

Revue des interactions physico-chimiques du polyéthylène extrudé sous forme de tubes avec des environnements agressifs

Environmental Stress Cracking of High Density Polyethylene Pipes : A Review

Wafia Ghabeche¹, Kamel Chaoui^{2*}

¹ LR3MI, Département de Génie Electrique, Faculté de Technologie, Université Abderrahmane Mira – Bejaia 06000, Algérie.

² LR3MI, Département de Génie Mécanique, Faculté de Technologie, Université Badji Mokhtar – Annaba 23000, Algérie.

Info. Article	RESUME
<p>Historique de l'article</p> <p>Reçu le 6/11/2021 Révisé le 19/12/2021 Accépté le 22/12/2021</p> <hr/> <p>Mots-clés:</p> <p>Polyéthylène, Milieux agressifs, Interaction, Absorption, Stress cracking, Vieillessement, Contrainte-déformation, Hétérogénéité.</p>	<p>Le phénomène de fissuration sous contrainte environnementale (<i>ESC</i> : <i>Environmental Stress Cracking</i>) est l'une des causes prépondérantes de l'endommagement des canalisations enfouies et construites en polyéthylène. Plusieurs facteurs influencent l'initiation et la propagation d'une fissure. Entre autres, il y a la nature de l'agent chimique, sa concentration, l'intensité de la contrainte en service, la température, le temps d'exposition et la qualité de la surface du tube. Actuellement, il existe plusieurs études qui s'intéressent à l'impact de la dégradation des tubes en polyéthylène sur la durée de vie. Certaines études insistent sur les procédés de fabrication ayant pour but l'optimisation des conditions opératoires depuis l'extrusion jusqu'à l'installation, alors que d'autres ont pour objectif l'évaluation de la dégradation en service sous l'effet de facteurs internes ainsi que l'évolution des propriétés physico-chimiques lors du vieillissement sous l'effet de facteurs externes environnementaux. Dans cet article de synthèse, nous présentons des connaissances établies sur la prédiction de la durée de vie des tubes en polyéthylène et nous donnons un aperçu sur les types de vieillissements rencontrés en service ou en laboratoire. Ces informations sont considérées comme des propriétés liées au matériau qu'il faut connaître et prendre en considération lors d'études <i>ESC</i>. Nous terminons par quelques détails spécifiques sur le phénomène de fissuration sous contrainte environnementale et les facteurs majeurs influençant son apparition.</p>
<p>* Auteur Correspondant: Kamel Chaoui LR3MI, Département de Génie Mécanique, Université Badji Mokhtar – Annaba BP 12, Annaba 23000, Algérie. Email: chaoui.kam23@gmail.com ; kamel.chaoui@univ-annaba.dz</p>	

1. INTRODUCTION

Les plastiques les plus utilisés en tuyauterie, tant par la quantité que par le nombre des applications, sont les thermoplastiques y compris le polyéthylène (*PE*) qui a été introduit pour la première fois en 1948 et depuis il a été largement utilisé pour différents types de canalisations, comme les canalisations pour le transport d'eau, l'évacuation des égouts ou le transport de gaz naturel. L'usage du polyéthylène est très répandu, en raison de son bas prix de revient comparé aux autres matériaux, et de la simplicité du procédé d'extrusion des tubes. Le procédé de mise en œuvre se réalise dans des domaines de température de fusion où la viscosité est relativement élevée, juste en dessous de ce qu'on appelle la stabilité thermique maximale (*thermal stability ceiling* : *TSC*). Cependant, la *TSC* est une frontière diffuse, où il n'y a pas de seuil discret de processus de dégradation. Ainsi, pour optimiser les conditions d'extrusion, généralement on fait un léger sacrifice sur l'intégrité structurale des macromolécules. La dégradation thermique peut alors affecter le produit d'extrusion à travers des changements de masse molaire, mais ces effets sont généralement négligés malgré l'introduction de changements structurels, influençant le comportement à long terme du tube en *HDPE*. Colin et Verdu résumant ces changements induits par l'extrusion et leurs principales conséquences comme suit [1] :

1. Les irrégularités structurales :

- Carbonyles, hydropéroxyde: vieillissement photochimique.
 - Polyènes [séquence d'insaturations éthyléniques conjuguées $-(C=C)_n-$, où $n = 2$ à 10], structure quinonique (changement de couleur).
2. *Réticulation, pontage* :
 - Augmentation de la viscosité, disparition du plateau Newtonien, gélification ;
 3. *Scission des chaînes* :
 - Diminution de la viscosité, fissuration ;
 4. *Consommation des stabilisants* :
 - Diminution de la stabilité résiduaire.

La performance du *HDPE* tube est étroitement liée à sa structure de sorte que leur relation devrait être analysée profondément, pour fournir des orientations théoriques nécessaires afin de préparer des PE, pour application en tuyauterie de hautes performances, selon Nie et al. [2]. Généralement, les tubes en polyéthylène sensés tenir 50 ans, ont duré moins à cause de l'environnement et connaissent des ruptures fragiles qui peuvent être catastrophiques. Ces ruptures sont généralement causées par le phénomène de la croissance lente des fissures *SCG* (*SCG* : *Slow Crack Growth*). Un certain nombre d'études ont été effectuées afin de comprendre ce phénomène et d'améliorer la résistance du PE au *SCG*, par des modifications de l'architecture moléculaires. Cette résistance à l'effet de l'environnement est une condition principale pour qu'un PE soit appliqué dans la fabrication des tubes, pour la distribution de gaz ou d'eau potable. La manière la plus commune d'évaluer la résistance à la *SCG* du PE destiné à la fabrication des tubes est de tracer la contrainte avec le temps à la rupture à différentes températures, utilisant des morceaux de tubes, cylindriques ou parallélépipédiques, avec ou sans entailles, en pression. Soumis à la pression, les tubes en *HDPE* montrent 3 zones caractéristiques dépendantes du niveau de la sollicitation mécanique (Fig. 1). Dans la première zone, les contraintes appliquées sont élevées et provoquent des déformations importantes que subi la paroi, ce qui donne lieu à une rupture ductile (hautes déformation). Quand la charge est modérée, il apparait une transition vers la rupture fragile, qui est caractérisée par le *SCG*, apparue à des défauts locaux. Enfin, à long terme une nouvelle transition peut prendre place, caractérisée par une dégradation chimique soulignée par une segmentation des chaînes polymériques. La première transition est plutôt mécanique (Transition Ductile-Fragile), alors que la seconde est chimique, car elle consacre des changements au niveau de la structure de la matière. Il est évident que ces 3 zones représentent de manière globale la durée de vie des tubes en *HDPE* ou en *MDPE* [3-6].

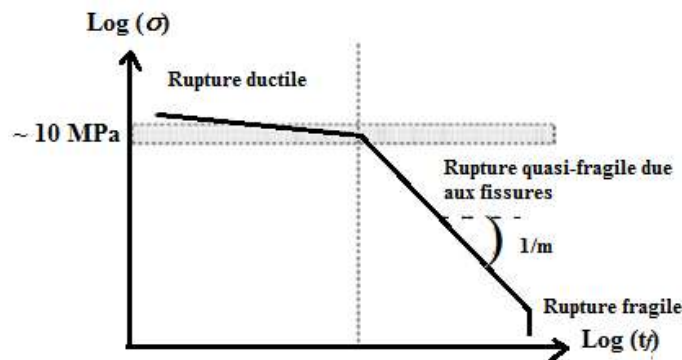


Figure 1. Régression typique d'un tube en *HDPE*.

