

## Etude de Vieillessement d'un Polyéthylène de haute Densité (PEHD 100) Utilisé dans les Conduites à Gaz Sous Pressions

M. Boudrahem<sup>1</sup> , A. Belbah<sup>1</sup> , O.Kirati<sup>2</sup>.

1. Laboratoire de Mécanique Appliquée des Nouveaux Matériaux (LMANM), Université de Guelma.
2. Département Génie des procédés, Université de Guelma.

**Résumé --** Cette étude a pour but principal d'analyser les effets du vieillissement naturel et accéléré sur les changements dans la structure et les propriétés d'un polyéthylène de haute densité (PEHD 100) utilisé au transport des gaz à pression élevée par l'intermédiaire d'une approche pluridisciplinaire constituée d'analyses thermique et chimique.

L'évolution de la photo dégradation caractérisant un vieillissement photochimique prend en considération le facteur temps d'exposition. En comparant l'évolution de la dégradation du PEHD par vieillissement naturel et accéléré, on constate que les mêmes bandes d'absorptions apparaissent sur le spectre IR dans les deux cas, néanmoins des différences quantitatives apparaissent au niveau de l'intensité des bandes d'absorption. Ainsi l'irradiation artificielle donne naissance à un phénomène de réticulation, taux de cristallinité plus important par rapports au vieillissement naturel ; Ces effets agissent sur les paramètres intervenants dans les propriétés physiques et mécaniques du PEHD100.

**Mots-clefs :** polyéthylène à haute densité, vieillissement de PE, dégradation de PEHD.

### I. Introduction

L'utilisation de polyéthylène à haute densité est devenu le premier choix dans le domaine des tubes à pression, destinés pour les systèmes de distribution du gaz .Compte tenu de ses avantages et de son aspect économiques attractif, il est devenu le matériau le plus recommandé pour tous les domaines d'applications des tubes (conduite de câble, gaz, eau, industrie, assainissement, irrigation..) ; Ceci a mis en valeur le polyéthylène de haute densité. Les conditions de service (large intervalle de températures, pressions, contraintes mécaniques, chimiques ....)

**Corresponding author: M. Boudrahem**

Address : Laboratoire de Mécanique Appliquée des Nouveaux Matériaux (LMANM), Université de Guelma, Algérie.

E-mail: malika24000dz@yahoo.fr

ne peuvent pas être considérés comme critique pour la résistance à court terme de matériau ; Cependant la durabilité de structure est une notion importante à prendre en compte dans l'estimation de leur durée de vie.

Une condition de vieillissement accéléré est généralement adoptée à l'échelle du laboratoire en raison de laquelle l'étude de vieillissement naturel prend du temps.

Comme il est indiqué dans la littérature [1,2,3,4] plus le changement physico-chimique et mécanique peuvent se produire au cours de vieillissement de ce matériau qui peut être obtenu dans une plage de temps limitée, en outre , comme il est rapporté dans plusieurs études [5,6] que le processus de dégradation est énormément influencé par plusieurs facteurs tels que les propriétés chimiques ,la température de vieillissement ,le temps de vieillissement, l'environnement de vieillissement [5,7] et la solution d'immersion [8].

Dans le but d'évaluer certaines dégradations et de comprendre le phénomène de vieillissement des polymères en particulier le polyéthylène de menée sur le PEHD100 ; nous avons étudié l'effet de deux types de rayonnement sur le vieillissement de PEHD100 ; Le premier vieillissement est naturel sous des effets des intempéries entre le mois de Mars et le mois d'Avril, le deuxième vieillissement artificiel consiste à une irradiation ultraviolette de vingt heures sur des échantillons de même matériau à la température ambiante à l'aide d'une lampe UV model Lv-6L de longueur d'onde  $\lambda=365\text{nm}$ .

## II. Matériau et méthodes expérimentales

### II.1 Matériau

Le matériau utilisé est un polyéthylène à haute densité (PEHD100) de poids moléculaire d'environ 8 millions g/mol avec une masse volumique de 0,945-0,970 g/cm<sup>3</sup> ; c'est un semi-cristallin de taux de cristallinité varie de 50% à 65 %, sa température de fusion est entre 128c° à 135c° caractérisé par une température de transition vitreuse égale -110c°.

