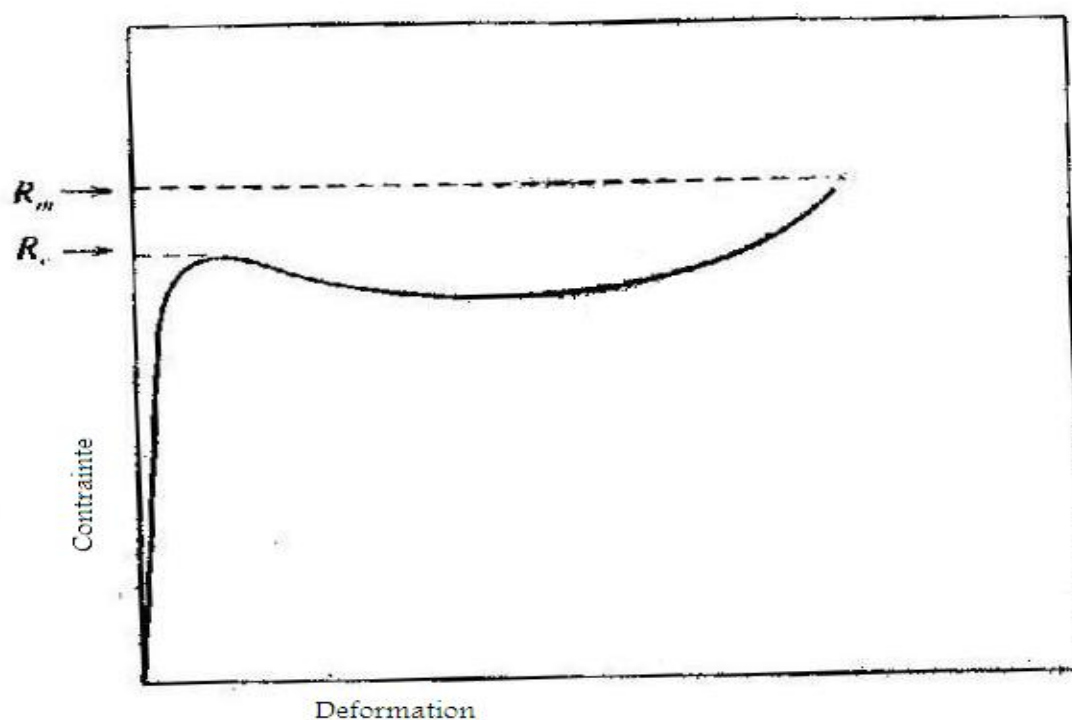


Figure 3.7 courbe contrainte -déformation d'un polymère plastique

En ce qui concerne ces polymères plastique, la résistance évoquée renvoie généralement à la résistance à la traction.

Le tableau 3 .1. Présente les propriétés mécaniques de plusieurs polymères. [Modern plastics encyclopedia'96©1995, the McGraw-hill companies.] [24]

matériau	Masse Spécifique (g/cm ³)	Module d'élasticité (GPa)	Résistance a la traction (MPa)	Limite d'élasticité (MPa)	Allongement a la rupture (%)
Polyéthylène (faible densité)	0.917-0.932	0.17-0.28	8.3-31.4	9.0-14.5	100-650
Polyéthylène (haute densité)	0.952-0.965	1.06-1.09	22.1-31.0	26.2-33.1	10-1200
Polychlorure de vinyle	1.30-1.58	2.4-4.1	40.7-51.7	40.7-44.8	40-80
Polytetrafluoroéthylène	2.14-2.20	0.40-0.55	20.7-34.5	-	200-400
Polypropylène	0.90-0.91	1.14-1.55	31.0-41.4	31.0-37.2	10-600
Polystyrène	1.04-1.05	2.28-3.28	35.9-51.7	-	1.2-2.5
Polyméthacrylate de méthyle	1.17-1.20	2.24-3.24	48.3-72.4	53.8-73.1	2.0-5.5
Phénol- formaldéhyde	1.24-1.32	2.76-4.83	34.5-62.4	-	1.5-2.0
Nylon 6.6	1.13-1.15	1.58-3.80	75.9-94.5	44.8-82.8	15-300
Polyester(polytétréphthalate d'éthylène)	1.29-1.40	2.8-4.1	48.3-72.4	59.3	30-300
Polycarbonate	1.20	2.38	62.8-72.4	62.1	110-150

Les propriétés mécaniques des polymères se distinguent à maints égards de celles des métaux .ainsi, le module d'élasticité de certains polymères fortement élastique ne dépasse pas 7 MPa, tandis que celui de certains polymères très rigides atteint 4 GPa. Par cotre, le module d'élasticité des métaux est beaucoup plus élevé et peut prendre des valeurs allant de 48GPa à 410 GPa .quant la résistance a la traction maximal, elle est de l'ordre de 100MPa pour les polymères, alors qu'elle atteint 4100MPa dans certain alliage métallique .de plus, si, pour les métaux en atteint rarement un allongement plastique supérieur a 100%, certain polymères fortement élastique subissent parfois un allongement pouvant atteint quelque 1000% !

Il faut également souligné que les caractéristiques mécaniques des polymères se modifient sensiblement en fonction des variations de température de part et d'autre de la température ambiante.

Il importe de bien comprendre les mécanismes de déformation des polymères afin d'être en mesure d'en modifier les caractéristique mécanique .a cet égard, il convient d'examiner des modèle de déformation concernant deux type de polymère ; les polymères semi- cristallins et les élastomères.

La rigidité et la résistance de polymères semi cristallins constituent souvent d'un facteur important :les mécanismes de déformation plastique et élastique de ces matériaux seront examinés a la section suivante.

3.1.7.2. Facteurs influencent sur les propriétés mécaniques des polymères :

Le traitement thermique :

Le traitement thermique (ou recuit) des polymères semi- cristallins modifie la taille et le degré de pureté des cristallites ainsi que la structure sphérolitique.

L'augmentation de la température de recuit des matériaux non étirés qui sont soumis a des traitements thermiques isopériodiques aux conséquences suivantes :

- 1) un accroissement du module d'élasticité.
- 2) une augmentation au module d'élasticité.
- 3) une diminution de la ductilité .il faut noter ici que les effets imputables au recuit sont contraires a ceux généralement observés dans les matériaux métalliques [McCrum1997] [25], soit un affaiblissement, un adoucissement et une augmentation de la ductilité.

En ce qui a trait à certaines fibres polymères étirées, le recuit a des effets inverses sur le module d'élasticité à ceux qu'il a sur les matériaux non étirés ; le module d'élasticité décroît avec la hausse de la température de recuit en raison de l'orientation des moins prononcée de la chaîne et de la cristallinité induite par la déformation.

3.2.1 Propriétés générales du polyéthylène :

Les nombreux procédés de synthèse du polyéthylène développés au cours de ces soixante dernières années conduisent à une grande plage de matériaux ayant des propriétés bien spécifiques. L'architecture chimique obtenue contrôle directement les propriétés rhéologiques et physiques.

Dans cette partie, nous rappelons les principaux modes de polymérisation du PE, puis nous décrivons l'architecture de ce polymère de l'échelle nanoscopique à l'échelle mésoscopique et enfin nous exposons ses propriétés physiques générales.

3.2.1.1 Synthèse et mise en forme du polyéthylène :

En 2000, la quantité produite de plastiques synthétiques a été de 180 millions de tonnes. Le PE à lui seul a constitué un quart de cette production en raison de son faible coût de fabrication et de ses propriétés physiques et mécaniques compatibles avec de nombreuses applications de la vie courante (Rault (2002) [26]). En effet, ce polymère permet une mise en forme généralement aisée (extrusion, injection), possède d'excellentes propriétés d'isolation électrique et de résistance aux chocs et présente une grande inertie chimique et biologique (contact alimentaire). Enfin, bien que le PE soit recyclable thermomécaniquement, le devenir des objets de PE en fin de vie reste encore la valorisation thermique pour une part majeure de la production. Le polyéthylène est un matériau thermoplastique obtenu par polymérisation de l'éthylène (C₂H₄) menant à des macromolécules composées par la répétition du monomère CH₂ (figure 3.8).

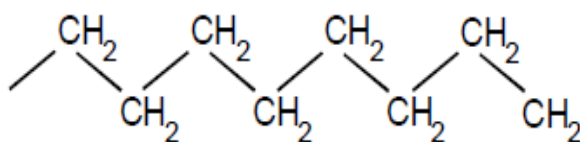


Figure 3.8 : Représentation semi-développée de la chaîne Macromoléculaire du polyéthylène

La première synthèse à l'échelle industrielle de ce matériau est réalisée en 1939 par la société anglaise ICI. Le procédé utilisé est fondé sur une polymérisation radicalaire de l'éthylène à haute pression conduisant à des chaînes ramifiées. Cette réaction de polymérisation consiste à faire réagir simultanément de l'éthylène avec divers comonomères (acétate de vinyle, esters acryliques...). Suivant le comonomère choisi, le matériau possède des propriétés particulières : résistance au froid, adhérence sur divers supports... On obtient ainsi des copolymères ou des terpolymères statistiques. L'architecture macromoléculaire irrégulière résultant de cette technique a pour

conséquence une cristallisation difficile du matériau qui est alors appelé polyéthylène à basse densité (PEBD) (figure 3.9-a).

Un autre mode de synthèse du PE apparaît dans les années 1950 : la polymérisation ionique catalysée. De nombreuses entreprises pétrochimiques déposent des brevets de synthèse sur la base de divers catalyseurs. En 1953, Ziegler dépose un brevet en collaboration avec Natta sur un catalyseur complexe $TiCl_4-AIR_3$ (AIR_3 étant un composé alkylé de l'aluminium, par exemple $Al(C_2H_5)_3$) qui est utilisé par la société Hoechst en 1955 avec la première production à grande échelle du polyéthylène à haute densité (PEHD). La synthèse de ce matériau est caractérisée par une polymérisation à basse pression des chaînes de polymère poussant par insertion du monomère dans l'interstice du catalyseur stéréospécifique $TiCl_4-AIR_3$. On obtient ainsi des chaînes avec moins de branchements (donc plus linéaires) qui mènent à un matériau plus cristallin (figure 3.9-b). D'autres systèmes à basse pression apparaissent comme les procédés Philips et Standard Oil qui utilisent respectivement des catalyseurs à base d'oxydes de chrome hexavalent et de molybdène. Les synthèses haute pression et basse pression sont à cette époque synonymes de PEBD et PEHD, respectivement. Cependant, en 1979, CDF-Chimie met au point une méthode haute pression de production du PEHD avec un catalyseur Ziegler-Natta. En 1980, cette même société développe un autre type de polyéthylène selon le même procédé, un polymère linéaire contenant des ramifications courtes. Ces dernières sont produites par copolymérisation de l'éthylène avec des alphaoléfinés (propylène, butène, octène...). Il est appelé polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL) (figure 3.9-c).

De nouveaux catalyseurs sont développés dans les années 1990 par Dow et Exxon. Ce sont les métallocènes qui ont la particularité d'assurer un meilleur contrôle de la dispersion des masses moléculaires, de la dispersion des comonomères le long de la chaîne et du degré de branchement long/branchement court d'un polyéthylène (figure 3.9-d). Ces catalyseurs sont des complexes organométalliques de Zr ou de Ti associés à du méthylaluminoxane. Contrairement aux catalyseurs Ziegler-Natta, ils présentent un site actif unique à caractéristiques stériques et électroniques bien définies permettant d'amorcer facilement la polymérisation et de conduire à des polymères stéréoréguliers. Ce procédé permet de produire de nombreux grades de PE allant d'un matériau de moyenne densité (PEMD) à un matériau de haute densité (PEHD). Grâce à ce nouveau mode de préparation, le PE est capable de répondre à des exigences techniques pointues et permet ainsi la fabrication de produits de haute technologie (tuyaux pour eau ou gaz résistant à de fortes pressions et à la fissuration, réservoirs d'essence pour automobile résistant à la chaleur et aux rayonnements...). Deux autres types de PE sont créés : le polyéthylène à bas poids moléculaire (PEBPM) et à l'inverse le polyéthylène à ultra haut poids moléculaire (PEUHPM). L'architecture macromoléculaire des différents PE contrôle les propriétés du matériau à l'état fondu (la rhéologie), ce qui influence le procédé de mise en forme, puis les propriétés mécaniques du produit fini (Audureau (1982) [27], Hert (1982) [28], Trotignon et al. (1996) [29], Carrega et al. (2000) [30], Rault (2002) [26]).

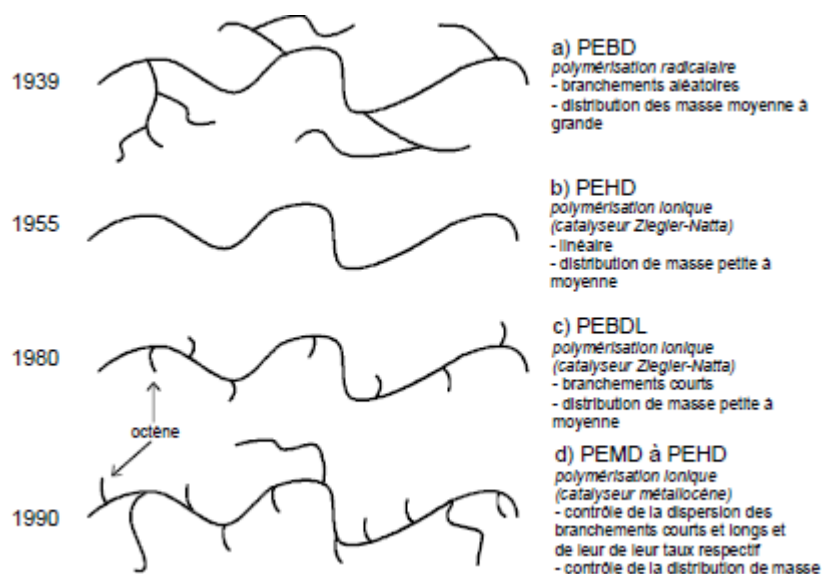


Figure 3.9 : Evolution du mode de synthèse du polyéthylène
(Audureau (1982) [27], Rault (2002) [26])

Les différents grades de PE se mettent en œuvre par les techniques classiques. L'extrusion est la technique employée pour la fabrication des produits longs. Elle consiste à convoyer, à fondre et à pomper sous pression une formulation donnée. Suivant la géométrie voulue, il existe différents dispositifs de post-extrusion : extrusion de profilés (plaques, joncs, tubes ou fils), extrusion-gonflage (films), extrusion-soufflage (corps creux). Le polyéthylène est également mis en œuvre par les techniques d'injection (pièces moulées) ou de moulage par compression (plaques) (Trotignon et al. (1996) [29], Carrega et al. (2000) [30]). L'aptitude rhéologique à la mise en oeuvre est le premier critère de sélection pour adopter une technique donnée de transformation. Le contrôle le plus répandu dans l'industrie est la mesure de l'indice de fluidité IF ou "melt index". Il correspond au débit de matière en grammes à travers un capillaire (aux dimensions imposées par des normes) à 190 °C sous une charge de 2,16 kg et ce, pendant 10 minutes. Ce paramètre dépend de la longueur des chaînes et des ramifications. En effet, plus les chaînes sont compactes, plus IF est élevé. En outre, cet indice est couplé à un autre test qui consiste à déterminer des courbes de viscosité d'un matériau. La viscosité exprimée en Pascal \times seconde (Pa.s) est le rapport de la contrainte sur la vitesse de déformation soit pour un cisaillement donné. Deux stades existent : 1) le domaine Newtonien aux faibles cisaillements.