σ : contrainte, t_f : temps de la rupture du tube, m : exposant lié à la rupture [3].

Il est important de comprendre que ces zones sont influencées par les environnements de service, dans lesquels évoluent les réseaux en PE, et les 50 ans de vie sont réduits par l'effet de la température et l'agressivité de l'environnement. Dans le sol, les tubes sont susceptibles à la dégradation qui dépend de plusieurs paramètres comme la perméabilité à l'air et à l'eau, le taux d'humidité, la teneur en sels des sols, l'alcalinité ou l'acidité et aussi la conductivité électrique ou la résistivité. Par exemple, un sol acide, humide, peu aéré est très agressif, diminue l'intégrité du matériau au moins de deux façons; chimique et physique. L'ampleur de leur impact varie en fonction de divers facteurs comme la structure chimique et la composition du couple polyéthylène-environnement. L'augmentation de la température de l'environnement accentue ces effets [7].

Un tube en *HDPE* transportant l'eau à une température T et une pression P , induisant une contrainte σ est suspecté de se rompre après une durée t_f . La contrainte utilisée en pratique est de l'ordre

de 10 MPa (Fig. 1). A des températures inférieures à 50°C et en l'absence de désinfectants, la rupture est due à un processus purement physique, généralement représenté par la coalescence et la propagation de craquelures. La durée de vie du tube (t_F en heures) peut être approchée par une loi de puissance en fonction de la charge [8].

$$t_F = A(T)\sigma^m \quad (1)$$

avec : m un exposant lié à la rupture du tube, et $A(T)$ un facteur dépendant de la température et de la structure du polymère (exemple : la distribution de la masse molaire).

En pratique, il est préférable d'inverser l'Equation (1) et de prendre son logarithme pour obtenir une droite comme indiqué par les Equations (2 et 2-bis) :

$$\log \sigma = B(T) - \frac{1}{m} \log t_F \quad (2)$$

$$\text{Et} \quad B(T) = \frac{1}{m} \log A(T) ; \quad (2\text{-bis})$$

Pour un PE-100, m est de l'ordre de 30.

Une particularité importante doit être présente à l'esprit, quand on étudie la dégradation : les tubes en PE sont utilisés la plupart du temps dans un état thermodynamiquement instable. En effet, le procédé de mise en forme basé sur le ramollissement à chaud d'un thermoplastique, prenant une forme définitive en se refroidissant génère une grande concentration de contraintes thermiques et/ou mécaniques, à l'intérieur du matériau. Le processus de mise en forme est toujours l'occasion de concentrer les contraintes à l'intérieur de la matrice polymère. L'accumulation des contraintes est due à la vitesse de refroidissement souvent très élevée, dictée par la nécessité de la productivité industrielle. Cet état thermodynamiquement instable va évoluer d'autant plus rapidement que le matériau sera exposé à des agressions multiples générées par les conditions d'usage.

Sous l'effet de l'environnement, un tube en PE peut être dégradé chimiquement, physiquement, mécaniquement ou en combinaison de ces trois types de dégradations. Le Tableau 1 résume les principaux types de vieillissements, qui engendrent la dégradation des plastiques. Il est à noter que le vieillissement englobe tout phénomène d'évolution lente et irréversible de la structure et/ou de la composition d'un matériau sous l'effet de son instabilité propre, de l'interaction avec l'environnement, de sollicitations mécaniques ou bien de leurs effets combinés [9,10]. Plusieurs types de vieillissement affectent les polymères ; le vieillissement chimique, physique et mécanique. Dans la pratique, les différents vieillissements se superposent et les trois phénomènes s'interfèrent.

Tableau 1. Processus de dégradation [10]

Dégradation				
Vieillessement	Sans interaction avec l'environnement	Interaction avec l'environnement	Couplage physico-chimique	Couplage mécano-physico-chimique
Chimique	-Vieillessement thermique anaérobie	-Thermo-oxydation -vieillessement photochimique -Vieillessement en milieu réactif -Vieillessement biochimique	-Vieillessement chimique avec perte des antioxydants -Vieillessement chimique et plastification	-Couplage fissuration oxydation -Vieillessement sous contrainte -Couplage fissuration et vieillissement chimique
Physique	-Relaxation structurale -Migration des additifs	-Absorption de solvant	-Extraction des additifs en milieu liquide	-Stress Cracking en milieu solvant - Choc hygrothermique
Mécanique	-Fluage/ Relaxation -Fatigue -Usure			

2. VIEILLISSEMENT CHIMIQUE

Les polymères sont constitués de longues chaînes moléculaires, qui sont les macromolécules formées par l'union chimique ou la polymérisation d'unités simples, les monomères. Les propriétés des polymères sont gérées par la composition chimique, l'architecture moléculaire, le taux de cristallinité et/ou la morphologie des cristallites. *Choi et al.* discutent le vieillissement chimique, en partant du concept de la

masse molaire [11], selon son étude, un polymère est généralement caractérisé par sa masse molaire M_w [g/mol], qui représente le poids, en grammes, de N molécules, avec N le nombre d'Avogadro : 6×10^{23} . À la suite de la polymérisation, il y a une certaine distribution statistique des chaînes. Cette distribution est caractérisée par la masse molaire moyenne en nombre M_{wn} (Eq. 3) et la masse molaire moyenne en poids M_w (Eq. 4)

$$M_{wn} = \bar{M}_n = \frac{N_i M_i}{N_i} \quad (3)$$

$$M_w = \bar{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (4)$$

où N_i est le nombre de chaînes de masse moléculaire M_i .

L'état global de polymères et ses applications pratiques sont directement liés à la taille des molécules, comme il est illustré sur le Tableau 2, en utilisant l'exemple de la molécule d'hydrocarbures, de structure chimique $H-(CH_2)_n-H$.

Tableau 2. Etat du polymère suivant le nombre de monomères n [11]

n	Etat physique	Applications
1-4	Gaz	Domestique : Méthane, $n=1$; Propane, $n=3$; Butane, $n=4$ (généralement plus légers)
5-11	Liquide à faible viscosité	Gazoline (octane, $n=8$)
11-16	Liquide à moyenne viscosité	Kérosène
16-25	Liquide à grande viscosité	Huile, graisse
25-100	Solide	Cire de paraffine, bougies
>1000	Plastiques techniques	Bouteilles en polyéthylène, conteneurs, vaisseaux, tubes

Les propriétés intéressantes des polymères dépendent non seulement de la masse molaire moyenne M_w , mais également de son rapport à la masse molaire moyenne en nombre M_{wn} , qui représente la largeur de la distribution, ou aussi la polydispersité du matériau (Eq. 5) :

$$M_{WD} = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \quad (5)$$

Pour un système polydispersé, $M_{WD} \geq 1$. Lors de la dégradation, la réduction de M_w est généralement suivie par une réduction de la dispersité. Il est à mentionner que les M_w et M_{WD} peuvent avoir un effet sur le taux de dégradation des polymères. Par exemple, dans l'oxydation thermique des échantillons de polyéthylène de même M_w mais avec M_{WD} différent, celui qui possède un M_{WD} le plus large s'oxyde plus facilement.