### II.2 Tests de vieillissement

Les tests de vieillissement de polyéthylène de haute densité ont été réalisés par une exposition directe au soleil et par une exposition artificielle suivant des conditions et des périodes illustrés dans le tableau suivant :

Tableau 1. Les conditions et les périodes d'exposition des tests de vieillissement

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

### II.3 Analyse Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)

L'étude microscopique IR a été réalisée au moyen d'une irradiation d'un échantillon par un faisceau infrarouge subit des vibrations moléculaires et absorbe une partie d'énergie incidente. Son spectre infrarouge présente donc des bandes d'absorption dont les fréquences sont caractéristiques de la nature chimique du composé. Elle permet la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'analyser qualitativement et quantitativement les fonctions chimiques présentes au sein du polymère. L'identification de ces bandes permet alors de reconstituer la structure du produit [9]. Toutes les mesures ont été effectués en utilisant la technique KBr , une quantité de 3mg de chaque échantillons est mélangée avec 150mg du bromure de potassium qui sont broyés et pressés à l'aide d'une presse manuelle .Une pastille de 6mm de diamètre est obtenue qui sera placée dans l'appareil afin d'analyser .

### II.4 Analyse Enthalpique Différentielle (AED)

L'analyse enthalpique différentielle (AED) ou Differential scanning calorimetry (DSC) est une technique d'analyse qui mesure la variation du flux de chaleur entre un échantillon et une référence soumis à un même programme de température. Il est possible avec cette technique de :-Mesurer des températures caractéristiques Tf (fusion), Tg (transition) et Tc de (cristallisation), -Mesurer la capacité calorifique Cp (pente thermogramme), -Mesurer la chaleur de changement d'état  $\Delta H$  (aire de la déflexion), -Identifier la fusion et la cristallisation (taux de cristallinité), -Identifier les réactions chimiques (cinétique, stabilité thermique, et stabilité oxydative [10]. La mesure s'effectue sur quelques milligrammes d'échantillons en poudre (20-21 mg) prélevés directement du matériau. On obtient alors des thermogrammes comme présentés sur les figures ultérieures .Ces thermogrammes ont été obtenus à une température comprise entre 30C° et 80C°, la vitesse de montée en température et de

refroidissement est de l'ordre 10C°/min .Les pics enregistrés sont des transitions de premier ordre et leur air définit l'enthalpie de fusion et de cristallisation.

### III. RESULTATS ET DISCUSSIONS

Les analyses par Infra Rouge à transformée de Fourier et les analyses thermiques par l'enthalpie différentielle des échantillons de polyéthylènes à haute densité PEHD ont été effectuées au niveau de laboratoire.

#### III.1 Caractérisation des échantillons par IR

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

##### III.1.1. Spectre du PEHD à l'état pur

Les polyéthylènes PEHD à l'état pur (résine de base), sont constitués de groupements méthylène (CH<sub>2</sub>) , Ainsi leurs spectre IR représenté par la Figure 1, comporte les bandes d'absorptions de forte ,moyenne et faible intensité des groupements (CH<sub>2</sub>) dont les longueurs d'ondes sont rassemblées dans le Tableau .2 [ 11][12].

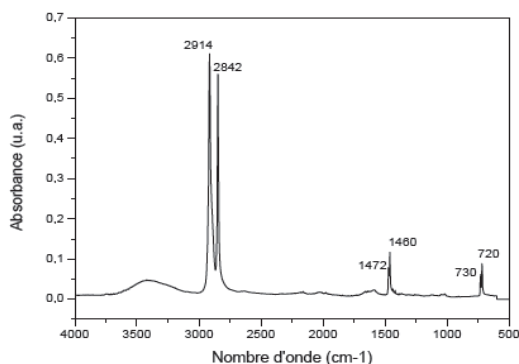


Fig. 1 Spectre infra rouge d'un échantillon de PEHD pur [11].

Tableau 2. Principales vibrations du PEHD pur [11].

Nombre d'onde (cm-1)	Attribution
2917	élongation asymétrique C-H
2848	élongation symétrique C-H
1472	Déformation CH <sub>2</sub> dans le plan (cisaillement)
1465	Déformation CH <sub>2</sub> dans le plan (rotation)
730	Déformation CH <sub>2</sub> (rotation)
720	Déformation CH <sub>2</sub> hors plan (balancement)

##### III.1.2. Identification du PEHD100 non vieilli

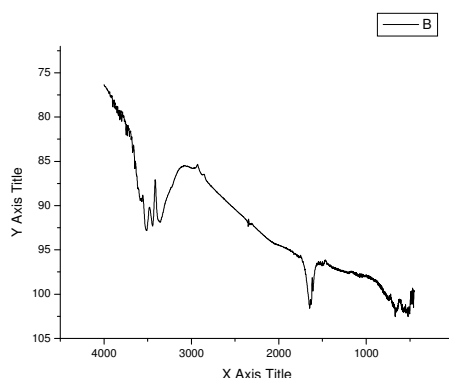


Fig.2 Spectre Infra Rouge du PEHD100 non vieilli

En comparant les spectres du PEHD pur et PEHD non vieilli, on constate une modification dans les chaînes moléculaires caractérisée par :  
 -La disparition des deux bandes d'absorption de forte et moyenne intensités des groupements CH<sub>2</sub> dans les zones limitées par (2848-2991cm<sup>-1</sup>) et (1465-1472cm<sup>-1</sup>).