2) le domaine non Newtonien aux grands cisaillements.

L'indice de fluidité et la viscosité non Newtonienne d'un grade de PE influencent par exemple les conditions d'utilisation d'une extrudeuse.

3.2.1.2 Description multi -échelle du matériau

3.2.1.2.1 Structure macromoléculaire

Dans une macromolécule, les liaisons fortes covalentes assurent la cohésion entre chaque atome. Le squelette ainsi formé possède une certaine masse moléculaire. Dans le cas du polyéthylène linéaire, la macromolécule est obtenue par la répétition n fois du motif $-(CH_2)-$ de masse molaire M_m , n étant appelé degré de polymérisation. La masse moléculaire de la chaîne est donc $M = n M_m$. Cependant, les synthèses de

polymères conduisent toujours à un mélange de macromolécules de longueurs différentes. Dès lors, un tel matériau se caractérise par une fonction de distribution des masses moléculaires $N_i = f(M_i)$, où N_i est le nombre de mole de l'espèce i de masse moléculaire M_i . On définit la masse moléculaire moyenne en nombre \bar{M}_n et la masse moléculaire moyenne en poids \bar{M}_w par les relations suivantes :

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

Le rapport \bar{M}_w / \bar{M}_n est une mesure de l'étalement de la répartition des masses moléculaires que l'on désigne sous le vocable d'indice de polymolécularité IP et est en général compris entre 2 et 10 pour le polyéthylène. La distribution massique des macromolécules est accessible à l'aide de la méthode de chromatographie par perméation de gel (GPC) (appelée également chromatographie par exclusion stérique (SEC)) qui permet de fractionner les espèces macromoléculaires selon leurs tailles. En outre, suivant le mode de synthèse, les macromolécules sont caractérisées par la nature et le taux de branchements courts (BC) ou longs (BL). Une branche courte est une molécule contenant 1 à 6 carbones, tandis que le second type de branche possède plusieurs centaines d'atome de carbone. Généralement, le PEBD radicalaire contient 10 à 25 BC et 2 à 8 BL pour 1000 carbones, alors que le PEHD linéaire contient seulement 1 à 5 BC pour 1000 carbones. La teneur en branches courtes à un carbone (CH₃) est mesurable par spectroscopie infrarouge. De plus, la fréquence des branches courtes contenant plus d'un carbone et des branches longues est déterminée par résonance magnétique nucléaire (NMR) avec du C¹³ ou du H². D'autres méthodes permettent d'accéder au taux de BL comme le couplage de la GPC et d'un viscosimètre (Audureau (1982) [27], Trotignon et al (1996) [29], Yan et al. (1999) [31], Zhang et al. (2004) [32]).

La présence des branches longues influence les propriétés du polymère à l'état fondu (la rhéologie). En effet, d'après Hert (1982) [28], Yan et al. (1999) [31], lorsque le taux de BL augmente, la viscosité non Newtonienne diminue. Parallèlement, l'étirage d'un matériau fondu ayant des BL demande une contrainte plus importante et atteint un taux de déformation plus faible qu'un matériau linéaire fondu. En outre, les ramifications longues n'influencent pas de manière significative le taux de cristallinité du PE. En revanche, le taux de BL modifie la taille des lamelles cristallines (Yan et al. (1999) [31]). Les ramifications courtes, quant à elles, n'ont pas d'effet sur les propriétés rhéologiques. Elles agissent principalement sur les processus de cristallisation du PE.

Une chaîne macromoléculaire est caractérisée par une conformation locale qui correspond à l'orientation relative des segments et des groupes latéraux des chaînes. La conformation locale dépend de la structure covalente locale et des interactions entre atomes et groupements d'atomes. Elle résulte des possibilités de rotation autour des liaisons covalentes (figure 3.10-a) en fonction de l'encombrement stérique des différents groupements fixés sur la chaîne (figures 3.10-b et c). Une seconde caractéristique des chaînes macromoléculaires est la conformation globale à l'échelle de la chaîne. Elle définit la position relative des atomes de carbone constituant l'ossature de la chaîne. Dans le cas du PE, la chaîne macromoléculaire peut adopter

deux conformations globales : en pelote statistique (figure 3.11-a) ou en zigzag plan (figure 3.11-b).

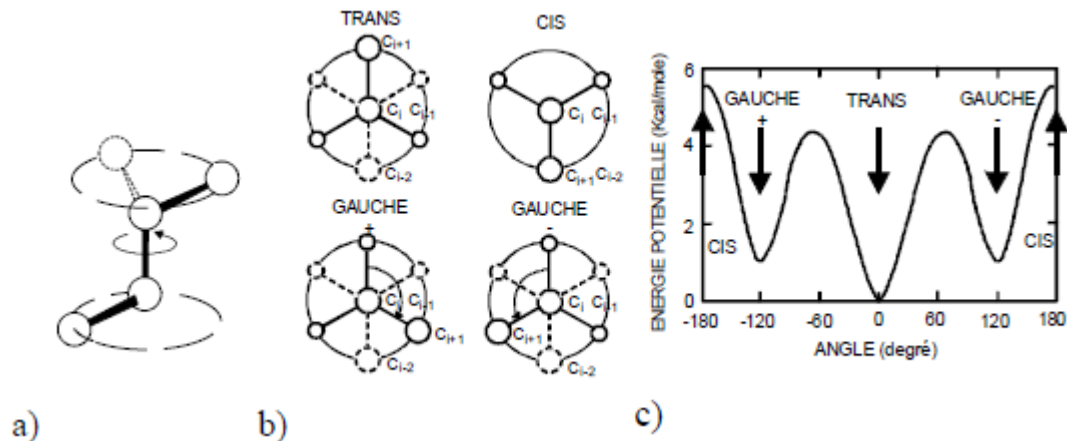


Figure 3.10 : Conformation locale du polyéthylène

a) Rotation d'une liaison covalente b) Convention d'angle de Newmann ; c) Potentiel d'interaction (Dahoun (1992) [33])

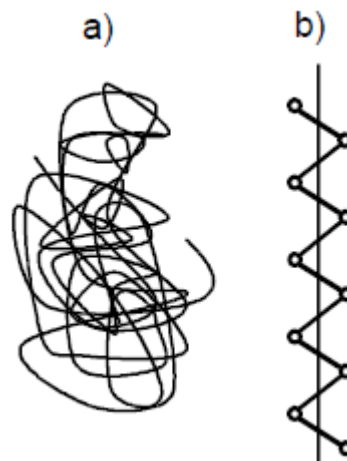


Figure 3.11: Conformations globales de la chaîne macromoléculaire du polyéthylène a) Pelote statistique ; b) Zigzag plan

3.2.1.2.2 Phase amorphe et phase cristalline

La phase amorphe se caractérise par l'absence d'ordre moléculaire à grande distance. En effet, les chaînes ont une conformation de pelote statistique car elles sont désordonnées et enchevêtrées (figure 3.11-a). Dès lors, à l'état solide, elles ont la même conformation qu'à l'état fondu. Les enchevêtrements jouent un rôle important dans le comportement viscoélastique de la phase amorphe. En effet, lorsque le temps de la déformation est faible devant le temps caractéristique du polymère (temps de relaxation), les enchevêtrements sont considérés comme les nœuds d'un réseau tridimensionnel, ce qui donne naissance à un comportement de type élastique. Au contraire, si le temps de la déformation est élevé devant le temps de reptation des chaînes, les enchevêtrements peuvent se déplacer et le matériau présente un comportement de type visqueux (Rault (2002) [26]).

Si un certain nombre de conditions sont réunies (régularité structurale et refroidissement lent) (Monasse (1990) [34]), le refroidissement d'un polymère semi-cristallin à partir de l'état liquide provoque une cristallisation de ses chaînes macromoléculaires. Dès lors, elles s'arrangent parallèlement les unes par rapport aux autres et un processus de repliement multiple d'une même chaîne en segments de

longueur voisine se produit pour former les lamelles cristallines (figure 3.12). La structure la plus stable du PE correspond à une maille orthorhombique (dont les paramètres de maille mesurés par Bunn en 1939 sont $a = 0,740$ nm, $b = 0,493$ nm et $c = 0,253$ nm) contenant des chaînes en zigzag plan (figure 3.12). D'autres structures cristallines existant sous certaines conditions sont reportées dans la littérature, comme la maille monoclinique ou la maille hexagonale (Tsubakihara et al. (1991) [35]).

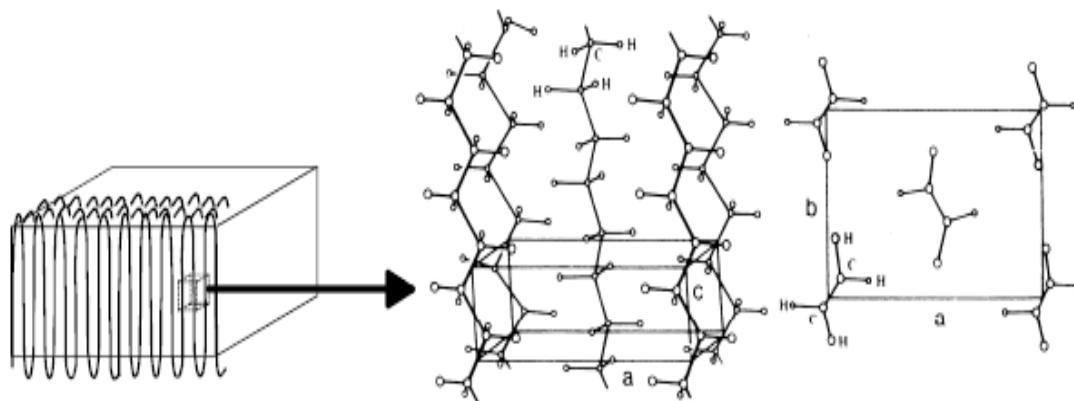


Figure 3.12 : Structure cristalline du polyéthylène

Le processus de cristallisation est contrôlé par les cinétiques de germination et de croissance qui nécessitent une surfusion (Monasse (1990) [34]). A la fin de cette transformation, la morphologie cristalline du polyéthylène est caractérisée par des lamelles torsadées (figure 3.13). D'après Abo el Maaty et Basset (2001) [36], Patel et Basset (2002) [37] et Lotz et al. (2005) [38], la formation de lamelles torsadées est due à deux phénomènes en compétition pendant la croissance des cristallites : i) la mise en ordre des surfaces de replis des chaînes macromoléculaires et ii) l'avance radiale des lamelles. Aux basses températures de cristallisation (< 127 °C), l'avance radiale des lamelles est prépondérante. Ainsi, on a d'abord formation des lamelles cristallines de forme plane avec des surfaces de replis parallèles à l'axe \vec{c} mais désordonnées. La mise en ordre des surfaces de replis a alors lieu pour éliminer les contraintes de surface des lamelles en inclinant certaines chaînes suivant les plans $\{201\}$. Cela donne aux lamelles un profil torsadé le long de l'axe \vec{b} (figure 3.13). L'épaisseur des lamelles cristallines, déterminée par diffraction des rayons X aux petits angles, est comprise entre 10 et 30 nm dans le cas du polyéthylène. De la compaction des segments de chaîne selon la maille orthorhombique, il en résulte une masse volumique assez élevée, égale à $0,997$ g/cm³ et supérieure à celle du matériau à l'état amorphe ($a = 0,854$ g/cm³)

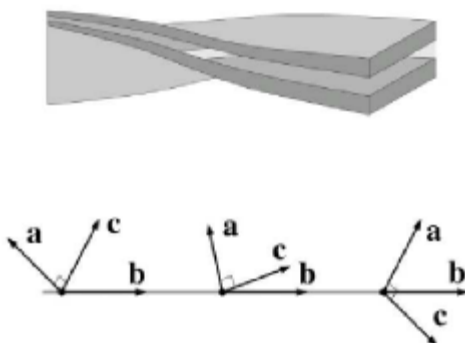


Figure 3.13 : Lamelles torsadées du polyéthylène

Dans une lamelle cristalline, la cohésion entre les segments de chaîne est assurée par les forces de van der Waals qui ont une énergie beaucoup plus faible que les liaisons covalentes à l'intérieur des molécules (tableau I.1.1). Ces forces inter et intra moléculaires jouent un rôle important au cours de la déformation des cristaux de polymère.

Tableau 3.2 : Energie et distance des interactions de van der Waals et des liaisons covalentes (Rodriguez (1982), [39])

Type de liaison	covalente		van der Waals		
	C - C	C - H	C...C	C...H	H...H
Energie (kJ/mol)	19,8	23,7	0,1 - 0,5	0,7 - 1,2	0,1 - 0,5
Distance (nm)	0,154	0,109	0,34 - 0,85	0,29 - 0,7	0,23 - 0,6

3.2.1.2.3 Morphologie semi -cristalline

La morphologie semi-cristalline du PE à haute densité se présente localement comme un ensemble de lamelles cristallines, séparées entre elles par une phase amorphe (figure 3.14). Les deux phases sont liées entre elles par des segments de chaîne macromoléculaire appelés molécules de lien, car ces dernières peuvent participer à la formation de plusieurs lamelles cristallines en même temps (Monasse (1990) [34], Haudin (1995) [42], Nitta et Takayanagi (1999, 2000) [40]).

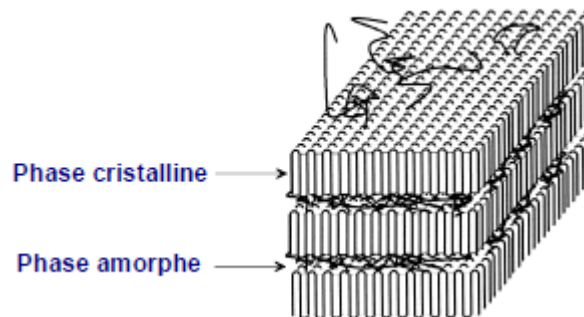


Figure 3.14 : Structure d'un polymère semi-cristallin

A l'échelle mésoscopique, la croissance radiale de lamelles cristallines reliées entre elles par la phase amorphe forme une structure sphérolitique. La figure I.1.8 montre une telle morphologie dans le cas d'un grade de PEHD. On observe un ensemble de sphérolites de forme grossièrement polyédrale ayant un aspect d'annelures concentriques. Ce phénomène est expliqué par le profil torsadé des lamelles (figure 3.15).