La résistance à la traction, au choc, la ténacité, la limite d'élasticité, la température de fusion, s'améliorent avec l'augmentation du M_w . Inversement, une réduction de la masse molaire, à savoir, une dégradation chimique, entraîne la dégradation de ces propriétés. Si nous examinons le Tableau 2 de bas en haut, l'illustration des processus de dégradation devient claire (diminution du nombre n de monomères et le changement de l'état physique résultant).

La dégradation chimique des polymères dans un sens plus large, peut être considérée comme tout type de modification d'une chaîne polymère, soit du squelette principal de la chaîne et/ou des groupes latéraux. Ces modifications se traduisent souvent par la rupture de liaisons de valence primaires et la scission de chaînes, conduisant à la diminution de la masse moléculaire (Fig. 2). Comme dans la polymérisation, le processus de dégradation peut s'initier par l'intermédiaire de mécanismes radicalaires et/ou ioniques. Dans les deux cas, la réduction du M_w résulte de la scission aléatoire des chaînes (dégradation aléatoire), ou par dépolymérisation ce qui libère des unités monomères successives progressant à partir d'une extrémité de la chaîne. Par exemple, les polyoléfines hydrocarbonées (*PE*, *PP*, *PB*) se dégradent par oxydation thermique aléatoire, par l'intermédiaire d'un mécanisme de radicaux libres, tandis que le *PTFE* se dépolymérise. Le *POM* se dégrade de manière aléatoire par un mécanisme de radicaux libres au-dessus de 270°C. Par contre, au-dessous de 270°C, il se dégrade de manière ionique en se décompressant et en libérant le formaldéhyde *HCHO*. Les polymères insaturés, qui ont des doubles liaisons $C=C$, avec des électrons accouplés entre les atomes de carbones, sont plus sensibles à la

dégradation par oxydation que des polymères saturés qui contiennent une paire d'électrons entre les bandes de carbone. Dans la pratique, des additifs sont utilisés pour fournir une certaine protection contre la dégradation, leur consommation est un facteur critique à considérer lors de l'étude de la durée de vie des polymères, dans diverses applications [11,12].

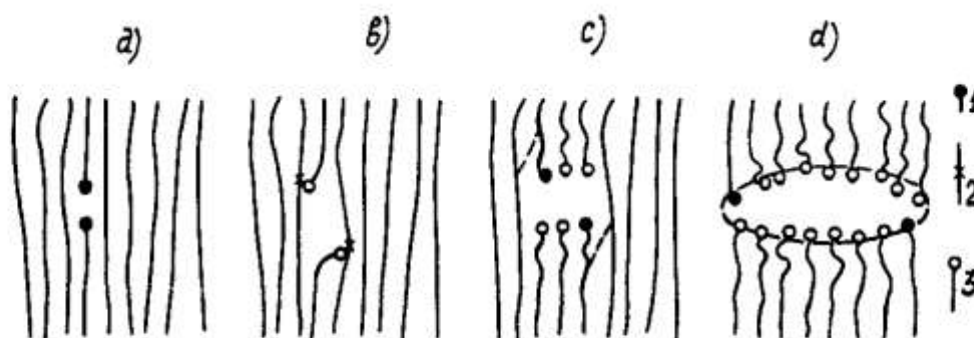


Figure 2. Mécanisme de génération des microfissures: a) rupture primaire d'une macromolécule avec formation de deux radicaux terminaux (●— désigne un radical terminal); (b) interaction des radicaux terminaux avec les macromolécules adjacentes, ce qui entraîne la formation de radicaux libres internes (— ×—) et de groupes terminaux stables (○—); (c) scission des radicaux libres internes donnant des groupes atomiques stables et des radicaux terminaux; (d) formation de sous-microfissures résultant de la dégradation de la chaîne des macromolécules [13,14].

Dans le cas des tubes en HDPE pour le transport d'eau potable, la scission des chaînes est causée par l'oxydation du radical de la chaîne polymérique. Les précurseurs de la scission des chaînes sont des radicaux alkoxy, qui peuvent se réorganiser par scission, mais également peuvent capter l'hydrogène pour donner les alcools. Les radicaux alkoxy sont formés par décomposition d'hydroperoxyde, ou par l'échappement des radicaux de peroxydes de combinaisons bimoléculaires non-terminées [15].

Dans les réseaux de distribution d'eau, l'oxydation est initiée par la décomposition de l'hydroperoxyde au fur et à mesure que les espèces réactives du désinfectant contenues dans l'eau traitée attaquent le polymère. Les antioxydants phénoliques sont présents dans le PE pour empêcher l'oxydation à long terme. Cependant, ils peuvent être consommés chimiquement par les espèces réactives de désinfectants ou physiquement par diffusion à travers la paroi du tube en HDPE, ainsi ils seront extraits par l'eau et évaporés à l'interface eau-polymère et polymère-air, respectivement. Par conséquent, les profils de la perte des antioxydants sont d'une importance cruciale pour la compréhension du processus de vieillissement du tube [16].

3. VIEILLISSEMENT PHYSIQUE

Le vieillissement physique d'un polymère n'altère pas sa composition chimique. Cette notion recouvre l'ensemble des modifications lentes qui touchent la structure physique du matériau et qui pourraient se traduire par une variation dimensionnelle, ou juste une réorganisation interne des chaînes polymères. L'augmentation de la cristallinité, la relaxation des contraintes thermiques ou mécaniques, le gonflement par absorption de petites molécules (eau, CO_2 , N_2 , hydrocarbures, etc.), la migration d'additifs, etc. sont des phénomènes que subissent les polymères au cours de vieillissement, sans que leur chimie ne soit affectée. Ces phénomènes, peuvent être, à l'origine de fissurations, fluage, décoloration, pelage, puisqu'ils peuvent générer des gradients de contraintes. Une étude très détaillée du vieillissement physique a été menée par Struik [17], porté sur 35 matériaux dont de nombreux polymères synthétiques (PVC, PMMA et PC), des macromolécules naturelles ($C_{12}H_{22}O$), mais aussi des métaux présentant des transitions vitreuses (Pb).

La température de transition vitreuse T_g d'un polymère est l'un des paramètres les plus importants pour déterminer sa température d'utilisation, ses propriétés physiques et mécaniques ainsi que les conditions de traitement du matériau, aussi bien pour les polymères totalement amorphes que pour les polymères semi-cristallins. Comme l'a déclaré le lauréat du prix Nobel Anderson qu'elle est le « ... problème non résolu le plus intéressant de la théorie de l'état solide ... Cela pourrait être la prochaine avancée décisive de la prochaine décennie ... » [18].