Cette disparition est attribuée à l'arrachement d'hydrogène H<sub>2</sub> par des radicaux libres lors de l'oxydation thermique du PEHD pendant sa mise en forme [13], qui a donné lieu à une variété des groupes fonctionnels tels que : O-H, C-O, C-C.

-L'apparition de deux bandes d'absorption de forte intensité dans les zones suivantes :  
 -Dans la Région 3200-3600 cm<sup>-1</sup> zone des

vibrations de valence des groupes hydroxyle OH, se présente par la superposition de plusieurs pics :

-Vers  $3500\text{ cm}^{-1}$  : caractéristique de l'élongation O-H provenant de l'humidité.

-Vers  $3410\text{-}3445\text{ cm}^{-1}$ , bande attribué par l'hydro pyroxyles liés et non liés.

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

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

Cette apparition est signalée par la présence des hydro pyroxyles ROOH qui est due à une thermo-oxydation du PEHD lors de sa mise en forme, d'après Genskens et david [16] la production en hydroperoxyde serait 10 fois plus importante que celles des carbonyles pendant la mise en forme du PEHD à  $160^{\circ}\text{C}$ .

-Vers  $720\text{ à }725\text{ cm}^{-1}$ , une bande d'absorption d'intensité faible attribuée à la déformation  $\text{CH}_2$ .

### III.1.3. Identification du spectre Infra Rouge du PEHD100 photodégradé sous rayonnement solaire $t=30$ jours

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

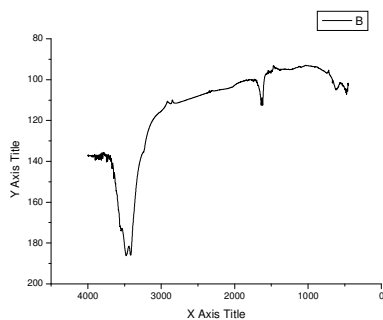


Fig.3 Spectre Infra Rouge du PEHD photodégradé sous rayonnement solaire,  $t=30$  jours

Après l'exposition de 30 jours de l'échantillon sous les conditions climatiques, on constate les modifications suivantes sur l'intensité des

bandes d'absorption du spectre IR du PEHD photodégradé :

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

- Vers :  $3477\text{ cm}^{-1}$  une bande d'absorption attribuée à l'élongation du groupement O-H

-Vers :  $3428\text{ cm}^{-1}$  bandes d'absorption attribuée au groupement hydroperoxydes POOH.

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

-Une légère diminution de l'intensité du massif carbonyle (C=O) dans la région :  $1600\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ .

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

-Vers :  $1636\text{-}1611$  : les bandes d'absorptions Caractéristiques de l'élongation C=C des groupes vinyli.

### III.1.4. Identification du spectre Infra Rouge du PEHD100 vieilli sous UV, $t=20$ heures

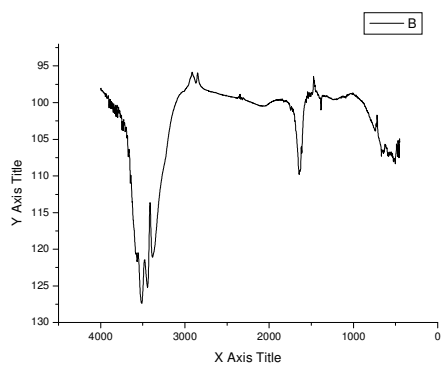


Fig.4 Spectre Infra Rouge du PEHD photo-dégradé sous UV,  $\lambda=365\text{nm}$ ,  $t=20$  heures

Durant la photo-dégradation du PEHD d'une manière accélérée sous lampe UV, des modifications au niveau des bandes d'absorption IR ont été observées sur la figure 4.

-Une augmentation dans la région du massif des groupes carbonyles C=O qui est limité par la zone 1600-1800  $\text{cm}^{-1}$

-Une augmentation dans le massif des hydroxyles O-H compris entre 3200  $\text{cm}^{-1}$  regroupe différentes espèces telles que

-vers :3600-3400  $\text{cm}^{-1}$  bandes d'absorption attribuées à des élongations du groupement hydroxyle libre et liés respectivement.