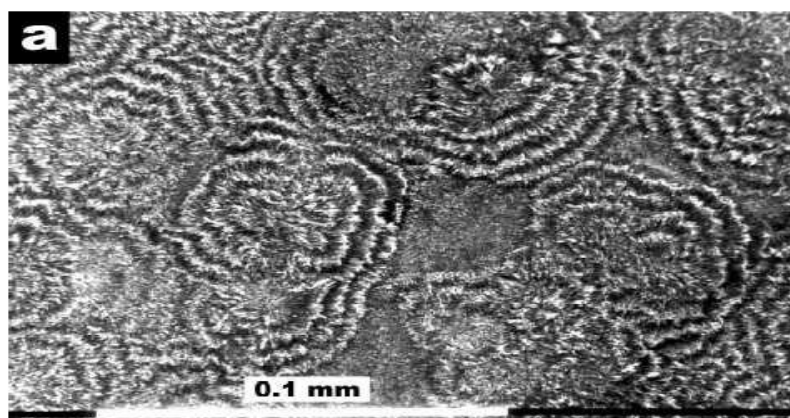


Figure 3.15 : Sphérolites de polyéthylène à haute densité observés au microscope électronique à balayage (Amornsakchai et al. (2000) [41])

3.2.1.3 Propriétés physiques générales

3.2.1.3.1 Cristallinité et fusion

Dans les polymères semi-cristallins, il est important de connaître la proportion massique ou volumique de la phase cristalline car celle-ci influence directement les propriétés mécaniques. Le mode de polymérisation de ces matériaux conduit à des taux de cristallisation variables. Ils sont d'autant plus difficiles à cristalliser que les chaînes sont longues (M_n ou M_w importante) et possèdent des ramifications courtes (Audureau (1982) [27], Hert (1982) [28], Trotignon et al. (1996) [29], Dlubek et al. (2002) [42]). En effet, ces dernières gênent l'arrangement macromoléculaire. Le taux de cristallinité est exprimé en masse (X_{cm}) ou en volume (X_{cv}) et se détermine par des méthodes volumétriques comme la densitométrie. En effet, à partir de la détermination expérimentale de la masse volumique ρ du matériau et en considérant l'additivité des fractions volumique de la phase amorphe (de densité volumique ρ_a) et cristalline (de densité volumique ρ_c), le taux de cristallinité en masse et en volume est donné par les relations suivantes :

$$X_{cm} = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a}$$

$$X_{cv} = X_{cm} \cdot \frac{\rho_c}{\rho}$$

Cependant, ces relations supposent que la densité de la phase amorphe entre cristallites est égale à la densité du matériau totalement amorphe obtenu par trempé, ce qui est une approximation (Rault (2002) [26]).

La figure 3.16 met en évidence l'effet du taux et de la nature des branchements courts et l'influence du taux de branchement long sur la masse volumique du PE. On note sur la figure 3.16-a une diminution de la densité du matériau lorsque le taux de branchement court augmente. De plus, pour un même indice de BC, on constate une diminution de la masse volumique lorsque la longueur des chaînes latérales augmente (Audureau (1982) [27]). En outre, lorsque la quantité de ramification longue augmente dans le PEHD, la densité du matériau reste constante (figure 3.16-b) (Yan et al. (1999) [31]).

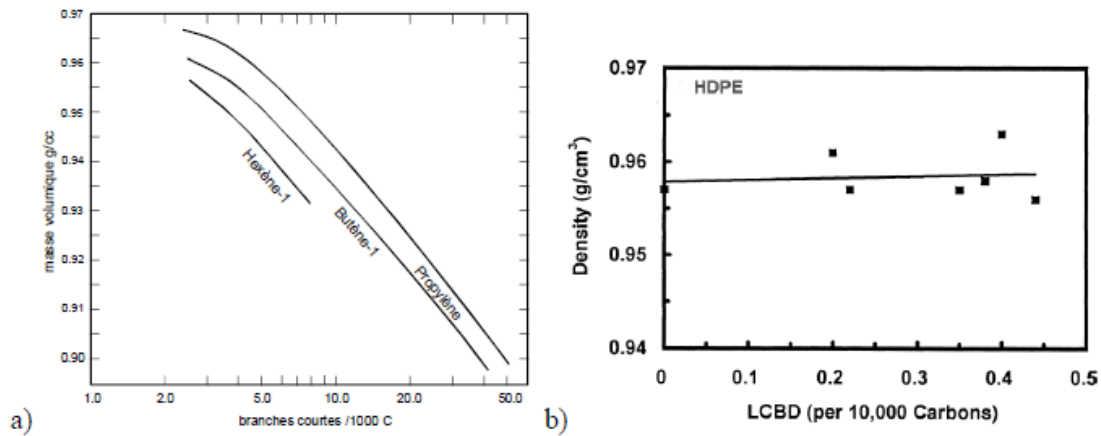


Figure 3.16 : Variation de la masse volumique du PE en fonction
 a) du taux et de la nature des branchements courts (Audureau (1982) [27])
 et b) du taux de branchement long (Yan et al. (1999) [31])

Une deuxième technique de mesure de la cristallinité est la diffraction des rayons X aux grands angles. En effet, on obtient un cliché de diffraction qui est analysé comme la superposition d'un halo amorphe et d'un spectre cristallin. Après déconvolution des pics cristallins et du halo amorphe, le taux de cristallinité en masse est déterminé selon la méthode de Hermans et Weidinger, c'est à dire par l'aire totale des pics cristallins C divisé par l'aire totale de tous les éléments diffractant cristallins et amorphe $C + A$ (Haudin (1995) [42], Schrauwen (2003) [43]) :

$$X_{cm} = \frac{C}{C + A}$$

A partir du taux de phase cristalline dans le matériau et de la mesure de la longue période l_p obtenue par diffraction des rayons X aux petits angles, on détermine l'épaisseur moyenne des lamelles l_c (Schrauwen (2003) [43]) :

$$l_c = X_{cv} \cdot l_p$$

De plus, on a accès à X_{cm} par analyse enthalpique différentielle. En effet, la mesure de l'enthalpie de fusion ΔH_f du matériau permet de déterminer X_{cm} à partir de l'expression suivante :

$$X_{cm} = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0}$$

où ΔH_f^0 représente l'enthalpie de fusion du PE totalement cristallin. Cette valeur est de 292 J/g d'après Wunderlich (1976) [44] et Ghijssels et Waals (1980) [45]. La température de fusion dépend de la taille des lamelles cristallines. Ainsi, comme le matériau possède une certaine distribution de taille de lamelle, le processus de fusion se produit dans une plage de température dépendant de cette distribution. On définit alors une température de fusion moyenne T_f qui est la température où le maximum d'énergie est absorbé par la fusion. A chaque température de fusion T_{fx} correspond une taille de lamelle l_{cx} selon la relation de Gibbs-Thomson :

$$T_{fx} = T_f^0 \cdot \left(1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H_f^0 \cdot l_{cx}} \right)$$

où T_f^0 représente la température de fusion du cristal de dimension infinie et σ_e est l'énergie de surface du plan de repliement des chaînes. A partir des données de la littérature, nous prenons $T_f^0 = 141,4 \text{ °C}$ et $\sigma_e = 0,07 \text{ J/m}^2$ (Wunderlich (1976) [44]). Cependant, au cours de la montée en température du dispositif d'analyse

calorimétrique, un phénomène de réorganisation du matériau par recuit peut avoir lieu. Ainsi, ΔH_f et par conséquent X_{cm} peuvent être surestimés. Les thermogrammes d'analyse enthalpique différentielle de trois grades de PE ayant différentes structures moléculaires sont représentés à la figure 3.17-a. Les trois matériaux sont 1) le PEBD radicalaire contenant des ramifications courtes et longues, 2) le PEHD linéaire contenant peu de branche courte) un mélange de ces deux polymères. La température de fusion moyenne de ces trois matériaux augmente en passant d'un matériau branché à un matériau peu branché (Norton et Keller (1984) [46]). On constate ainsi que l'épaisseur moyenne des lamelles augmente lorsque le nombre de ramification diminue. Ce phénomène est dû à la fois à la quantité de BC et au taux de BL. Effectivement, d'après Yan et al. (1999) [31], la taille des lamelles cristallines diminue lorsque l'indice de BL augmente. En outre, la cristallinité n'est pas modifiée par la quantité de BL (figure 3.17-b).

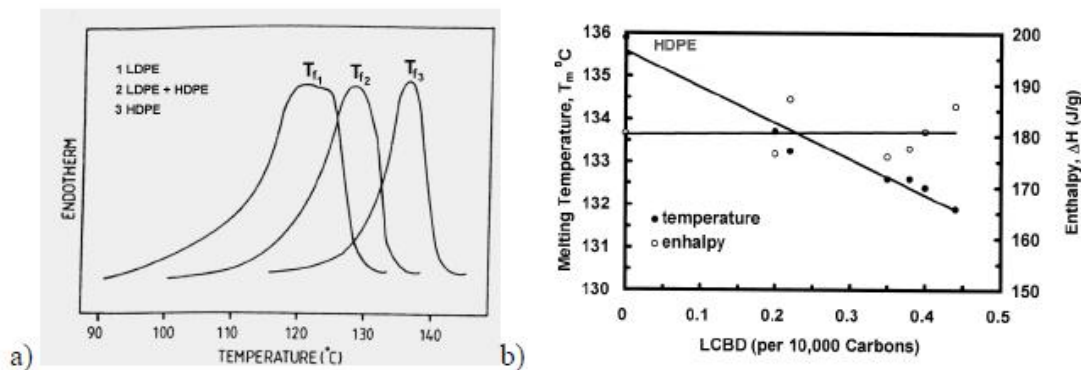


Figure 3.17 : a) Thermogrammes d'analyse enthalpique différentielle de trois PE d'architectures macromoléculaires différentes (Norton et Keller (1984) [46]) et b) effet du taux de branchement long sur la température et l'enthalpie de fusion du PEHD (Yan et al. (1999) [31])

3.2.1.3.2 Processus de relaxation

Trois processus de relaxation sont généralement observés dans le PE : γ , β et α par ordre de température croissante (figure 3.18), Leung et al. (1988) [47], Pegoretti et al. (2000) [48], Sirotkin et Brooks (2001) [49], Rault (2002) [26]). Ces différents processus sont mesurables par spectroscopie mécanique (matériau soumis à une déformation alternative) ou diélectrique (matériau soumis à un champ électrique alternatif).

La relaxation γ qui a lieu vers T (ou T_g) = -120 °C caractérise des mouvements moléculaires dans la phase amorphe. C'est la relaxation principale associée à la transition vitreuse (Rault (2002) [26]). Plus le taux de cristallinité est élevé, moins le pic est intense (diminution de la quantité de phase amorphe) et plus T est importante. Cette température de transition vitreuse varie inversement avec la masse moléculaire en nombre. En outre, le nombre et la disposition des ramifications (branches courtes ou longues) dans une macromolécule influent sur la transition vitreuse. D'un point de vue général, plus les branchements sont petits et symétriques, plus la température de transition vitreuse est faible. L'énergie d'activation de la transition vitreuse est comprise entre 50 et 100 kJ/mol (Rault (2002) [26], Pegoretti et al. (2000) [48]).

La deuxième relaxation a lieu aux alentours de T_β = -20 °C. L'origine de cette transition est beaucoup plus controversée que la transition vitreuse. Effectivement, d'après la littérature, trois processus collectifs participent à cette relaxation :

- 1) des mouvements de segments de chaînes de la phase amorphe (Arridge (1975), Pegoretti et al. (2000) [48], Sirotkin et Brooks (2001) [49] et Fu et al. (2003) [50]),
- 2) des mouvements de molécules de la région interfaciale phase amorphe / phase cristalline (Castagnet (1998) [51], Sirotkin et Brooks (2001) [49] et Rault (2002) [26])

3) des mouvements de boucles de repliement "libres" dans les lamelles cristallines (Pegoretti et al. (2000) [48]). Cependant, il est généralement admis que l'intensité de ce phénomène augmente avec le nombre de branchements latéraux courts et longs (Pegoretti et al. (2000) [48] , Sirotkin et Brooks (2001) [49] , Fu et al. (2003) [50]). En effet, d'après la figure 3.18, cette relaxation est beaucoup plus marquée pour le PEBD branché que pour le PEHD linéaire. Ces ramifications participent directement et indirectement au processus. Ainsi, d'après Arridge (1975) [52], les points de branchement sur la chaîne principale dissipent l'énergie fournie au système au cours de la sollicitation. De plus, selon ce même auteur, les ramifications gênent le processus de mise en ordre des repliements de chaînes dans les lamelles, créant ainsi les boucles "libres" dont le mouvement contribue à la relaxation. L'énergie d'activation de cette transition est comprise entre 120 et 400 kJ/mol (Rault (2002) [26], Pegoretti et al. (2000) [48]). La relaxation α se produit entre $T = 50$ et 100 °C et s'explique par des mécanismes intralamellaires Arridge (1975) [52]), Leung et al. (1988) [47]), Sirotkin et Brooks (2001) [49])). Ils se caractérisent par des mouvements coopératifs impliquant toute la longueur des chaînes cristallines se traduisant par un glissement des chaînes par cisaillement. Plus le taux de cristallinité et l'épaisseur des lamelles augmentent, plus la transition α est marquée et plus T est élevée. L'énergie d'activation de ce processus est comprise entre 100 et 400 kJ/mol. Par ailleurs, cette relaxation α se caractérise dans certains cas par l'apparition d'un second pic noté α' (figure 3.18). L'origine de ce phénomène est très controversée. En effet, d'après Pegoretti et al. (2000) [48]), ce second pic est dû à une cristallinité inhomogène au sein du matériau. Ward (1971) [53] suggère que le pic α' résulte de phénomènes de glissement à la surface des lamelles conduisant à une flexion de celles-ci. Une dernière approche provient des travaux de Gaucher-Miri (1995) [54] montrant que α provient d'un glissement inhomogène des lamelles (ces dernières se transformant en plusieurs blocs) et α' résulte au contraire d'un glissement homogène des lamelles (ces dernières étant peu fragmentées).

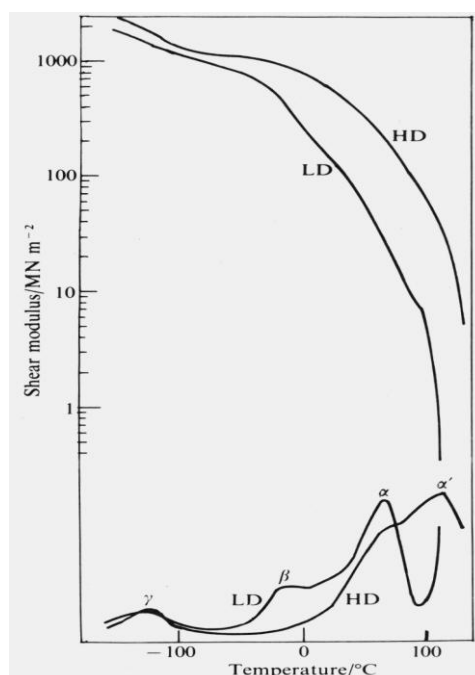


Figure 3.18 : Evolution du module élastique ($\log E'$) du facteur de dissipation ($\tan \delta$) en fonction de la température lors d'analyses mécaniques dynamiques réalisées sur le PEHD et le PEBD (Arridge (1975) [52])

3.2.2 Comportement mécanique des polymères semi-cristallins :

Dans cette partie, nous nous intéressons au comportement mécanique des polymères semi -cristallins en nous appuyant sur des corrélations entre micromécanismes de déformation et lois de comportement. Nous avons vu dans le paragraphe précédent que les relaxations caractéristiques d'un matériau traduisent l'activation de mécanismes moléculaires différents suivant la température. En dessous de la température de transition vitreuse, la phase amorphe est rigide. Dès lors, la déformation plastique s'opère par la formation et la propagation de bandes de cisaillement dans l'amorphe vitreux (Rault (2002) [26]) et par cisaillement des lamelles. Au dessus de la température de la relaxation, la phase amorphe possède un comportement caoutchoutique tandis que le glissement des lamelles est facilité car les processus de nucléation et de propagation des dislocations sont thermiquement activés. Notre étude porte sur le comportement mécanique du polyéthylène aux températures comprises entre T_g et T_f et plus précisément entre la température ambiante et 110 °C. Nous allons donc détailler les processus microscopiques et macroscopiques qui ont lieu entre ces deux températures.