Dans le modèle de Struik [17], les matériaux amorphes, pour des températures inférieures à leur transition vitreuse T_g , ne sont pas en équilibre thermodynamique, il y a un processus lent et progressif d'évolution vers un état d'équilibre et une continuation graduelle de la vitrification autour de T_g ; c'est le

vieillessement physique. Des études de relaxation révèlent qu'au dessous de T_g , les matériaux amorphes ont un volume plus élevé que celui à l'état d'équilibre, et la mobilité moléculaire n'est pas nulle (Fig. 3). Ce phénomène affecte toutes les propriétés dépendantes de la T_g comme le rétrécissement du volume libre, la diminution de l'enthalpie et de l'entropie spécifiques ainsi que la diminution de la mobilité moléculaire. La diminution du volume libre contrôle la mobilité des chaînes polymériques et affecte les propriétés mécaniques par une augmentation de la rigidité, une augmentation de la fragilité et/ou la diminution de l'amortissement [19].

Dans son travail de synthèse, Struik résume les aspects basiques du vieillissement physique en huit points [20]:

1. Il affecte les propriétés du matériau par des changements des temps de relaxation ;
2. Il est thermoréversible. Si on chauffe un polymère au-dessus de sa T_g il atteint facilement l'équilibre thermodynamique et l'histoire de l'échantillon ainsi que tout vieillissement antérieur est effacé, une fois refroidit, le vieillissement persiste. Le vieillissement est reproductible plusieurs fois avec le même échantillon ;
3. Il n'affecte pas les relaxations secondaires ;
4. Il se produit dans un intervalle de température allant de T_g à T_β (Fig. 3);
 - $T > T_g$; pas de vieillissement. L'intensité du vieillissement μ (Eq. 6) est nulle,

$$\mu = d \log(a) / d \log(t_e) \quad (6)$$

avec : t_e le temps du vieillissement et $\log(a)$ est le changement relatif à la courbe de fluage mesuré à t_e .

- $T = T_g$; μ passe à 1 pour tout type de polymère. Le temps de relaxation augmente proportionnellement avec t_e .
 - $T < T_g$; μ diminue et les effets de vieillissement commencent à disparaître.
5. C'est un phénomène général qui caractérise l'état vitreux.
 6. C'est un processus qui persiste pour des périodes de temps très longues.
 7. Dans la plage du vieillissement, t_e est le paramètre le plus important.
 8. Dans l'intervalle de vieillissement, le comportement aux petites déformations est identique pour tous les polymères.

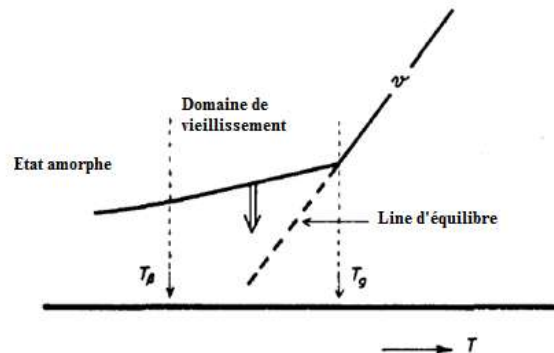


Figure 3. L'origine du vieillissement. T_g est la température de transition vitreuse, T_β est la température de la transition secondaire et v est le volume spécifique libre [17].

Pour les polymères semi-cristallins, Struik développe un modèle basé sur le volume libre [20] (Fig. 4). La principale caractéristique de ce modèle est que les parties cristallines perturbent la phase amorphe et réduisent la mobilité segmentaire des chaînes macromoléculaires. Cette réduction est maximale au voisinage immédiat des cristallites, pour cette raison, les propriétés de la phase amorphe deviennent égales à celles de la matière totalement amorphe seulement à de grandes distances à partir des cristaux [21].

Ceci est similaire à un polymère chargé par le noir du carbone : la particule de l'ajout limite la mobilité de certaines parties de la phase amorphe, par conséquent la T_g est décalée vers les hautes températures [20, 22, 23]. En dessus de T_g , le matériau contient trois types de phases ; totalement amorphe, totalement vitreuse, et des parties en transition. Ainsi, le pic de l'amortissement ($\tan \delta$) à T_g sera étendu vers le côté des hautes températures (Fig. 4).

En ce qui concerne le vieillissement physique, le modèle prédit ce qui suit :

1. Si $T < T_g$, la phase amorphe devient complètement vitreuse et souffre des mêmes effets du vieillissement comme un polymère purement amorphe.

2. Si $T > T_g$, une partie de la phase amorphe du polymère semi-cristallin est encore vitreuse. Donc, pour ces matériaux, le vieillissement va persister à des températures supérieures à T_g .

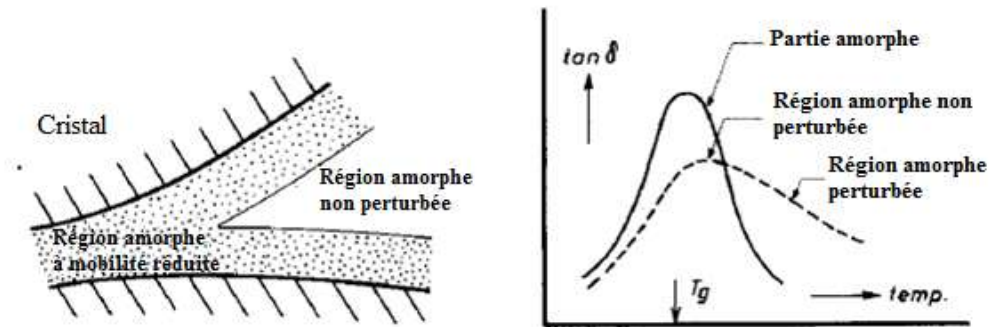


Figure 4. Transition vitreuse pour un polymère semicristallin : le facteur d'amortissement en fonction de la température ; le maximum de $\tan \delta$ correspond à la T_g [20].

Le vieillissement physique peut jouer un rôle crucial dans l'évolution des propriétés non linéaires. Pour les faibles déformations, qui se traduisent par une faible mobilité, il retarde les phénomènes d'anélasticité et de plasticité et augmente la contrainte σ_y . Pour les grandes déformations, il conduit à une déformation homogène. L'anélasticité crée un désordre en augmentant la mobilité moléculaire, ce qui contribue à effacer les effets du vieillissement. Les évolutions d'un matériau vieilli et non vieilli se superposent. À l'inverse, lorsque ce vieillissement conduit à une déformation hétérogène par bandes de cisaillement, les comportements aux grandes déformations ne se superposent plus [24, 25].

Pour les tubes en *HDPE* et à long terme, le comportement au vieillissement doit être pris en considération au même titre que le phénomène du *SCG*. Les vieillissements physique ou chimique concourent à l'altération des propriétés morphologiques ; comme la cristallinité ; et moléculaires comme la réticulation ou la dégradation ; ce qui affectent par la suite les propriétés mécaniques globales des tubes [5, 26-29].

En plus de l'histoire thermique du *PE* et l'évolution physicochimique avec le temps, désignée par le vieillissement, il est important de considérer l'effet de l'environnement sur la canalisation enfouie lors de la prédiction de sa durée de vie.