- vers : 3450  $\text{cm}^{-1}$  bande d'absorption attribuées des élongations du groupement Hydroperoxyde.

-Vers : 3503  $\text{cm}^{-1}$  bande d'absorption Attribuées à des élongations d'acide carboxylique.

Cette augmentation d'intensité des bandes d'absorption des deux massifs carbonyles et hydroxyles indique l'avancement de la photo-dégradation.

### III.2. Caractérisation des échantillons par analyse de calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

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

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

#### III.2.1. Cyclage thermique de DSC

Le thermogramme DSC du PEHD non irradié donné par la figure 5, montre deux pics. Le premier pic correspond à la fusion (processus endothermique).

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

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

Le second pic correspond à la recristallisation (processus exothermique). Sa température de cristallisation  $T_c$  et l'enthalpie de cristallisation  $\Delta H_c$  sont déterminées à partir du thermo gramme.

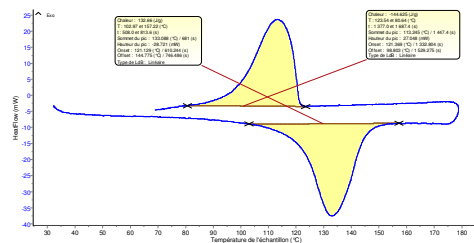


Fig.5 Endothermique de fusion et Exothermique de Cristallisation de PEHD non irradié.

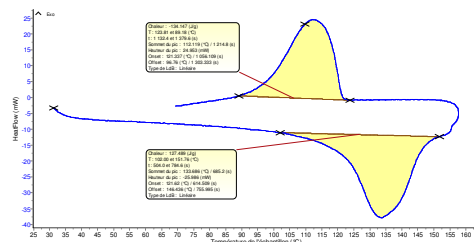


Fig.6 Thermogramme DSC du PEHD photo-dégradé sous UV,  $\lambda = 365\text{nm}$ ,  $t = 20\text{h}$ .

Une légère augmentation du point de fusion a été observée sur les thermogrammes des figures 6 et 7 des échantillons de PEHD vieillis.

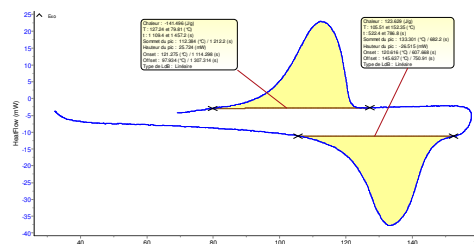


Fig.7 Thermogramme DSC du PEHD photo dégradé sous UV solaire,  $t = 30\text{j}$

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

Nature	Types de vieillissement	T <sub>f</sub> °C	T <sub>c</sub> °C	ΔH <sub>f</sub> (J/g)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	TC %
Non vieillis	-	133,09	113,245	132,66	-144,62	44
vieillis 20heures	Artificiel	133,67	112,119	127,49	-134,15	64
vieillis 30jours	Naturel	133,30	112,384	123,63	-141,47	45,8

Les résultats expérimentaux donnés par le thermogramme DSC des trois échantillons tels que les températures caractéristiques (T<sub>f</sub>, T<sub>c</sub>) et les enthalpies de fusion ΔH<sub>f</sub> et de cristallisation ΔH<sub>c</sub> ainsi que le taux de cristallinité sont regroupés dans le tableau. 3

Que ce soit au cours du vieillissement naturel ou bien accéléré photo-chimiquement, une analyse par DSC a permis de montrer une augmentation du taux de cristallinité qui serait la conséquence des coupures de chaînes en accord avec un mécanisme de dégradation conduisant à la rupture des chaînes,( mécanisme de type NorrishI).

Dans la littérature, plusieurs auteurs [14,15] expliquent ce résultat par la modification des chaînes macromoléculaires du polymère due aux irradiations UV. Les rayons UV provoquent des ruptures des chaînes dans la phase amorphe, les chaînes voient leur longueur diminuer, les rendant plus mobiles, favorisant ainsi le phénomène appelé recristallisation, illustré ici par l'augmentation du taux de cristallinité en fonction de la durée de l'irradiation UV).

## Conclusions

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

En comparant l'évolution de la dégradation du PEHD par vieillissement naturel et accéléré, on constate que les mêmes bandes d'absorptions apparaissent sur le spectre IR dans les deux cas, néanmoins des différences quantitatives apparaissent au niveau de l'intensité des bandes d'absorption. On peut conclure que la vitesse de formation des produits de dégradation est dépendante des conditions d'exposition. Tidjani et Arnaud [17] dans leur étude par IR du vieillissement naturel et accéléré du PEHD confirme cette hypothèse.