3.2.2.1 Micromécanismes de déformation

3.2.2.1.1 Déformation de la phase amorphe ;

La phase amorphe du matériau est caractérisée par une partie libre contenant des enchevêtrements et une partie liée aux lamelles cristallines. Le rôle mécanique de cette phase est la transmission de contrainte d'une cristallite à un autre par l'intermédiaire de molécules de lien. Ces connexions interlamellaires sont des points de réticulation physique qui confèrent à la phase amorphe une certaine résistance mécanique. En outre, le glissement des chaînes au niveau des enchevêtrements est une source de déformation irréversible.

Il existe deux modes de déformation de la phase amorphe impliquant les molécules de lien et les empilements de lamelles : le glissement interlamellaire et la séparation interlamellaire. Le glissement lamellaire correspond au cisaillement parallèle de deux lamelles cristallines l'une par rapport à l'autre sous l'effet d'une contrainte de cisaillement (Haudin et G'Sell (1995) [42]) (figure 3.19-b). La séparation interlamellaire se traduit par une variation de la distance entre deux lamelles lorsqu'une contrainte est appliquée perpendiculairement à ces lamelles (Haudin et G'Sell (1995), (figure 3.19-c). Cette déformation a pour conséquence une diminution de la densité de la phase amorphe et une création de microcavités (Balta-Calleja et Peterlin (1970), Friedrich (1983), Kramer (1983), Tijssens et al. (2000), Castagnet et al. (2000)). Ces deux mécanismes provoquent uniquement la déformation de la phase amorphe.

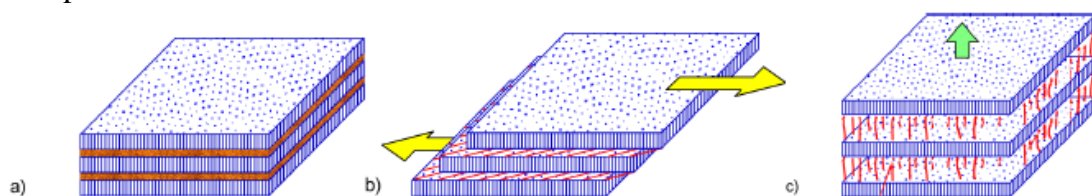


Figure 3.19 : Mécanismes de déformation interlamellaire, a) Etat non déformé, b) Glissement interlamellaire et c) Séparation interlamellaire (Haudin et G'Sell(1995) [42])

3.2.2.1.2 Déformation de la phase cristalline :

Dans un cristal métallique, le glissement consiste en un déplacement de blocs cristallins le long d'un plan atomique dense bien défini. Ce dernier est appelé plan de glissement, tandis que la direction de ce processus est qualifiée de direction de glissement. En réalité, le glissement ne se produit pas en bloc mais progressivement, de proche en proche, grâce au mouvement de dislocation.

Les cristallites de polymère se déforment également par un mécanisme de glissement. Cependant, contrairement aux métaux, seuls sont actifs les systèmes de glissement dont le plan contient l'axe des chaînes. Cette restriction est due à la présence des liaisons covalentes le long des chaînes. Ainsi, dans un cristal de polymère, le plan de glissement doit contenir la direction des macromolécules. Les cisssions critiques résolues des systèmes de glissement dans les cristaux de polymères dépendent des liaisons de van des Waals entre les chaînes macromoléculaires. Si la direction des macromolécules est $[001]$, les plans de glissement ont comme indices de Miller et les directions de glissement ont deux orientations possibles : 1) parallèle à l'axe des chaînes $\langle 001 \rangle$ et 2) perpendiculaire à l'axe des chaînes $\langle uv0 \rangle$ (figure 3.20). Un système de glissement $\{hk0\}\langle 001 \rangle$ est nommé "chain slip", alors qu'un système de glissement du type $\{hk0\}\langle uv0 \rangle$ est appelé "transverse slip". Dans le polyéthylène, les systèmes de glissement parallèles aux chaînes sont $(100)[001]$, $(010)[001]$ et $\{110\}[001]$ tandis que les systèmes de glissement perpendiculaires à la direction des chaînes sont $(100)[010]$, $(010)[100]$ et $\{110\}\langle 110 \rangle$ (figure 3.21) (Dahoun (1992) [33]).

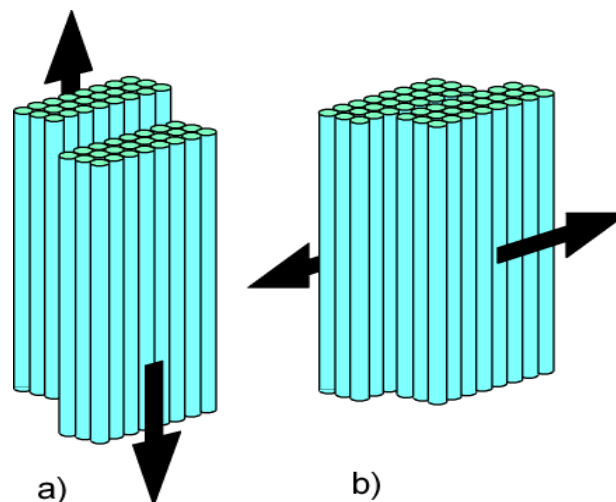


Figure 3.20 : Processus de glissements a) parallèle et b) perpendiculaire aux chaînes des lamelles cristallines .Dahoun (1992) [33]

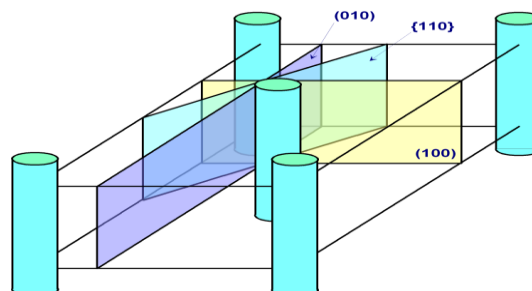


Figure 3.21 : Système de glissements perpendiculaires aux chaînes des cristallites (Dahoun (1992) [33])

La déformation du cristal de polyéthylène induite par la formation et le mouvement des dislocations a été très étudiée au cours de ces 40 dernières années et a donné lieu à de nombreux modèles (Ritchie (2000) [55]). D'après Ritchie (2000), dans un système de glissement $\{hk0\}\langle 001\rangle$, le mouvement des dislocations dans une cristallite de polyéthylène provoque le déplacement d'une chaîne de deux distances interatomiques l_c entre carbone du fait de la conformation "trans" des chaînes (figure 3.22). De cette façon, les chaînes de la phase cristalline ayant subi le glissement retrouvent les mêmes interactions avec leurs chaînes voisines. Le mécanisme de multiplication des dislocations dans une lamelle de PE est différent de celui des métaux. Les lamelles cristallines sont trop fines pour que le mécanisme de Frank et Read soit opérationnel. Par conséquent, c'est l'activation thermique des dislocations plus que le glissement qui contrôle leur processus de multiplication.

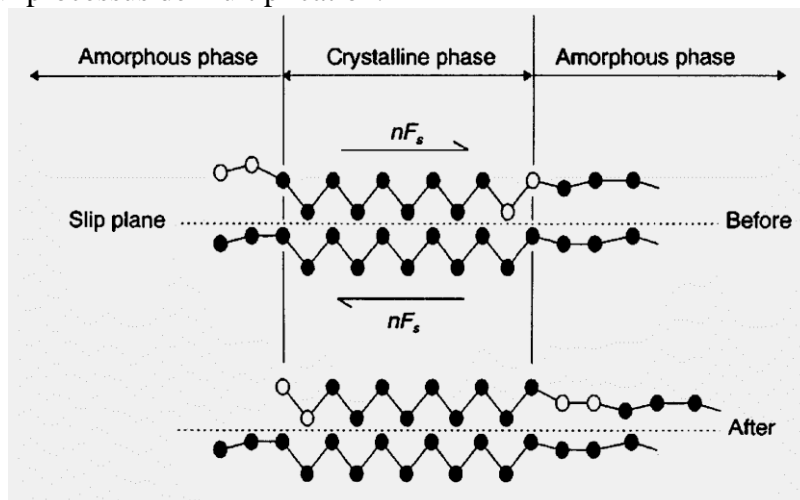


Figure 3.22 : Glissement dans un cristal de polyéthylène ● CH₂ (Ritchie (2000) [55])

3.2.2.1.3 Fragmentation des lamelles cristallines ;

Lors d'un effort de traction, les lamelles cristallines et les zones amorphes sont soumises à des déformations en traction, en cisaillement, en flexion ou en compression selon leur orientation au sein du sphérolite (Nitta et Takayanagi (1999, 2000) [40]), Fond et G'Sell (2001) [56]). Les mécanismes de déformation de la phase amorphe et de la phase cristalline interagissent pendant la destruction de la morphologie semi-cristalline. Parmi ces modes locaux de déformation, l'action d'un cisaillement sur la structure "sandwich" lamelles/couches amorphes conduit à une destruction de l'ordre cristallin par fragmentation de la phase cristalline (figure 3.23). Selon Schultz (1974) [57], Haudin (1982) [42], et Friedrich (1983) [58], ce mécanisme de cisaillement est précédé par la séparation et le glissement interlamellaire (figures 3.23-b et 3.23-I) donnant lieu à la formation de microvides entre les lamelles. Lorsque les chaînes amorphes sont totalement étirées, le cisaillement intervient au niveau des cristallites, privilégiant les systèmes de glissement parallèles aux chaînes. On obtient ainsi une orientation des chaînes cristallines vers la direction de traction. Parallèlement, les phénomènes de cavitation s'amplifient au cours de la transformation où la densité et la taille des microcavités augmentent (figure 3.23-II). Sous l'effet combiné de la séparation interlamellaire et du glissement intracristallin, la déformation conduit à une fragmentation de la structure (figures 3.23-c et 3.23-II), suivie d'un dépliement de certains segments de chaînes appartenant aux lamelles. Il en résulte une structure microfibrillaire contenant des cavités orientées parallèlement à l'axe de sollicitation (figures 3.23-d et 3.23-III).

D'après Fond et G'Sell (2001) [56], ce mécanisme de destruction des cristallites par traction et cisaillement est amplifié par un effet de compression latérale des lamelles.

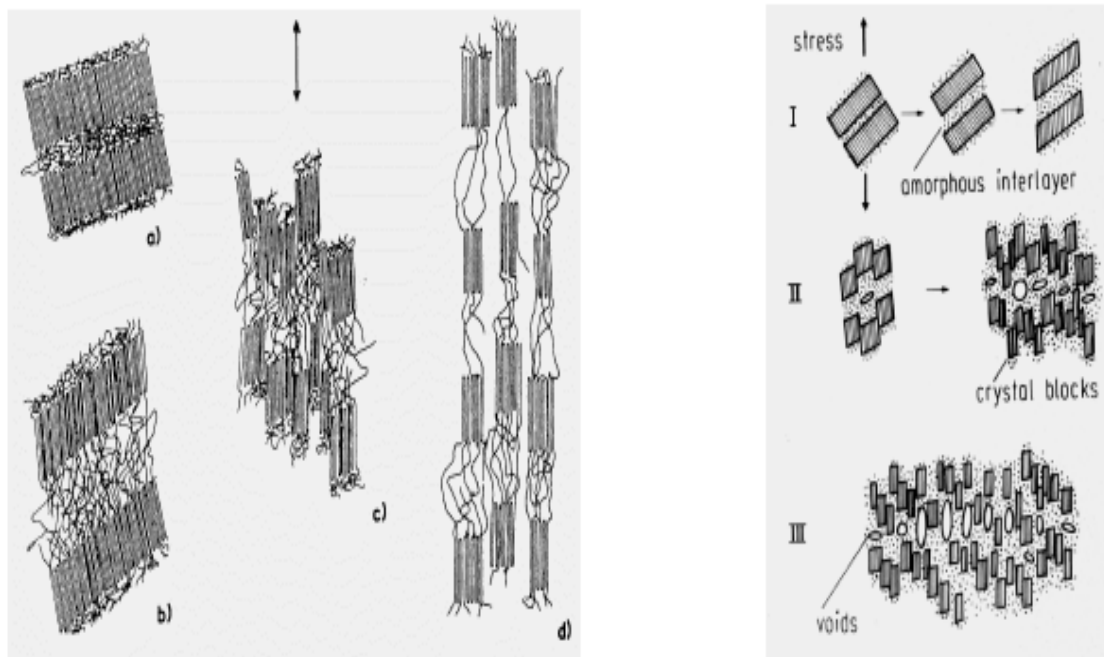


Figure 3.23: Mécanismes de fragmentation des lamelles cristallines : modèles de Schultz (1974) [57] sans cavitation et de Friedrich (1983) [58] avec cavitation. Lorsque les lamelles cristallines ont une orientation qui ne favorise pas les mécanismes de déformation de type cristallographique, Nitta et Takayanagi (1999, 2000) [40] proposent un modèle de fragmentation des cristallites. Après l'ouverture ou l'évasement des phases amorphes entre lamelles, les chaînes macromoléculaires étirées entre les lamelles (les molécules liens) soutiennent la force externe et transmettent l'effort aux cristallites (figure 3.24-a). Ces dernières sont soumises à des forces de flexion (figure 3.24-b) et finissent par se fissurer en donnant naissance à plusieurs blocs (figure 3.24-c).