4. SORPTION ET DIFFUSION DES FLUIDES DANS LES POLYMERES

La sorption est un phénomène de pénétration et de dispersion dans un polymère. C'est un terme qui englobe l'adsorption, l'absorption, la diffusion et la dispersion de l'espèce dans un volume libre. Le transport de l'espèce dépend de sa mobilité et de la mobilité des chaînes polymériques. Un liquide transporté, dans un tube en *HDPE*, peut être adsorbé, puis pénétrer à travers les parois, si sa molécule présente une faible masse et un faible encombrement stérique.

En pratique, la sorption est caractérisée par la mise en contact du polymère avec le liquide étudié, dans des conditions spécifiques ; ensuite, il faut tracer l'évolution de sa concentration dans le polymère, en fonction du temps. Pour cela, plusieurs techniques expérimentales ont été utilisées, afin d'étudier le phénomène de transport dans les polymères, on peut citer la spectrophotométrie *UV* [30], la chromatographie en phase gazeuse couplée au détecteur d'ionisation de flamme (*GC/FID*) [31], la chromatographie liquide à haute performance (*HPLC*) [32], la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (*FTIR*) [33,34] et la méthode gravimétrique [35, 36].

La sorption dépend de la concentration de la molécule diffusante et de sa structure, de la température et de la structure macromoléculaire du polymère [33]. Il est à noter que la quantité absorbée est directement proportionnelle à la concentration de la molécule diffusante et sa nature chimique [33, 37-40]. Une corrélation entre les valeurs du coefficient de diffusion (D) et la masse molaire (M) de la molécule diffusante a été proposée par *Al-Malaika et al.* [41] :

$$D = kM^{-\alpha} \quad (7)$$

Où k et α sont les coefficients de corrélation qui dépendent du polymère considéré.

D'autre part, la diffusion d'une molécule dans un polymère suit un processus d'activation de type Arrhenius [36,42,43] et D dépend de la température T selon la relation suivante :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (8)$$

Où T est la température en K , E_a est l'énergie d'activation en ($Jmol^{-1}$) et R est la constant des gaz parfaits égale à $8,314 J mol^{-1} K^{-1}$.

La diffusion se produit principalement dans les régions amorphes, ou des petits mouvements vibratoires se produisent le long des chaînes polymériques, types browniens, provoquant la formation de sites actifs ou d'espaces entre les chaînes macromoléculaires, qui s'éloignent les unes des autres, cédant le passage aux molécules diffusantes. *Takeuch et al.* concluent, lors de la simulation de la diffusion dans le polyéthylène, que la cristallinité réduit considérablement la diffusion [44]. D'autres auteurs [45-47] montrent que les polymères avec plus de zones amorphes absorbaient plus de molécules diffusantes que ceux avec un taux de cristallinité élevés. La cinétique de sorption dans un polymère cristallin dépend fortement de l'orientation des chaînes de polymères, par rapport au sens de la diffusion [48].

La quantité de produit absorbée par le polymère pendant un temps t (M_t) est obtenue par l'intégration de la concentration du liquide d'immersion $C(t, x)$, sur le volume V de l'échantillon :

$$M_t = \int_V C(t, x) dV \quad (9)$$

En traçant $M_t / M_\infty = f(\sqrt{t})$, plusieurs types de cinétique de diffusion peuvent être identifiés, avec M_∞ la masse absorbée par l'échantillon à l'équilibre thermodynamique (Fig. 5).

La diffusion est souvent Fickienne (LF) [49,50]. Ce modèle, dit à une phase, a été établi par analogie entre le transfert de chaleur par conduction et le transfert de masse par diffusion, dans les matériaux. Impérativement, ce modèle suppose l'homogénéité du matériau. Il est basé sur l'hypothèse que les molécules du liquide se déplacent librement, uniquement sous l'effet d'un gradient de concentration. Ce flux (ϕ) est traduit par la première équation de Fick :

$$\vec{\phi} = -D\vec{\nabla} C \quad (10)$$

Où C est la concentration d'humidité contenue, D est le coefficient de diffusion de l'humidité ou diffusivité.

La seconde équation de Fick est établie en considérant l'hypothèse de la conservation du transfert de la masse, dans un élément de volume :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \vec{\nabla}(D\vec{\nabla} C) \quad (11)$$

Dans le cas d'une diffusivité constante, et pour un problème unidimensionnel, l'Equation (11) devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (12)$$

Où x est la distance par rapport à la surface, t est le temps.

Ce modèle nécessite la connaissance du coefficient de diffusion D . Celui-ci est estimé expérimentalement à partir de la courbe globale du gain en masse. Sa détermination peut constituer une difficulté, particulièrement dans le cas de matériaux anisotropes.

L'intégration conduit à :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{(2i+1)^2} e^{\left(-\frac{D(2i+1)^2\pi^2}{e^2} t\right)} \quad (13)$$

Où M_∞ et M_t sont les masses absorbées à l'équilibre et après un temps t respectivement, i est un nombre entier, e est l'épaisseur du matériau.

Dans la partie initiale de la courbe, pour $M_t / M_\infty < 0,05$ la fonction M_t est linéaire avec \sqrt{t} et peut s'écrire :

$$D = \frac{\pi e^2}{16 t} \left(\frac{M_t}{M_\infty}\right)^2 \quad (14)$$

Expérimentalement on note toutefois qu'il existe plusieurs évolutions possibles de la variation de la masse en fonction du temps dues à la sorption et la desorption des liquides dans les polymères [51]. Ces différents processus sont souvent non-Fickiens (Fig. 5).

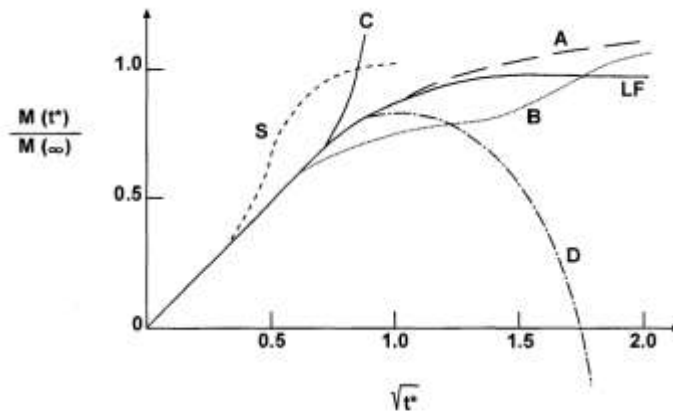


Figure 5. Courbes Schématiques des différents phénomènes de sorption ne suivant pas la loi de diffusion de Fick (A, B, C, D, S), ainsi que la courbe caractéristique de cette loi (LF). ($t^* = Dt/L^2$, L est la longueur de diffusion) [51,52].