L'analyse par DSC a permis de montrer une augmentation du taux de cristallinité qui serait la conséquence des coupures de chaînes en accord avec un mécanisme de dégradation .Une légère augmentation des températures de fusion a été observée aussi sur les échantillons de PEHD vieilli Or, la température de fusion est dépendante de plusieurs facteurs comme la masse moléculaire, la cristallinité ou encore la structure chimique [18] ; Ainsi ces résultats pourraient s'expliquer par le fait que l'irradiation artificielle donne naissance à un phénomène de réticulation, taux de cristallinité plus important par rapports au vieillissement naturel ; cette réticulation modifié et diminue la densité des pores .Ces effets agissent sur les paramètres intervenants dans les propriétés physiques et mécaniques du PEHD [19].

## Remerciements

Nous tenons à remercier monsieur Nemamcha R. d'avoir accepté l'analyse de nos échantillons dans son laboratoire.

## References

- [1]. Pegoretti A, Penati A, Effects of hygrothermal aging on the molar mass and thermal properties of recycled poly(ethylene terephthalate) and its short glass fibre composites, *Polym Degrad Stabil* (2004)86:233–43.
- [2]. Han MH, Nairn JA. Hygrothermal aging of polyimide matrix composite laminates. *Compos Part A: Appl Sci Manuf* (2003)34:979–86
- [3]. De'nève B, Shanahan MER. Water absorption by an epoxy resin and its effect on the mechanical properties and infra-red spectra. *Polymer* (1993)34:5099–105.
- [4]. Boukhoulda BF, Adda-Bedia E, Madani K. The effect of fiber orientation angle in composite materials on moisture absorption and material degradation after hygrothermal ageing. *Compos Struct* (2006)74:406–18.
- [5]. Chen Y, Davalos JF, Ray I, Kim HY, Accelerated aging tests for evaluations of durability performance of FRP reinforcing bars for concrete structures. *Compos Struct* (2007)78:101–11.
- [6]. Mercier J, Bunsell A, Castaing PH, Renard J, Characterisation and modeling of aging of composites. *Composites Part A* (2008) 39:428–38.
- [7]. Pegoretti A, Migliaresi C, Effect of hydrothermal aging on the thermomechanical properties of a composite dental prosthetic material. *Polym Compos* (2002)23:342–51.
- [8]. Guermazi N, Elleuch K, Ayedi HF, Kapsa PH, Aging effect on thermal, mechanical and tribological behavior of polymeric coatings used for pipeline application. *J Mater Process Technol* (2008)203:404–10.
- [9]. Rabek J.F, Photostabilization of polymers, principles and application. London , Elsevier (1990).
- [10]. C.Devillier, Thèse doctorat, Dégradation chimique du PE et influence sur le comportement, l'endommagement et la rupture en fluage, (2011).
- [11]. [www.fsr.ac.ma/cours/Master/AnalCoursIR.pdf](http://www.fsr.ac.ma/cours/Master/AnalCoursIR.pdf)  
Chapitre III, La spectroscopie infrarouge.
- [12]. A. El hajji et S. Zaydoun. U.M. V / FSR/ Master sciences analytiques, / M9 / Cours de Spectroscopie Infrarouge/.FreeSnell: Polyéthylène spectre PEHD IR.
- [13]. J. Verdu, Vieillissement chimique des plastiques : aspects généraux(Techniques de l'ingénieur[AM3151] (2002).
- [14]. Jonathan Tireau, Propriétés à long terme des gaines de polyéthylène haute densité utilisées pour les ponts à haubans thèse de doctorat. 2011.
- [15]. F. Lakhdari , Thèse de magister, synthèses de polymères photorésistants, (2008).
- [16]. G. Geuskens et C. David, The photo-oxidation of polymers. A comparison with low molecular weight compounds. *Pure Appl. Chem.*, 51, 233–240.
- [17]. A. Tidjani et R. Arnaud, Photo-oxidation of linear low density polyethylene: a comparison of photoproducts formation under natural and accelerated exposure. *Polymer degradation and stability*, 39(3):285–292, (1993).
- [18]. J.P.Trotignon, J.Piperaud, précis de matières plastiques. Structure-propriétés mise en œuvre et normalisation, deuxième édition
- [19]. F/Z. Ghomrani, Thèse de Magister, Etude du vieillissement d'un polymère conducteur .Cas du PEHD/NC.0, (2004).