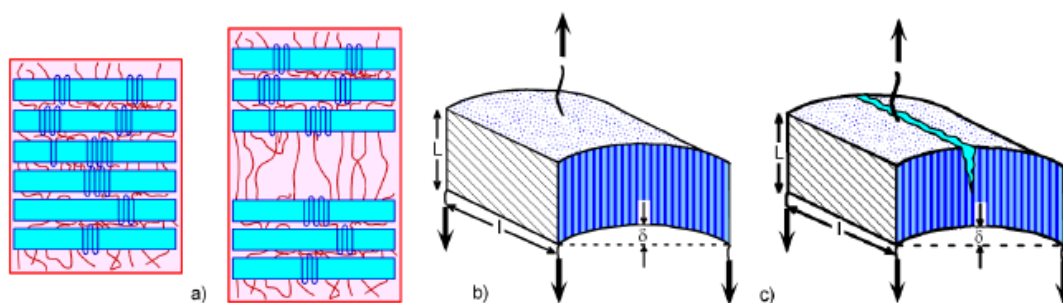


Figure 3.24 : Mécanisme de fragmentation des lamelles cristallines selon Nitta et Takayanagi (2000) [40] : a) Séparation interlamellaire, b) Flexion des lamelles et c) Rupture des lamelles

3.2.2.1.4 Déformation des sphérolites

Les sphérolites se déforment par une combinaison de deux processus de déformation : un processus homogène et un processus inhomogène (ou hétérogène). La déformation homogène pure est caractérisée par une déformation simultanée de toutes les régions des sphérolites qui évoluent vers une forme ellipsoïdale avant d'être totalement détruits lors de la formation de la structure micro-fibrillaire. Les phénomènes de cavitation sont très limités au cours de ce mode de déformation. La déformation

inhomogène pure, quant à elle, s'explique par une localisation de la déformation dans certaines régions intrasphérolitiques et/ou intersphérolitiques, tandis que les autres régions ne subissent aucun processus de déformation. Les sphérolites sont ensuite totalement transformés en microfibrilles. Cette localisation de la déformation se traduit par des processus de cavitation marqués.

L'intensité relative de ces phénomènes homogènes et inhomogènes dépend des conditions expérimentales de l'essai mécanique. D'après Predecki et Thornton (1970) [59], ce type de déformation se produit majoritairement à haute température ($T > T_{\alpha}$). Au contraire, si $T_{\gamma} < T < T_{\alpha}$, la déformation devient en très grande partie inhomogène. En outre, d'après Hay et Keller (1965) [60], plus l'épaisseur de l'échantillon augmente, plus la déformation inhomogène est favorisée. A l'intérieur des sphérolites, la déformation des lamelles dépend de l'orientation des chaînes cristallisées par rapport à l'axe de sollicitation. Selon Aboulfaraj et al. (1995) [61] et Haudin et G'Sell (1995) [42], on doit distinguer trois régions :

- une région équatoriale (figure 3.25-a) où la direction des chaînes est parallèle à l'axe de traction. La déformation plastique par glissement intracristallin de cette région est très difficile. Le mécanisme le plus actif est la séparation interlamellaire qui peut donner lieu à la formation de microcavités sous certaines conditions. Ce processus est suivi par un mécanisme de fragmentation par flexion des lamelles (Nitta et Takayanagi (1999, 2000) [40]).
- une région diagonale (figures 3.25-b et 3.25-d) caractérisée par une orientation oblique des lamelles par rapport à la direction de traction. Dans cette zone, les lamelles sont soumises à un cisaillement provoquant le glissement interlamellaire puis à une séparation interlamellaire et enfin on assiste à une déformation plastique des lamelles conduisant à la fragmentation de celles-ci.
- une région polaire (figure 3.25-c) où la direction des chaînes est orthogonale à l'axe de traction. Dans cette zone, la compression latérale due à la déformation des zones diagonales provoque une fragmentation précoce des cristaux.

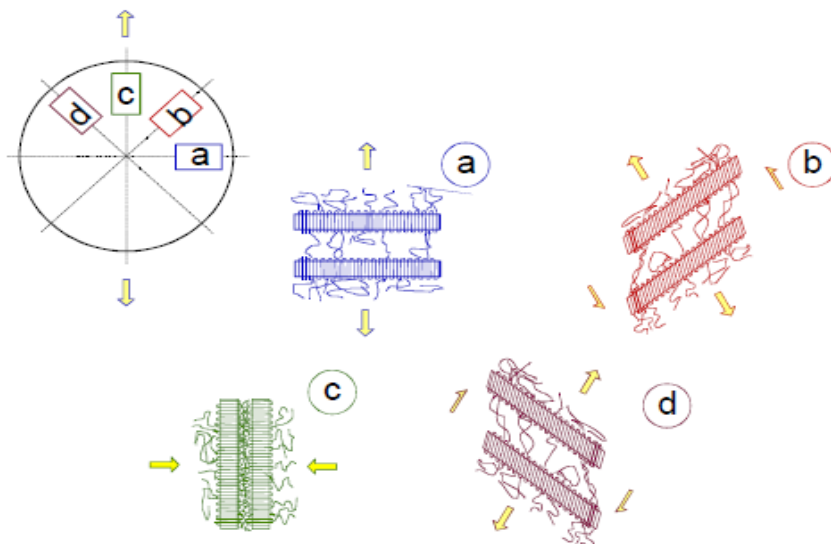


Figure 3.25 : Déformation des régions a) équatoriales, b) et d) diagonales et c) polaires des sphérolites (Aboulfaraj et al. (1995)[61], Haudin et G'Sell (1995) [42])

Butler et Donald (1997) [62] ont examiné les processus de déformation plastique de films minces de PE, en mettant en évidence des phénomènes de déformation inhomogène de la superstructure sphérolitique. La déformation débute par une séparation intersphérolitique via la phase amorphe et se localise aux nœuds séparant trois sphérolites (figure 3.26-a). Lorsque la contrainte augmente, la déformation se

localise dans les zones équatoriales des sphérolites. Ce second phénomène est aggravé par la propagation de la déformation intersphérolitique à l'intérieur des sphérolites. Ces deux mécanismes de déformation, ainsi que la déformation des zones diagonales, conduisent à la création de zones microfibrillaires de faible densité à l'origine des craquelures (figure 3.26-b). Ces phénomènes de séparation intersphérolitique ont également été observés dans le PE massif.

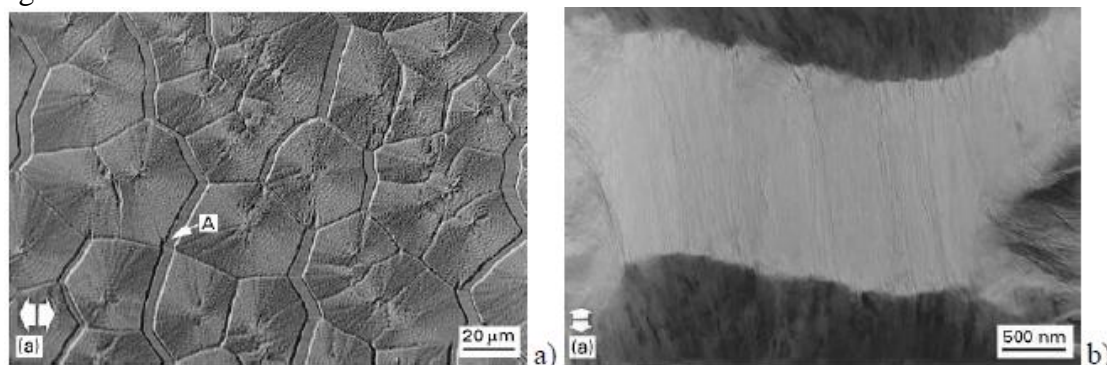


Figure 3.26 : Observations du polyéthylène étiré à 20 % : a) Image d'un ensemble de sphérolites obtenue au microscope optique ; b) Zone fibrillaire intersphérolitique observée au microscope électronique à transmission (Butler et Donald (1997) [62])

3.2.2.2 Comportement plastique macroscopique

3.2.2.2.1 Essais de traction :

Les premières études du comportement plastique des polymères semi-cristallins, réalisées dans les années 60, étaient basées sur des lois nominales qui ne tiennent pas compte des instabilités plastiques (striction) se produisant au cours de la déformation. Plusieurs recherches ont établi le comportement plastique vrai du matériau et à caractériser les micromécanismes de déformation qui le contrôlent.

Des exemples de comportement nominal du PE déformé en traction à la température ambiante sont donnés à la figure 3.27. Dans cette dernière, on observe l'influence de l'indice de fluidité IF sur la courbe nominale charge – extension. L'évolution de la charge en fonction de l'extension est caractérisée par trois stades : 1) un domaine viscoélastique, 2) une transition entre les stades viscoélastique et plastique avec un crochet de traction et 3) un domaine plastique où l'on constate un phénomène de durcissement plastique. La présence de ce crochet est due au non prise en compte de la réduction de section de l'éprouvette au cours de la déformation. Lorsque l'IF augmente, la limite élastique diminue, le domaine plastique subit un raccourcissement et le phénomène de durcissement est moins marqué (Vincent (1960) [63]). Ces phénomènes sont respectivement expliqués par la diminution de la masse moléculaire, par une diminution de la proportion des cisaillements intracristallins dans la déformation totale et par une orientation plus faible des chaînes. Ces résultats sont partiellement confirmés par les lois de comportement vrai du PEHD. En effet, Hillmansen et al. (2000) [64] observent un durcissement de moins en moins prononcé lorsque la masse moléculaire du matériau diminue mais parallèlement, une augmentation de la limite élastique est notée. Le taux de cristallinité a également une grande influence sur le seuil plastique. En effet, plus le matériau est cristallin, plus la limite élastique est élevée.

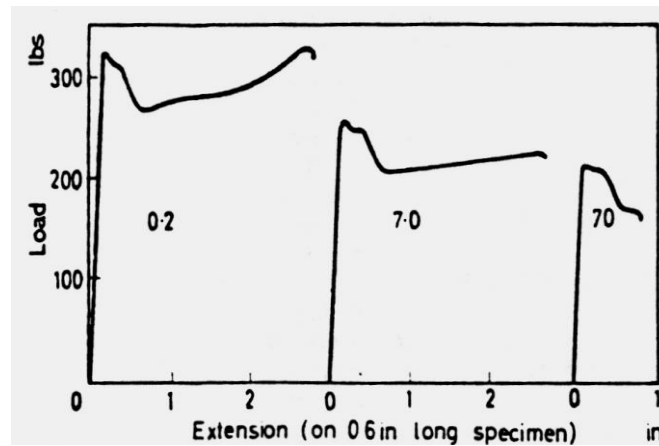


Figure 3.27 : Influence de l'indice de fluidité du polyéthylène branché sur le comportement nominal en traction réalisée à la température ambiante et sous 0,3 in/s (Vincent (1960) [63])

Des courbes de traction représentatives du comportement vrai du PEHD sont montrées à la figure 3.28. Cette dernière met en évidence l'influence de la vitesse de déformation et de la température sur l'évolution de la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie obtenue en traction. Contrairement au comportement nominal (figure 3.27), le comportement vrai ne comporte pas de crochet de traction. Lorsque la vitesse de déformation diminue ou lorsque la température augmente, la limite élastique chute et le phénomène de durcissement plastique diminue d'intensité. En effet, si la température augmente, la viscosité des chaînes amorphes diminue donc le réarrangement de la texture amorphe est facilité. De plus, le glissement intralamellaire demande moins d'énergie car les processus de formation et de propagation des dislocations sont thermiquement activés. Lorsque la vitesse de déformation diminue, les frottements résultant des mécanismes de glissement entre les chaînes amorphes et cristallines sont plus faibles. Dès lors, la déformation de la phase amorphe et des cristaux de polymère demande moins d'énergie.

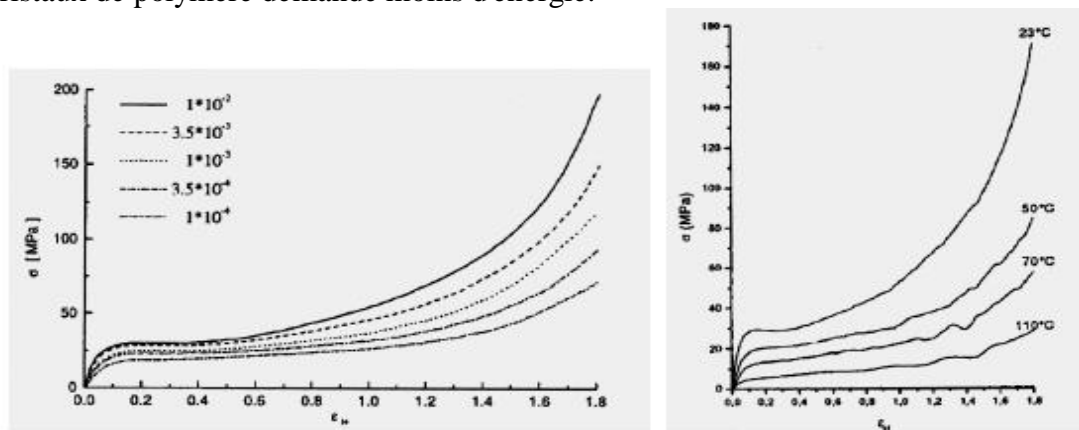


Figure 3.28 : Influence de la vitesse de déformation (à la température ambiante) et de la température (sous la vitesse de 5.10^{-3} s^{-1}) sur la loi de comportement vrai du PEHD déformé en traction [62]

3.2.2.2.2 Essais de fluage :

Tout comme les essais de traction, les premiers essais de fluage étaient caractérisés par des courbes nominales. La figure 3.29 met en évidence l'influence du taux de branchement court sur l'évolution de la déformation en fonction du temps lors d'essais nominaux de fluage réalisés sur du PE. Les courbes sont caractérisées par trois domaines de déformation non élastique : 1) un stade primaire où la déformation

augmente rapidement avec le temps, 2) un stade secondaire caractérisé par une stabilisation de la déformation et 3) un stade tertiaire où l'on constate une réaugmentation rapide et constante de la déformation avec le temps. Ce stade tertiaire coïncide avec la formation de la striction. Effectivement, lorsque la section de l'éprouvette diminue brutalement, la contrainte macroscopique augmente rapidement car la force imposée est constante. Dès lors, la déformation du matériau s'accélère.

En outre, bien que le taux de branche courte soit faible, celui-ci a une grande influence sur le comportement en fluage de PE. En effet, lorsque le taux de BC augmente, la vitesse de déformation diminue dans les différents stades et le stade tertiaire est retardé. Ainsi, la "résistance" du matériau au fluage augmente lorsque le taux de branchement court augmente. De plus, le taux de cristallinité influence directement le comportement en fluage du matériau. En effet, à isocontrainte imposée, plus X_{cm} est important, plus le stade tertiaire est retardé.