Les courbes A, B et S représentent 3 types de sorption dépendants du temps de la réponse propre au polymère. Cependant, on peut appliquer la loi de Fick au début de l'absorption sur la majorité de ces courbes. La courbe A suit une pseudo-loi de Fick. On observe une augmentation constante de la masse sans jamais atteindre la saturation. La courbe B est caractéristique d'une absorption à 2 stades de diffusion. La courbe S peut être associée au déplacement d'un front de diffusion. Les courbes C et D correspondent à des sorptions particulières, impliquant des dommages et des dégradations irréversibles. La courbe C correspond à une rapide augmentation de l'absorption généralement accompagnée par de fortes déformations, bris de matière et formation de fissures favorisant la pénétration. Enfin, dans le cas de la courbe D, la perte de masse est associée à des réactions chimiques irréversibles ainsi qu'à des dégradations physiques. On explique généralement cette perte de masse par une hydrolyse du polymère provoquant la perte de fonctions et des scissions de chaînes. Ces courbes C et D s'appliquent souvent à des processus d'absorption sévères ; à hautes températures, en présence d'une contrainte élevée ou une forte concentration en solvant. L'absorption de type C s'accompagne de dégradation des propriétés mécaniques alors que celle de type D implique une perte d'intégrité du matériau.

Selon Weitsman *et al.*, trois phénomènes peuvent expliquer les différents comportements [51] :

1. Absorption continue gouvernée par une loi de diffusion type Fick jusqu'à saturation du polyéthylène.
2. Absorption destructrice, avec modification du polyéthylène par l'absorption de solution.
3. Absorption mixte ; une part de diffusion de type Fick qui précède une détérioration du polymère.

La sorption provoque une altération lente et irréversible de la structure chimique, la composition et l'état physique du polymère [53,54]. Elle se manifeste par une plastification, un gonflement, un endommagement ou une hydrolyse :

a) La plastification apparaît lorsque la molécule diffusante s'introduit dans le réseau macromoléculaire et provoque des désordres, qui affaiblissent les liaisons secondaires entre les chaînes responsables de la cohésion du matériau. Cette plastification induit des réarrangements internes, facilite la relaxation des contraintes internes et provoque une modification des propriétés mécaniques du matériau [53].

b) Le gonflement qui est provoqué par la pénétration des molécules diffusantes au sein du matériau polymère, induisant des contraintes entre les zones plus ou moins enflées. Le gonflement peut également intervenir lorsque la cinétique de diffusion de la molécule crée des gradients de concentration.

c) La diffusion sous contraintes peut produire des craquelures ou des fissures dans le matériau d'où le phénomène ESC. Les craquelures sont localisées dans les zones constituées de vide, et des fibrilles très orientées dans le polymère. Ces craquelures peuvent conduire à la formation de microfissures puis des fissures [55].

d) L'hydrolyse peut intervenir sur des liaisons latérales comme les esters acryliques, mais le cas le plus fréquent et le plus important sur le plan pratique est celui des coupures statistiques du squelette

macromoléculaire, qui entraînent une diminution de la masse molaire et une perte des propriétés mécaniques, d'où son importance au plan du vieillissement [56].

5. FISSURATION SOUS CONTRAINTE ENVIRONNEMENTALE (ESC)

Par définition, le phénomène de fissuration sous contrainte environnementale (ESC) dans les plastiques signifie la rupture à température ambiante due à l'action des contraintes externes et/ou internes en présence de substances agressives comme les alcools, les savons, les colorants, les acides ou autres.

Bien que l'ESC résulte de l'interaction du polymère avec certains produits chimiques, il n'est pas une réaction chimique, entre le polymère et l'environnement actif. Les agents agressifs accélèrent le processus de la formation macroscopique de la rupture fragile. Il est l'une des causes prépondérantes de l'endommagement des tubes en HDPE enfouis. L'ESC se produit à des niveaux de contraintes relativement faibles, qui sont normalement utilisés comme charges en service. Sous l'effet ESC, la propagation lente de fissures (SCG) peut accélérer la création de situations dangereuses, pour les tubes en HDPE soumis à des conditions environnementales défavorables (gaz ou fluides des eaux usées) [57,58].

Le HDPE est très bien adapté en tant que matériau pour le transport des liquides en conduites enfouis dans le sol, cependant, l'enfouissement des tubes provoque souvent des rayures, qui ont généralement peu d'influence sur leur performance et leur résistance à court terme, mais ils peuvent accélérer l'ESC et provoquer leur rupture à long terme. De ce fait, plusieurs facteurs influencent la formation d'une fissure et sa propagation, comme la nature de l'agent chimique et sa concentration, l'intensité de la contrainte en service, la température, le temps d'exposition et la qualité de la surface du tube et sa rugosité. Lors l'entreposage des tubes, les normes insistent sur la réduction au minimum des risques de création d'entailles ou de points de concentration de contraintes [59,60].

Des études ont été réalisées pour établir l'effet du contact entre les tubes et le sol. Il est à noter que l'efficacité et la durée de vie d'un tube enterré dépendent, de la nature et de la qualité du sol entourant la structure, où les terrains granuleux donnent lieu à des contacts non uniformes, et augmentent les forces de frottement d'interface, ce qui impose la protection des structures par des gaines en polymères adaptés [59-61].

En principe, l'ESC se produit en polymères amorphes comme ABS, PC, PMMA, PS, PVC et SAN, aussi bien qu'en thermoplastiques semi-cristallins comme PE, PP, PA, PB. Les polymères amorphes montrent une vulnérabilité à ce type de rupture, parce que leur structure lâche facilite la perméabilité des liquides. Ils sont très sensibles à l'ESC aux températures avoisinantes de la T_g , où leur volume libre augmente, facilitant ainsi l'absorption du liquide dans le polymère, qui devient localement dissous et favorise soit la rupture, la fissuration ou la plastification. La formation de fissure est souvent précédée par la formation des craquelures.

L'étude de l'ESC dans le polyéthylène nécessite une connaissance sur sa microstructure, en particulier les molécules de liaison reliant la phase amorphe et la phase cristalline.

Une molécule de HDPE peut atteindre 1 μm , constituée de succession de phases cristallines et amorphes. L'épaisseur de la phase cristalline est de 0,008 à 0,02 μm avec une dimension latérale de plusieurs micromètres. Elle est formée de macromolécules repliées sur elles-mêmes par phénomène de reptation, l'un à côté de l'autre en forme de lamelle cristalline. La phase amorphe est caractérisée par l'absence d'ordre à grande distance, à savoir, l'ordre des macromolécules par rapport à leurs proches voisins. Néanmoins, il existe un ordre à courte distance, ne se rapportant qu'aux premiers voisins. L'agitation thermique entraîne l'apparition et la disparition continue de ces ordres.

A haute température, les macromolécules adoptent une conformation en pelote statistique. Si l'on refroidit le polymère, l'état structural va se figer à T_g . Cette zone peut contenir trois types de segments moléculaires (Fig. 6), des segments traversant la zone intercristalline vers un cristallite adjacent et s'attacher à la zone cristalline suivante, ou retourner vers la zone d'origine ou finir en bout de chaîne. Ces trois configurations sont les molécules liens (*tie-molécule*), boucles (*loops*) ou enchevêtrements (*cilia*) [62-67]. On peut aussi parler de molécules liens lorsque deux boucles, sortant de deux cristallites voisines, s'enchevêtrent. Tous ces éléments de liaison se différencient des enchevêtrements par leur caractère constant. En effet, sous sollicitation, ces liens physiques ne peuvent être détruits que par leur rupture, contrairement aux enchevêtrements où les chaînes ont la possibilité de glisser les unes par rapport aux autres pour se démêler. Il peut être précisé que même si les enchevêtrements peuvent être démêlés lors de leur sollicitation, cela nécessite un temps assez conséquent, et une partie d'entre eux peuvent être considérés comme constants. Ils joueront alors le même rôle que les boucles liens. Tous ces éléments assurent le couplage mécanique entre la phase amorphe et la phase cristalline et transmettent les contraintes entre les deux phases. Ce sont les transmetteurs de contraintes comme suggérer par Humbert [68].