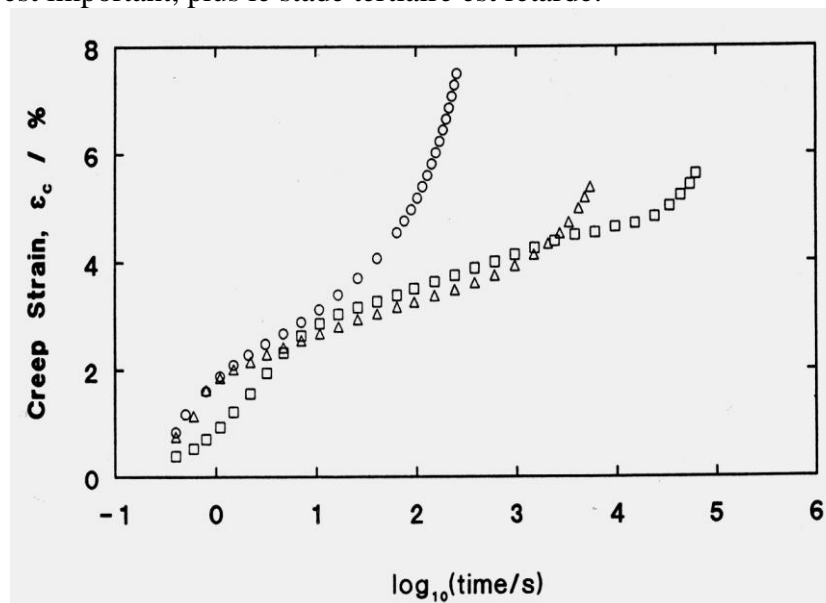


Figure 3.29 : Influence du branchement court sur le comportement en fluage du PE sous une charge de 0,3 GPa à 22,5 °C (taux de butyles pour 1000 carbones : 0 (○), 0,4 (Δ) et 1,3 (□)) [62]

Une corrélation entre le comportement nominal et le comportement vrai en fluage est représentée à la figure 3.30. Dans cette étude, le PEHD est déformé en fluage à 60°C sous différentes forces constantes (comportement nominal) ou contraintes constantes (comportement vrai) (G'Sell et al. (1995) [65]). Ces deux types de comportement sont caractérisés par des courbes déformations – temps ayant une allure différente. En effet, lorsque la réduction de section est prise en compte (comportement vrai), il n'existe pas de domaine de fluage tertiaire. Ainsi, l'évolution de la déformation vraie en fonction du temps est composée de deux stades après la déformation élastique) un domaine où la déformation vraie augmente rapidement avec le temps) un domaine caractérisé par une stabilisation de la déformation vraie avec le temps car l'état de contrainte s'est homogénéisé dans le volume de matériau sondé. Plus la contrainte imposée est importante, plus le second domaine débute tôt.

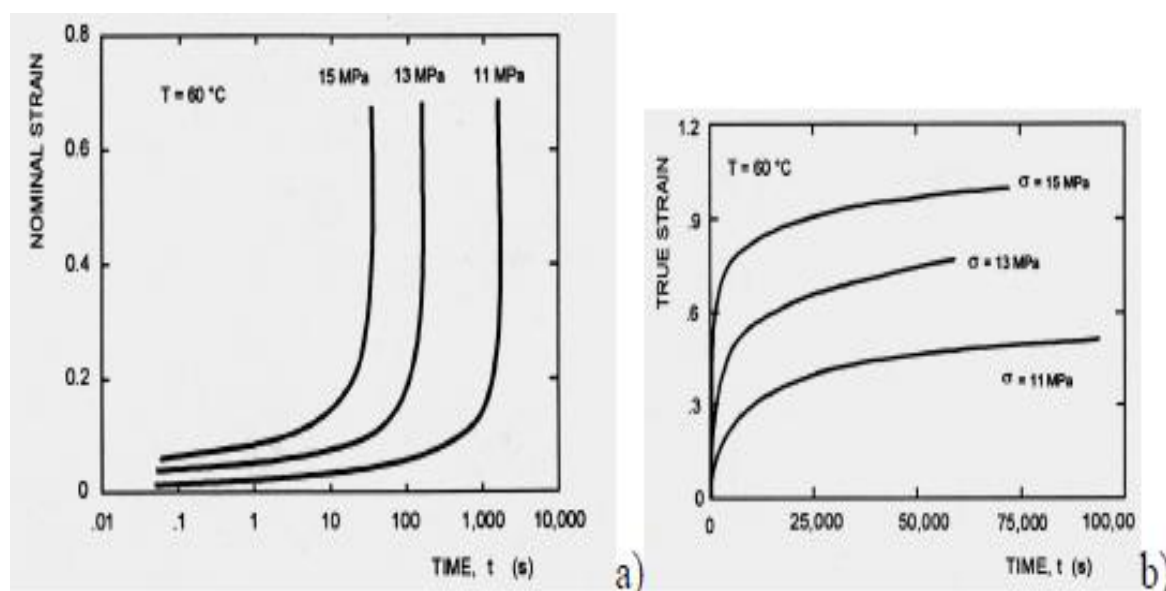


Figure 3.30 : Essais de fluage a) nominaux et b) vrais du PEHD à 60 °C
(G'Sell et al. (1995) [65])

3.2.2.3. Rupture

La rupture d'un matériau est la phase ultime de la déformation de sa structure. Tout processus d'endommagement ou de rupture passe par deux étapes: la nucléation de défauts microscopiques, et la propagation de ces défauts vers des défauts macroscopiques.

3.2.2.3.1 Amorçage des défauts

Le problème de l'amorçage des défauts est délicat à traiter. On peut distinguer les défauts préexistants dans la structure (défauts de conformation ou de compacité), et les défauts induits par sollicitation mécanique (création de volume libre par dilatation en traction), ou par coupures de chaînes. Notons que la rupture intervient lorsque l'énergie élastique due à une sollicitation quelconque stockée dans une liaison devient supérieure à son énergie de dissociation. Dans les polymères semi-cristallins, la rupture intervient préférentiellement dans la phase amorphe, au niveau d'une molécule lien entre deux cristallites, lieu de fortes concentrations de contraintes. Lorsque la molécule lien est étirée au maximum, deux mécanismes peuvent se produire: la rupture d'une liaison de la chaîne, ou bien l'extraction de la chaîne hors du cristallite auquel elle était liée. Ces deux mécanismes sont en compétition et dépendent de la morphologie semi-cristalline, en particulier de la cohésion du cristal et de la densité des molécules liens.

3.2.2.3.2 Craquelures

Une fois un défaut créé au sein du matériau, la concentration des contraintes développée autour de celui-ci engendre la propagation d'une fissure qui s'accompagne

en général, dans les thermoplastiques, d'une transformation de la structure du polymère en tête de fissure, avec la formation d'une zone fibrillée appelée craquelure ("craze") [Rabinowitz et Beardmore 1972[66], Kambour 1973[67]].

Morphologie Les craquelures sont des régions très localisées de déformation plastique qui apparaissent en fond de fissure lors de la rupture en tension des polymères amorphes ou semi-cristallins. Des observations en microscopie électronique à transmission ont montré qu'il s'agissait de régions constituées d'une forêt de fibrilles orientées dans la direction de traction, qui s'étirent entre les deux interfaces craquelure/volume [Kramer 1983] [68]. Ces fibrilles permettent à la craquelure de transmettre des contraintes, ce qui n'est pas le cas des fissures. Le diamètre de ces fibrilles est généralement de l'ordre de la dizaine de nm et l'espace interfibrillaire du même ordre de grandeur. La longueur étirée des fibrilles peut atteindre plusieurs dizaines de μm . Il a par ailleurs été observé un réseau de fibrilles transverses qui relie les fibrilles principales [Miller et Kramer 1991[69]]. Elles assurent un transfert des contraintes dans la craquelure dans la direction de propagation de la fissure.

Croissance La formation des craquelures s'accompagne d'une cavitation locale et d'une fibrillation des chaînes moléculaires dans la direction de traction. Dans les polymères semicristallins, ce mécanisme est étroitement lié aux mécanismes spécifiques de la structure lamellaire (Figure 3.31). Les craquelures croissent et s'élargissent en étirant du matériau dans les fibrilles à partir d'une "zone active". Celle-ci, constituée de polymère ramolli, a une épaisseur de l'ordre de la largeur des fibrilles [Miller et al. 1991] [70]. Par ailleurs, l'étirement des fibrilles pendant la croissance de la craquelure peut s'accompagner de leur renforcement par alignement des chaînes dans la direction de traction. Des auteurs ont proposé des modèles mécaniques pour rendre compte de ces mécanismes [Argon et Salama 1977[71], Kramer 1983[68], Brown 1991[72]].

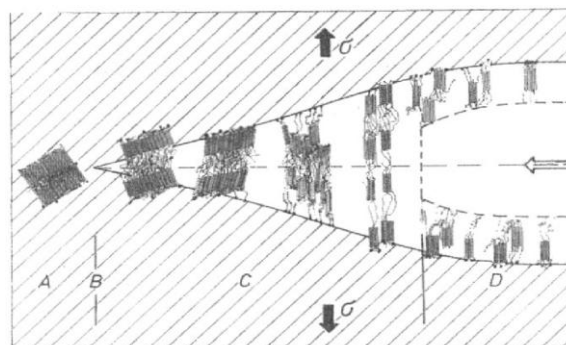


Figure 3.31. Initiation et croissance d'une craquelure dans un polymère semi-cristallin. AB : Cavitation interlamellaire, BC : séparation lamellaire, C : cisaillement et fibrillation et D : formation de la fissure. D'après Kausch et al. [1999] [73]

3.2.2.3.3. Rupture :

La transformation de la craquelure en fissure, à l'interface fissure/craquelure, s'accompagne de la rupture des fibrilles soit par désenchevêtrement, soit par scission des chaînes macromoléculaires. Néanmoins les mécanismes de rupture des craquelures sont encore mal élucidés.

Notons enfin que, en général, la formation de craquelures est en compétition avec d'autres mécanismes de déformations plus ou moins localisées, et qui ne s'accompagne pas de fibrillation ou de cavitation, ou bien avec des mécanismes de déformations plastiques homogènes. En fonction du chargement, de la géométrie et de la température, on peut observer des transitions de l'un à l'autre de ces mécanismes.

3.2.2.3.4. Transitions entre modes de rupture

Comme tous les polymères amorphes, les polymères semi-cristallins présentent une transition ductile-fragile. Dans le cas du polyéthylène, la température de cette transition T_{DF} est proche de la température de transition vitreuse: $T_{DF} \approx T_g \approx 100^\circ\text{C}$. L'interprétation de ce comportement n'a pas été encore totalement élucidée [Verdu 1992] [74]. Une propriété particulière aux semi-cristallins est la possibilité d'une transition ductile-fragile double avec deux modes de rupture fragile : une rupture interlamellaire (ou intrasphérolitique) et une rupture intersphérolitique [Sandt 1982[75], Schultz 1984[57]]. On peut alors établir pour les polymères semi-cristallins une carte des domaines de comportement à la rupture dans l'espace température/vitesse (Figure 3.32).

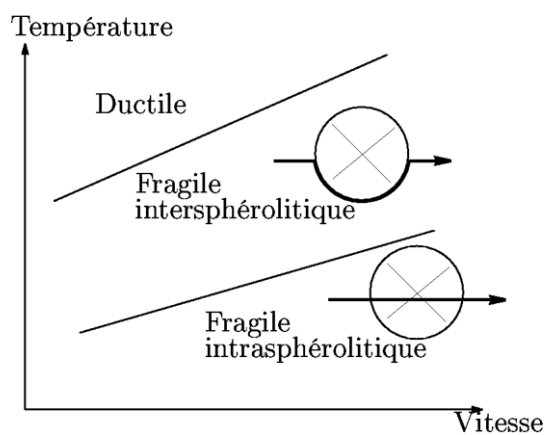


Figure 3.32. Carte des domaines de comportement à la rupture dans l'espace température/vitesse pour les polymères semi-cristallins, d'après Verdu [1992] [74].

Chapitre 4 : Adhésion entre un polymère et un substrat métallique

Chapitre 4. Adhésion entre un polymère et un substrat métallique :

4.1. Introduction :

Les surfaces métalliques, sont toujours recouvertes d'une couche d'oxyde de faible épaisseur (20 à 40 Å), partiellement hydrolysée. La figure 4.1 présente le schéma de l'extrême surface d'une feuille métallique (J.C. Bolger [76]), qui est composée d'une couche d'oxyde, riche en groupements hydroxyles chimisorbés. Celle-ci est recouverte de plusieurs couches moléculaires d'eau physisorbées (formation de liaisons hydrogènes). Un chauffage peut éliminer partiellement ces couches d'eau dès 120°C (J.H. De Boer, al [77]). Plusieurs types d'oxydes hydratés coexistent. De plus, cette surface présente naturellement une certaine rugosité due à la mise en forme et à la présence des oxydes.

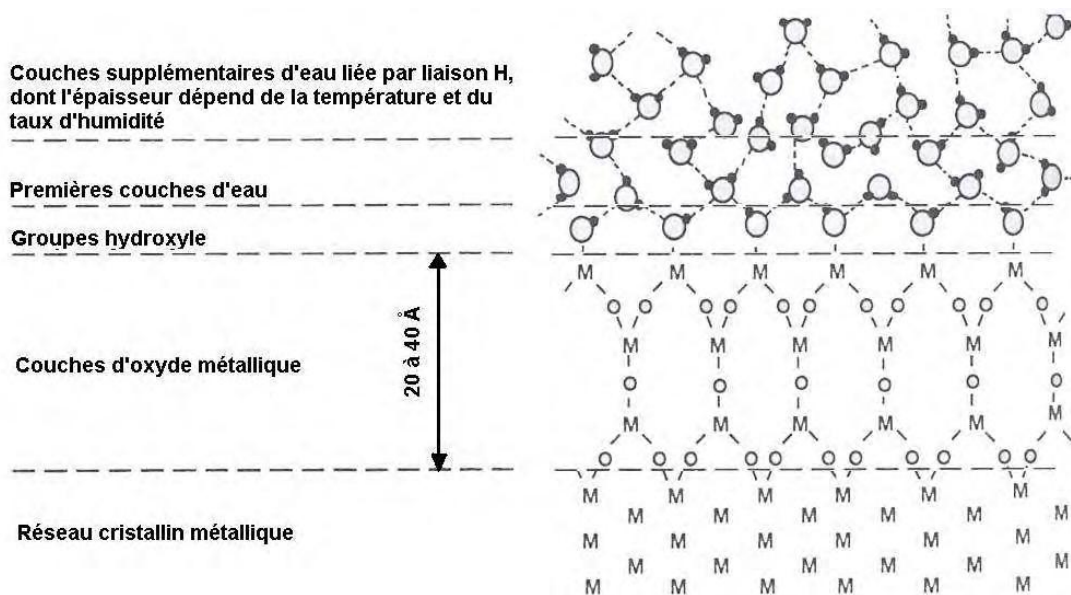


Fig. 4.1 Représentation de la surface métallique (J.C. Bolger [76]),

L'adhésion entre un polymère et un tel substrat métallique est due à la combinaison de deux phénomènes :

Un ancrage mécanique et des interactions physiques et/ou chimiques entre le polymère et le substrat. Dans l'approche par ancrage mécanique, la bonne adhésion résulte d'une pénétration du polymère dans les aspérités du substrat. Ainsi, une rugosité importante peut être un facteur favorable pour l'adhésion. Par exemple, le tableau 4.1 montre la corrélation entre la topographie de la surface de cuivre électrodéposé et la force de rupture en pelage d'un joint cuivre-époxy (A. Darque [78]). De même, en étudiant l'adhésion entre un film de polyéthylène (LDPE) et une feuille métallique non traitée ou hydratée, (Stralin et Hjertberg [79]) l'augmentation des forces à rupture à une augmentation de la rugosité de métal. En effet, l'hydratation d'une feuille métallique à chaud aboutit à la formation d'une couche de pseudo-boehmite, un oxyde hydraté du métal très poreux.

Tableau 4.1 Effet de la topographie d'une surface de cuivre sur la force à rupture d'un joint collé [76]

Topographie de surface	Force de rupture (g/cm)
Plate	670
Excroissance 0,3 mm	680
Excroissance 0,3 mm + oxydes	785
Pyramides de 3 mm	1055
Collines de 2 mm + Excroissance 0,3 mm	1310
Collines de 2 mm + Excroissance 0,3 mm + oxydes	1570
Pyramides de 3 mm + Excroissance 0,3 mm + oxydes	2420

Cependant, dans la plupart des études, la modification de la rugosité s'accompagne d'une modification de l'état de surface.

L'adhésion par ancrage mécanique n'est souvent en réalité qu'une combinaison :

- de l'accroissement de l'énergie mécanique dissipée dû à la déviation de la rupture dans les aspérités au cours des essais d'adhérence,
- de l'augmentation de la surface de contact et par conséquent, du nombre de sites de réaction,
- de la nature de ces interactions qui dépend principalement de la composition de la surface.

Ainsi, une surface oxydée est souvent favorable à l'adhésion car la présence d'oxydes modifie les interactions mises en jeu entre les deux surfaces.

Ces interactions à plus ou moins grandes distances peuvent se classer en deux grandes catégories :

*Les interactions à grande distance, appelées interactions de Lifshitz-van der Waals, sont des liaisons de faibles énergies. Cependant, si on considère leur sommation macroscopique, elles peuvent jouer un rôle important dans les mécanismes d'adhésion.

*Les interactions à courte distance (liaison hydrogène, ionique ou covalente...) sont des liaisons de plus forte énergie, de type acide-base selon le concept de Lewis généralisé.

Cette théorie définit un acide comme un accepteur d'électrons et une base comme un donneur d'électrons.

Le tableau 4.2 récapitule ces diverses liaisons et leurs intensités :

Interactions à courte distance	Energie de liaison (kJ.mol ⁻¹)
Liaisons hydrogène	10 à 25
Liaison métallique	110 à 350
Liaison ionique	600 à 1100
Liaison covalente	60 à 700

Tableau 4.3 Energies des liaisons mises en jeu dans les mécanismes d'adhésion

Interactions à grande distance	
Forces de dispersion	0,08 à 40
Interactions dipôle-dipôle induit (Debye)	< 2
Interactions dipôle-dipôle permanent (Keesom)	4 à 20

L'adhésion dépend de la nature et du nombre d'interactions mises en jeu. Pour de nombreux polymères, les niveaux d'adhérence sont faibles vis-à-vis d'un substrat polaire en raison de leur nature apolaire.

Les polymères sont alors fonctionnalisés afin d'introduire des groupements polaires susceptibles de réagir avec les oxydes métalliques présents à la surface. Dans la littérature, plusieurs solutions sont proposées pour introduire ces groupements, comme:

- les traitements de surface (profondeur de 1 à 10 nm),
- des méthodes de greffage, plus sélectives.

4.2. Effets des traitements de surface :

De nombreux traitements superficiels ont été proposés industriellement afin de fonctionnaliser la surface des polymères [78]. Il est possible de les classer en deux catégories :

- *les traitements par voie physico-chimique (plasma, décharge couronne, flammage...),
- *les traitements par voie chimique (immersion dans un bain oxydant, halogénéation).

Tous ces procédés introduisent des espèces oxydo-carbonées (C-OH, C=O, COOH, C-O-C ou COOR) à la surface du polymère. La présence de ces fonctions polaires

engendre certaines interactions spécifiques comme des liaisons hydrogènes, ioniques ou covalentes qui améliorent l'adhésion. Les propriétés en surface sont améliorées et favorisent l'adhésion sur des substrats polaires. De plus, certains traitements, notamment par voie chimique, induisent une rugosité superficielle favorable à l'adhésion grâce à un meilleur « ancrage mécanique » et à l'augmentation de la surface réactive.

Enfin, en introduisant un grand nombre de fonctionnalités, ces techniques augmentent l'énergie de surface des polymères et par conséquent la mouillabilité vis à vis de substrats polaires. Cependant, il est difficile de corrélérer directement l'augmentation de la mouillabilité à l'amélioration de l'adhésion car elle dépend de beaucoup d'autres paramètres.

Malheureusement, l'usage de tels procédés présente certains inconvénients car ils ne sont pas totalement sélectifs et donc souvent agressifs vis à vis de l'extrême surface.

Ainsi, les réactions d'oxydation provoquent des coupures de chaînes et une dégradation des polymères, ainsi que la formation d'une couche superficielle composée de courtes chaînes (masses molaires faibles). La présence de cette couche peut nuire aux propriétés adhésives. Une autre voie est alors de greffer dans la masse des espèces polaires afin de s'affranchir des contraintes citées précédemment.

4.3. Greffages de fonctions polaires sur une chaîne polymère

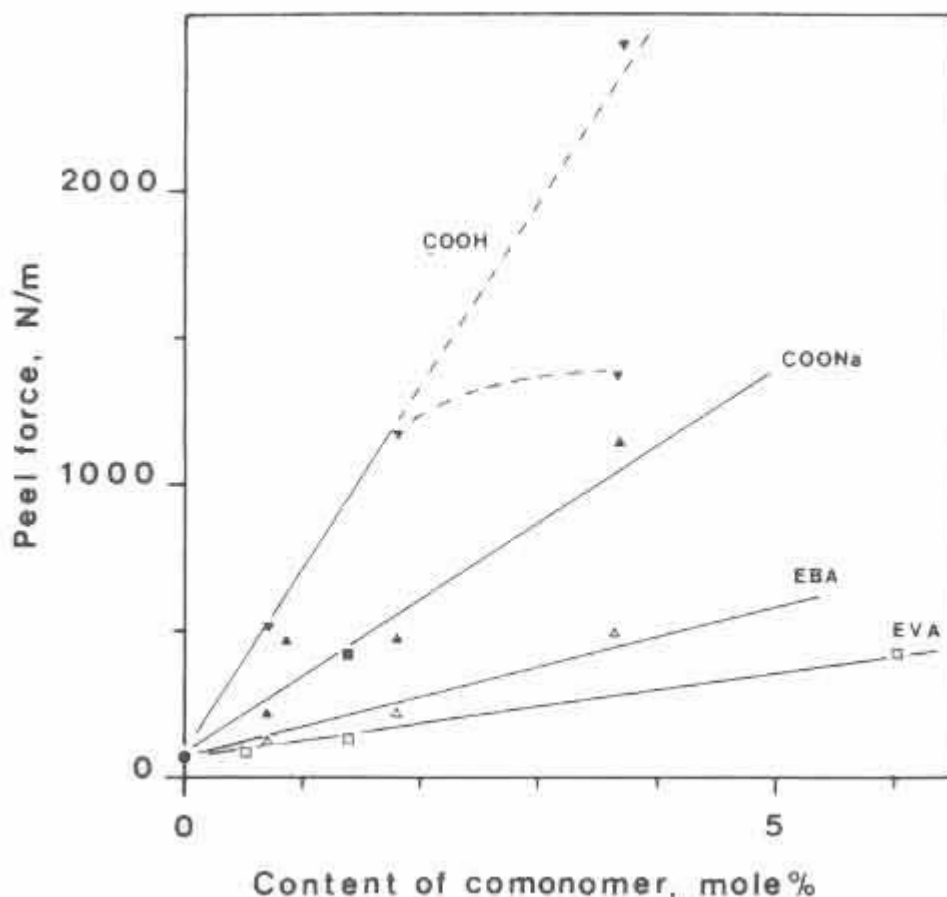
Plusieurs méthodes permettent de greffer, dans la masse ou en surface, des molécules sur les chaînes polymères. Ces méthodes sont sélectives et permettent un bon contrôle du taux de greffage. Dans le cas du greffage massif, deux méthodes se distinguent :

-le greffage en solution : cette réaction s'effectue à chaud (80-120°C) en présence d'un amorceur de radicaux libres (peroxydes...) dans un solvant aromatique.

-le greffage mécano-chimique : cette réaction se fait en présence de peroxydes, du monomère à greffer et du « polymère support » au sein d'un malaxeur ou d'une extrudeuse.

Quelles molécules greffer ?

L'adhésion entre un polymère fonctionnalisé et une surface métallique dépend de plusieurs paramètres comme la nature des oxydes, la fonction à greffer et le taux de greffage [80] [81]. Par exemple, Hjertberg et Lakso [80] ont comparé divers polymères fonctionnalisés déposés par pressage à chaud (250°C, 5 MPa, 10 s) sur une feuille d'aluminium. Ils montrent par un test de pelage en T (voir paragraphe 3.3.2) que les différentes fonctions n'ont pas la même capacité à former des liaisons « fortes » avec la surface d'aluminium, et établissent un classement de ces fonctions (Fig.3.1) selon l'énergie de pelage.



Efficacité des fonctions : $H \ll COOCH_3$ (EVA) $< OCOC_4H_9$ (EBA) $< COONa-OH < COOH$
 Figure.4.2 Relation entre la force de pelage et le taux de comonomères des différents polymères EVA, EBA et leurs dérivés obtenus par hydrolyse (COOH ou COONa). [80]

Ainsi, la fonction acide (COOH) semble plus efficace en terme d'énergie de pelage qu'une fonction carbonyle issue de groupements ester (EBA ou EVA (Fig.4.2)).

Dans le cas du polyéthylène, la molécule d'anhydride maléique est souvent utilisée comme « précurseur » de fonctions acides. En effet, cette molécule cyclique présente l'avantage de s'ouvrir en présence d'eau pour former deux fonctions acides selon le schéma réactionnel présenté figure 4. 3. Ce groupement polaire présente une grande réactivité vis à vis d'une surface polaire hydratée comme la surface métallique.

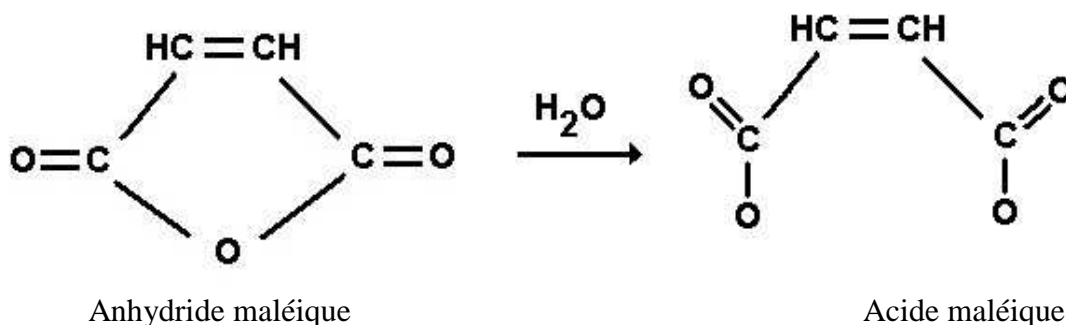


Figure 4.3. Réaction entre l'anhydride maléique et H2O

Greffage de l'anhydride maléique sur une chaîne polyéthylène dans le cas de l'anhydride maléique (AM), un schéma réactionnel a été proposé par Minoura et al. [82] (Fig.4.4).

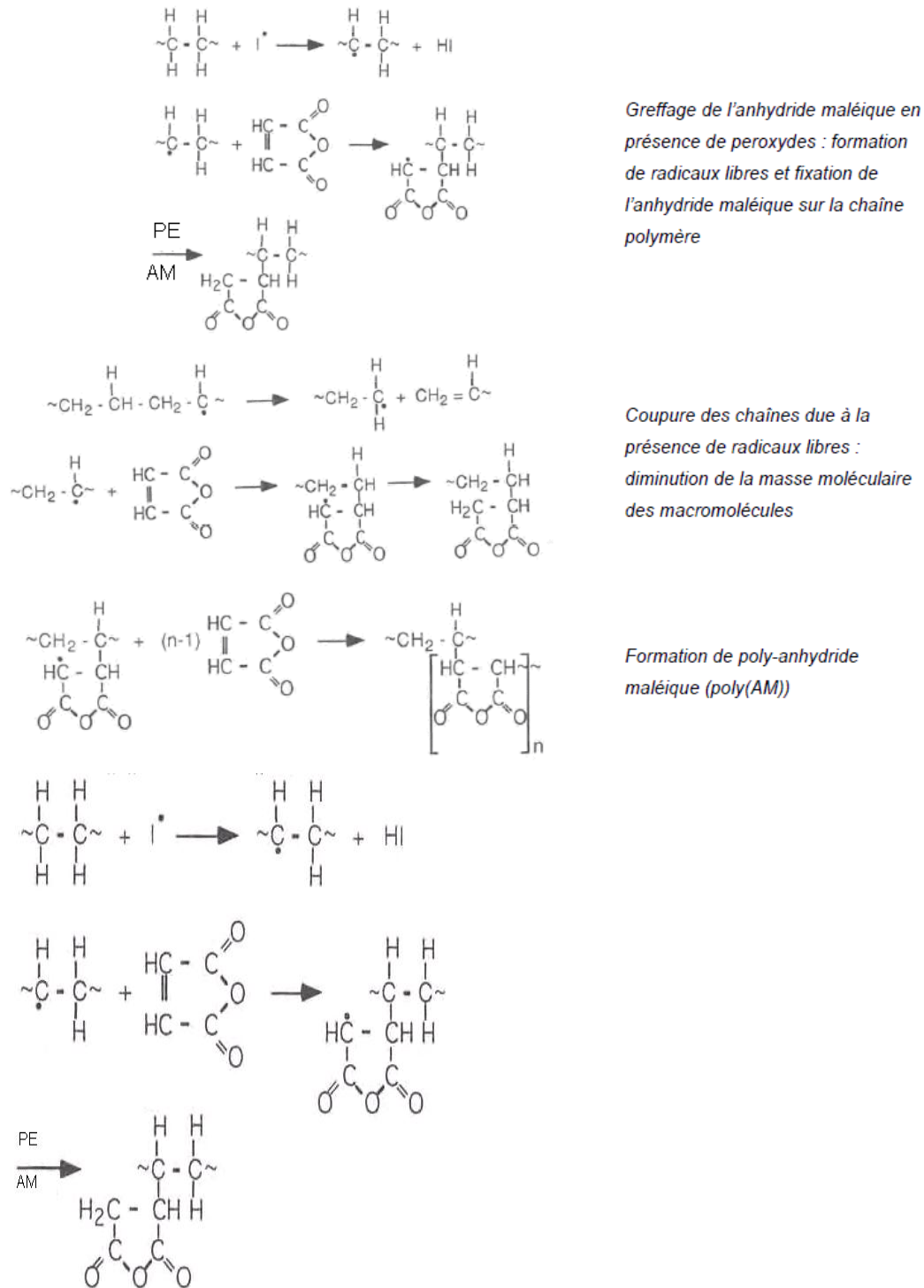


Fig.4.4 Schéma réactionnel de l'anhydride maléique et Du polymère en présence de peroxydes [82]

Cette réaction s'accompagne de nombreuses coupures de chaîne en fonction du taux de greffage (cf. Tableau 4.3) et de la formation de poly (anhydride maléique). Cependant, le nombre de monomères AM greffés et la place du greffon sur la chaîne macromoléculaire sont encore un sujet de controverse.