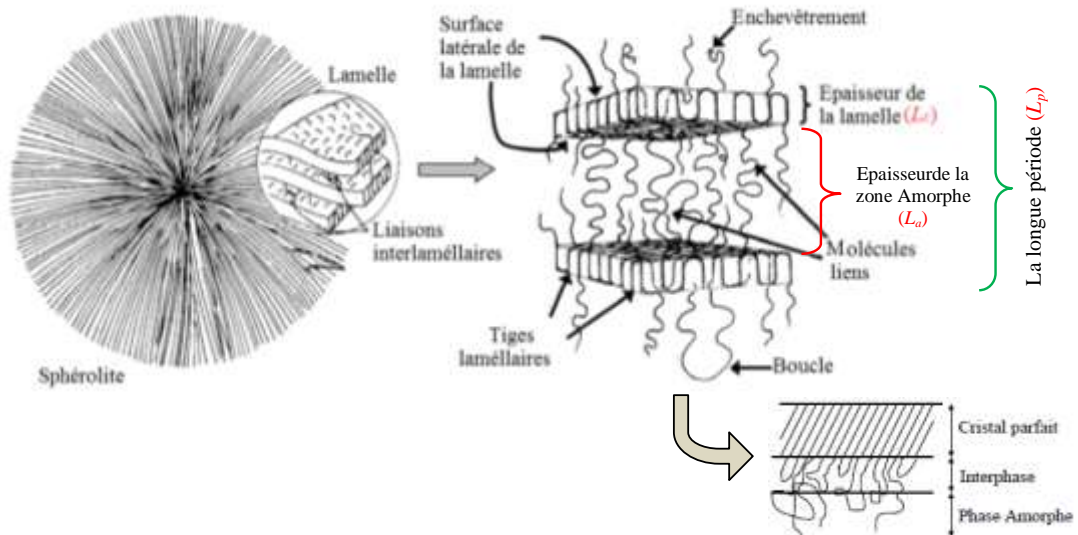


Figure 6. Types de molécules de liaison [68-70].

Une troisième phase, appelée interphase faisant l'intermédiaire entre la phase cristalline et la phase amorphe a pu être mise en évidence par spectroscopie Raman [64,71,72]. Celle-ci est nanocristalline, partiellement ordonnée, et constituée de segments de chaînes en conformation trans, son épaisseur est de 50 à 300 Å. L'interphase et les transmetteurs de contraintes sont supposés avoir une grande influence sur les propriétés mécaniques du PE puisqu'ils ont la charge de transmettre les contraintes entre la phase amorphe et la phase cristalline [68,73]. Cependant, la mobilité des chaînes de l'interphase, sa densité et son rôle lors de la transmission des contraintes restent encore inconnus.

Le polyéthylène montre une rupture fragile sous contrainte s'il est exposé aux liquides agressifs où la contrainte de fissuration abaisse les forces cohésives que maintiennent les molécules de liaison dans les zones cristallines, ceci facilite leur dégagement « pull-out » et leur démêlement des lamelles. En conséquence, la rupture est initiée à une valeur de contrainte en dessous du niveau critique du matériau [63]. La concentration de molécules de liaison jouent un rôle décisif dans les propriétés mécaniques, et la robustesse des cristaux qui les ancrent sont considérés comme facteurs gouvernants la rupture, et influençant la résistance à l'effet ESC [63,70,74].

Le processus de rupture commence avec une fragilisation du polymère, ainsi la fissuration commence à se propager, ce qui est favorisé par la contrainte. L'ESC est caractérisé par la présence de fissures macroscopiques et de structure fibrillaire des fissures formé avant la rupture (Fig. 7).

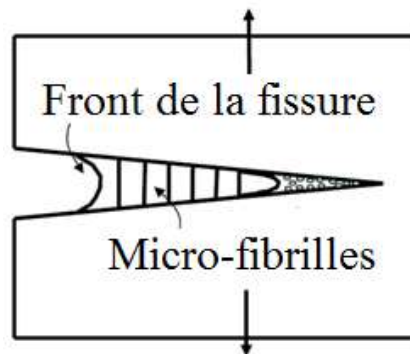


Figure 7. Craquelure en front de fissure [75].

Nie et al. trouvent que les différents taux de refroidissement à travers la paroi du tube en PE génèrent un gradient de température, qui cause l'orientation des lamelles le long de la direction radiale du tube, formant ainsi une faible densité de molécules de liaison en surface interne, par conséquent, la résistance de la couche intérieure au SCG diminue. De ce fait, la fissure dans les tubes en HDPE se propage généralement à travers la paroi depuis la couche interne dans une direction axiale [2].

6. FACTEUR INFLUENÇANT L'ESC

L'ESC dépend fortement de la concentration de l'agent agressif, la température, le temps d'exposition, et le taux de contrainte interne/externe appliquée. Nous allons, dans ce qui suit, présenté

deux facteurs très importants dans l'apparition de l'*ESC*, d'où il tient son nom ; le facteur des contraintes et le facteur des environnements agressifs.

6.1 Facteur de contrainte

Comme le nom le suggère, la fissuration sous contrainte nécessite l'exposition du polymère soit à une contrainte résiduelle intrinsèque et/ou une contrainte extérieurement appliquée. Si le plastique moulé est complètement exempt de toute contrainte, alors aucune fissuration ne se produira. Même si le polymère est exposé aux liquides ou aux vapeurs, qui ont un effet de gonflement ou de mouillage, il ne subira pas l'*ESC* à moins qu'il y ait une contrainte extérieurement appliquée.

La contrainte extérieure peut être le résultat d'assemblage, d'emballage, de stockage inexact ou d'utilisation incorrecte. Pour les tubes en *HDPE*, l'extrusion induit des contraintes internes à travers la paroi. *Chaoui et al.* ont étudié la répartition des contraintes résiduelles, dans l'épaisseur de la paroi de tube lisse, et ils ont constaté que 24% de la paroi interne se composait de contraintes résiduelles de traction, tandis que l'épaisseur restante avait des contraintes résiduelles de compression [76]. *Kaddeche et al.* trouvent que les contraintes résiduelles de compression pour la couche externe sont plus importantes par rapport à celles de la couche interne [77].