Tableau 4.4 Masses molaires de polyéthylène vierge et greffés anhydride maléique (AM)

Nature du produit	M_w (g.mol ⁻¹)
Copolymère (éthylène (5%)-propylène)	320.10^3
Copolymère greffé à 3,5%	64.10^3
Copolymère greffé à 4%	52.10^3
Copolymère greffé à 4,5%	49.10^3

Références bibliographiques:

- 1-Hulka, K. (1997). High strength large diameter pipe plate from standard production to X80/X100. Niobium information 13/1997, CBMM/NPC, Dusseldorf (Germany).
- 2-EGIG (2002). Gas pipeline incidents, 5th report of the european gas pipeline incident data group.
- 3-Gray, J.M. (2002). Niobium bearing steels in pipeline projects. In : Niobium science and technology, Niobium 2001, pages 889-906.
- 4-Rivalin, F. (1998). Développement d'aciers pour gazoducs a haute limite d'élasticité et ténacité élevée : mécanique et mécanismes de la rupture ductile a grande vitesse. PhD thèses, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- 5-Mannucci, G. and Demofonti, G. (2001). Fracture properties of API X100 gas pipeline steels. In: 13th Joint Meeting PRCI-EPRG, New Orleans.
- 6-Maxey, W. (1981). Dynamic crack propagation in line pipe. In: Analytical and Experimental Fracture Mechanics, ed. Sih, G.C. and Mirabile, M., pages 109-123.
- 7-Palumbo, G. and Tricarico, L. (2005). Effect of forming and calibration operations on the final shape of large diameter welded tubes. Journal of Materials Processing Technology, 164-165:1089-1098.
- 8-GDF (1985). Matériaux utilisés pour les canalisations de transport et de distribution. Manuel pour le transport et la distribution du gaz.
- 9-Reed, P.A.S. and Knott, J.F. (1996). Investigation of the role of residual stresses in the warm prestress (WPS) effect. part I: experimental. Fatigue and Fracture of Engineering Materials and Structures,19(4):485-500.
- 10-Sivaprasad, S., Tarafder, S., Ranganath, V.R., and Ray, K.K. (2000). Effect of prestrain on fracture toughness of HSLA steels. Materials Science and Engineering A, 284:195-201.
- 11-Enami, K. (2005). The effects of compressive and tensile prestrain on ductile fracture initiation in steels. Engineering Fracture Mechanics,72:1089-1105.
- 12-Amouzouvi, K.F. and Bassim, M.N. (1983). Effect of the type of prior straining on the fracture toughness of AISI 4340 steel. Materials Science and Engineering, 60(1):1-5.
- 13-Amouzouvi, K.F. (1986). A comparative fracture study of a slightly prestrained low alloy steel and a slightly prestrained austenitic stainless steel. Materials Science and Engineering, 78(1):65-70.
- 14-Miyata, T., Tagawa, T., and Aihara, T. (1997). Influence of pre-strain on fracture toughness and stable crack growth in low carbon steels. In : Fatigue and Fracture Mechanics 28th, ed. Underwood, J.H. Macdonald, B.D., Mitchell, M.R., ASTM STP 1321, pages 167-176.

- 15-El-Fadaly, M.S., El-Sarrage, T.A., Eleiche, A.M., and Dahl, W. (1995). Fracture toughness of 20MnMoNi55 steel at different temperatures as affected by room-temperature predeformation. *Journal of Materials Processing Technology*, 54:159-165.
- 16-Banks-Sills, L. and Dunye, I. (1997). A note on the effect of plastic strain on fracture toughness. *Engineering Fracture Mechanics*, 57(1):67-71.
- 17- D. von Ameln and W.Wessing, "Aramid-reinforced Plastic Pipes, High-strength Pipes for Gas Transport", Proc. Int. Gas Res.Conf., Vancouver, Canada (2004)
- 18- K.Grass, "Aramidbewehrte Kunststoffrohre im Hochdruckbereich, Verlegung einer Gasleitung als Pilotprojekt", GWF Gas-Erdgas 146, pp 146 – 150 (2005)
- 19- W.Wessing et al., „Novel PE Gas Supply System for a Maximum Operating Pressure of 16 bar”, Proc. Int. Gas Res.Conf., Vancouver, Canada (2004)
- 20- ISO/TS 18226 "Reinforced thermoplastic piping systems for gaseous fuels" (2005)
- 21- R.Tidball et al., "Third Party Damage Behaviour of Reinforced Thermoplastic Pipe (RTP)", Symp. Natural Gas Technologies, Orlando, USA (2004)
- 22- R.Eckert, "Neuartige Verbindungstechnik fuer faserverstaerkte Kunststoffrohre in Hochdruckanwendungen", 3R Int. 44, pp 266 – 268 (2005)
- 23- M.F.Ashby, *Materials Selection in Mechanical Design*, pergamon press, 1993.
- 23- Norme D638 de l'ASTM. « standard test Method for tensile proprieties of plastic »
- 24- *Modern plastics encyclopedia* '96©1995, the McGraw-hill companies.
- 25- Mc Graw-Hill Chemical Engineering Serie, Washington, (1997)
- 26-Rault J., *Les polymères solides*, Edition CEPADUES, Toulouse, France, (2002)
- 27-Audureau J., *Synthèse industrielle des polyéthylènes, Initiation à la chimie et à la physicochimie macromoléculaires*, Edition Groupement français d'étude et d'application des polymères (GFP), vol. 4, (1982), 1-58
- 28-Hert M., *Propriétés physiques et mécaniques des polyéthylènes, Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires*, Edition Groupement français d'étude et d'application des polymères (GFP), vol. 4, (1982), 59-100
- 29-Trotignon J.P., Verdu J., Dobracginsky A., Piperaud M., *Précis de matières plastiques*, Edition Nathan, Paris, France, (1996)
- 30-Carrega M., Agassant J.F., Biron M., Clozza C., Duval C., Haudin J.M., Houdret C., Machon J.P., Queslel J.P., Seguela B., Villoutreix G., Wirth R., *Matériaux industriels – Matériaux polymères*, Dunod, Paris, France, (2000)
- 31-Yan D., Wang W.J., Zhu S., Effect of long chain branching on rheological properties of metallocene polyethylene, *Polymer*, 40, (1999), 1737-1744
- 32-Zhang X.M., Elkoun S., Ajji A., Huneault M.A., Oriented structure and anisotropy properties of polymer blown films: HDPE, LLDPE and LDPE, *Polymer*, 45, (2004), 217-229

- 33-Dahoun A., Comportement plastique et textures de déformation des polymères semicristallins en traction uniaxiale et en cisaillement, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Science et génie des Matériaux, (1992)
- 34-Monasse B., Les théories de la cristallisation des polymères, Annales de chimie Science des Matériaux, 15, (1990), 173-220
- 35-Tsubakihara S., Nakamura A., Yasuniwa M., Hexagonal phase of polyethylene fibers under high pressure, Polymer Journal, 23, (1991), 1317-1324
- 36-Abo el Maaty M.I., Basset D.C., On fold surface ordering and re-ordering during the crystallization of polyethylene from the melt, Polymer, 42, (2001), 4957-4963
- 37-Patel D., Basset D.C., On the formation of S-profiled lamellae in polyethylene and the genesis of banded spherulites, Polymer, 43, (2002), 3795-3802
- 38-Lotz B., Cheng S.Z.D., A critical assessment of unbalanced surface stresses as the mechanical origin of twisting and scrolling of polymer crystals, Polymer, 46, (2005), 577-610
- 39-Rodriguez F., Principes of polymer systems, Mc Graw-Hill Chemical Engineering Serie, Washington, (1982)
- 40- Nitta K.H., Takayanagi M., Tensile yield of isotactic polypropylene in terms of a lamellarcluster model, Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 38, (2000), 1037-1044
- 41- Amornsakchai T., Olley R.H., Basset D.C., Al-hussein M.O.M, Unwin A.P., Ward I.M., On the influence of initial morphology on the internal structure of highly drawn polyethylene, Polymer, 41, (2000), 8291-8298
- 42- Haudin J.M., Structure et morphologie des polymères semi-cristallins, Introduction à la mécanique des polymères, Edité par G'Sell C. et Haudin J.M., Institut National polytechnique de Lorraine, Nancy, France, (1995), 97-115
- 43- Schrauwen B., Deformation and failure of semi-crystalline polymer systems, Edited by Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, the Netherlands, (2003)
- 44-Wunderlich B., Macromolecular Physics, Volume 1: Crystal structure, morphology, defects, Academic Press, New York, (1976)
- 45-Ghijssels A., Waals F., Differential scanning calorimetry: a powerful tool for the characterization of thermoplastics, Polymer Testing, 1, (1980), 149-160
- 46-Norton D.R., Keller A., On the morphology of blends of linear and branched polyethylene, Journal of Materials Science, 19, (1984), 447-456
- 47-Leung W.P., Choy C.L., Zongneng Q., Renje W., Mechanical anisotropy in oriented linear polyethylene of various crystallinities, Journal of Applied Polymer Science, 36, (1988), 1305- 1324
- 48-Pegoretti A., Ashkar M., Migliaresi C., Marom G., Relaxation processes in polyethylene fibre-reinforced polyethylene composites, Composites Science and Technology, 60, (2000), 1181-1189
- 49-Sirotkin R.O., Brooks N.W., The dynamic mechanical relaxation behaviour of polyethylene copolymers cast from solution, Polymer, 42, (2001), 9801-9808
- 50-Fu Q., Men Y., Strobl G., Understanding of the tensile deformation in HDPE/LDPE blends based on their crystal structure and phase morphology, Polymer, 44, (2003), 1927-1933

- 51-Castagnet S., Comportement mécanique du PVDF : compétition entre cavitation et écoulement visqueux, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, Science des Matériaux, (1998)
- 52-Arridge R.G.C., Mechanics of polymer, Oxford University Press, Oxford, Great Britain, (1975)
- 53-Ward I.M., Mechanical properties of solid polymers, John Wiley & Sons, London, Great Britain, (1971)
- 54-Gaucher-Miri V., Etude de la plasticité des polyéthylènes en traction uniaxiale, Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, Science des Matériaux, (1995)
- 55-Ritchie S.J.K., A model for the large-strain deformation of polyethylene, Journal of Materials Science, 35, (2000), 5829-5837
- 56-Fond C., G'Sell C., Localisation des déformations et mécanismes d'endommagements dans les polymères multiphasés, Mécanique et Industries, 3, (2002), 431-438
- 57-Schultz, J.M. (1984) Microstructural aspects of failure in semicrystalline polymers, Polymer Eng. Sei. 24(10), 770-785.
- 58-Friedrich K., crazes and shear bands in semi-crystalline thermoplastics, Advances in Polymer Science, Crazing in polymers, 52/53, Edited by Kausch H.H., Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, Germany, (1983), 225-274
- 59-Predecki P., Thornton A.W., Observations of deformation in spherulitic polyethylene, Journal of Applied Physics, 41, (1970), 4342-4346
- 60-Hay I.L., Keller A., Polymer deformation in terms of spherulites, Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere, 204, (1965), 43-74
- 61-Aboufaraj M., G'Sell C., Ulrich B., Dahoun A., In situ observation of the plastic deformation of polypropylene spherulites under uniaxial tension and simple shear in the scanning electron microscope, Polymer, 36, (1995), 731-742
- 62-Butler M.F., Donald A.M., Deformation of spherulitic polyethylene thin films, Journal of Materials Science, 32, (1997), 3675-3685
- 63- Vincent P.I., The necking and cold-drawing of rigid plastics, Polymer, 1, (1960), 7-19
- 64- Hillmansen S., Hobeika S., Haward R.N., Leevers P.S., The effect of strain rate, temperature, and molecular mass on the tensile deformation of polyethylene, Polymer Engineering and Science, 40, (2000), 481-488
- 65- G'Sell C., Dahoun A., Hiver J.M., Poinot C., Creep and yield behaviour of semi-crystalline polyethylene in uniaxial tension, IUTAM symposium on micromechanics of plasticity and damage in multiphase materials, Sevres, France, 29 August – 1 September, (1995)
- 66-Rabinowitz, S. et Beardmore, P. (1972) Craze formation and fracture in glass y polymers, Critical Rev. Macromol. Sei. 1, 1-45.
- 67-Kambour, R.P. (1973) Review of crazing and fracture in thermoplastics, J. Polym. Sei. Homicide D : Macromol. Rev. 7, 1-154.
- 68-Kramer, E.J. (1983) Microscopie and molecular fundamentals of crazing, Adv. Polym. Sei. 52/53, 1-56.
- 69-Miller, P., Buekley, D.J. et Kramer, E.J. (1991) Microstructure and origin of cross-tie fibrils in crazes, J. Mat. Sei. 26,4445-4454.
- 70-Miller, P. et Kramer, E.J. (1991) Measurement of the craze-bulk inter facial active zone, J. Mat. Sei. 26, 1459-1466.

- 71-Argon, A.S. et Salama, M.M. (1977) Growth of crazes in glass y polymers, *Philosophical Magazine* 36,1217-1234.
- 72-Brown, H.R (1991) A molecular interpretation of the toughness of glassy polymers, *Macromolecules* 24, 2752-2756. *Macromolecules* 34, 2702-2709.
- 73-Kausch, H.H., Gensler, R., Grein, Ch., Plummer, C.J.G. et Scaramuzzino, P. (1999) Crazing in semicrystalline thermoplastics, *J. Macromol. Sei. Phys.* B38, 803-815.
- 74-Verdu, J. (1992), *Matériaux polymères, relations structure-propriétés*, Cours ENSAM Paris. Cours ENSAM Paris.
- 75-Sandt, A. (1982) Influence of deformation rate and morphology on fracture behaviour of polypropylene, *Kunststoffe* 72, 791-795.
- 76- J.C. Bolger. *Acid Base Interactions between Oxide Surfaces and Polar Organic Compounds*, *Adhesion Aspects of Polymeric Coatings*, KL Mittal, Plenum Press, New York, p. 3, 1983
- 77- J.H. De Boer, J.M.H. Fortuin, B.C. Lippens: *Study of the Nature of Surfaces with Polar Molecules II. The Adsorption of Water on Aluminas*, *Journal of Catalysis*, 2, p.1, 1963
- 78- A. Darque-Ceretti, E. Felder: *Adhésion et Adhérence*, Collection Sciences et Techniques de l'Ingénieur, Ed. CNRS, 2003
- 79- A. Stralin, T. Hjertberg: *Adhesion between LDPE and Hydrated Aluminium in Extrusioncoated Laminates*, *Journal of Adhesion Science Technology*, 7(11), p.1211, 1993
- 80- T. Hjertberg, J.E. Lakso: *Functional Group Efficiency in Adhesion between Polyethylene and Aluminium*, *Journal of Applied Polymer Science*, 37(5), p.1287, 1989
- 81- L. Ulren, T. Hjertberg, H. Ishida: *Ft-IR Study on Interfacial Interactions in Ethylene Copolymers /Aluminium Laminates in Relation to Adhesion Properties*, *Journal of Adhesion*, 31(2/4), p. 117, 1990
- 82- Y. Minoura, M. Ueda, S. Mizunuma: *The Reaction of Polypropylene with Maleic Anhydride*, *Journal of Applied Polymer Science*, 13(8), p. 1625, 1969