6.2 Agents agressifs

Tous les liquides qui sont sensiblement absorbés par un polymère dans une période courte, dans des conditions simples d'immersion ont une probabilité élevée d'être des agents agressifs sévères, modérés ou moyens, pour ce polymère particulier. Une telle paire, liquide/polymère, peut être facilement évaluée par des tests de compatibilité chimiques simples. Ces paires devraient être évitées en service par un bon choix de conception et de polymère. La plupart des liquides avec une liaison hydrogène faible sont habituellement des agents agressifs sévères ou modérés. Ceux-ci incluent les liquides organiques en tant qu'hydrocarbures aromatiques, hydrocarbures, éthers, cétones, aldéhydes, esters, les halogènes et les composés d'azote et de soufre. Les hydrocarbures et les liquides aliphatiques avec des liaisons hydrogène fortes, par exemple l'eau et alcools, sont des agents moins agressifs. Généralement les liquides sont plus agressifs aux températures près de leur point d'ébullition alors que les liquides avec un volume molaire élevé sont moins agressifs parce qu'ils ont une haute viscosité et des températures d'ébullition élevées [78].

Les solvants typiques qui causent la fissuration des polymères amorphes enferment l'éther de pétrole, le tétrachlorure de carbone, le toluène, l'acétone, l'éthanol et le chloroforme. Les composants de dispositif médical en plastique souffrent souvent de l'*ESC* en raison de leur exposition à l'isopropanol et le lipide. En général, plus les capacités de l'environnement liquide à abaisser l'énergie de surface du polymère sont importantes, plus la limite élastique et le rétrécissement sont inférieurs et vice-versa. Le potentiel de l'agent agressif à favoriser la fissuration du polymère est régi par la force de transmission, par laquelle le liquide agressif transporte la craquelure à travers la structure fibrillaire [78].

Une fois que le liquide pénètre le bout de craquelure, il commence alors à plastifier le polymère et permet à la craquelure de se développer. Le degré d'absorption d'un solvant dans un polymère est fonction de ses paramètres de solubilité. Le paramètre de solubilité comme défini par Hansen comporte trois types de forces cohésives ; dispersif δ_d , polaire δ_p et liaison hydrogène δ_h . Le volume molaire (*V*) est fréquemment utilisé avec succès en tant que quatrième paramètre pour décrire les effets de la taille moléculaire [79,80]. Le Tableau 3 résume quelques valeurs de ces forces cohésives pour quelques liquides.

Le paramètre de solubilité est une mesure de toute l'attraction cohésive entre les molécules de liquides, si le paramètre de solubilité de polymère égale à celui du fluide, alors la diffusion de l'agent se produira et l'*ESC* devient possible. D'après le Tableau 3, la valeur δ_d pour le *HDPE* est très proche de celui du chlorin et du toluène. *Kambour et al.* sont les premiers à présenter une contrainte critique pour la paire solvant - initiation de craquelure. Ils ont montré que l'*ESC* est lié au paramètre de solubilité du solvant [81].

Tableau 3. Exemple de dispersion, polarité et liaison d'hydrogène [79]

Molécule	δ_d (MPa ^{1/2})	δ_p (MPa ^{1/2})	δ_h (MPa ^{1/2})	<i>V</i> (mL/mol)
OXYGENE (O ₂) [Exemple]	14,7	0	0	22,41
EAU (H ₂ O)	15,5	16,0	42,3	18,0
CHLORINE (C ₂₀ H ₁₆ N ₄)	17,3	10,0	0,0	46,0
DIOXYDE DE SOUFRE (SO ₂)	15,8	8,4	10,0	44,0
TOLUENE (C ₇ H ₈)	18,0	1,4	2,0	106,8
METHANOL (CH ₃ OH)	15,1	12,3	22,3	40,7
DICHLOROMETHANE (CH ₂ Cl ₂)	8,9	3,1	3	64,1
PE	16,00	0,80	2,80	3,20
HDPE	18,0	0,0	2,0	2,0

PE SULFIDE	17,80	3,80	2,20	4,10
------------	-------	------	------	------

Dans la partie qui suit, nous allons présenter le comportement de l'*HDPE* en présence de milieux agressifs ayant rapport avec le présent travail.

6.2.1 Cas des solvants organiques

Les solvants organiques sont des agents d'*ESC sévères* pour le polyéthylène. Leur sévérité peut être prédite par l'examen des paramètres de solubilité du polymère/solvant. *Tonyali et al.* montrent dans leur travail sur l'effet *ESC* de divers liquides organiques sur *LDPE*, qu'il existe une corrélation entre la vitesse de fissuration et le paramètre de solubilité de l'environnement. Ils concluent que le mécanisme du *ESC* implique un phénomène de plastification contrôlée par la viscosité du polymère gonflé, par la constante de diffusion de l'environnement dans le polymère et par le taux de formation d'une interface structure fibrillaire/liquide [82]. La sorption sélective de l'agent agressif dans la zone amorphe réduit localement la force de ramollissement du polymère par plastification et mène à une rupture ductile ou fragile, dépendant de la contrainte et le temps d'exposition [78].

6.2.2 Cas de l'eau

Dans le cas de l'eau, qui est un environnement chimique puissant, la transmission à travers des parties du polyéthylène se produit de deux façons ; sorption et diffusion (Fig. 8). La sorption est l'entrée de molécules d'eau dans la résine, alors que la diffusion est la distribution par mouvement moléculaire aléatoire dans toutes les parties de la résine. Cette transmission cause le gonflement et la plastification [83,56]

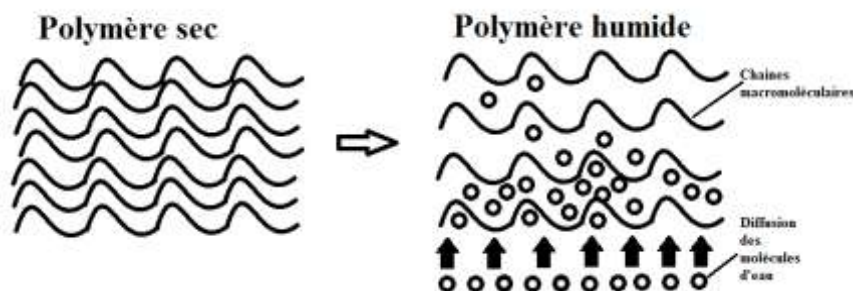


Figure 8. Modèle de Diffusion de l'eau dans un matériau polymère

6.2.3 Cas de l'eau chlorée

La cinétique de transport de l'eau dans les polymères semi-cristallins a été l'objet d'une littérature détaillée, dans la deuxième moitié du *XX^{ème}* siècle, en raison de son intérêt technique dans des domaines tels que les emballages, revêtements ou composites pour des applications navales et aérospatiales [84]. Le cas le plus étudié est l'eau chlorée transportée par les tubes en *HDPE*. En plus du transport et de la diffusion de l'eau dans la matrice polymérique, plusieurs considérations entrent en jeu. Selon le pH, plusieurs espèces existants dans l'eau chlorée, sont proposés comme agents agressifs, tels que le chlore (Cl_2), le chlorure (Cl_2O), l'hypochlorite (Cl_2O_2), l'acide hypochloreux peroxide (ClO_2H), l'acide hypochloreux ($HOCl$), l'anion hypochlorite (ClO^-), le radical hypochlorite (ClO^\bullet), le radical hydroxyle (HO^\bullet), le trioxygène (3O_2), et le mono oxygène (1O_2) [85]. En ce qui concerne le mécanisme de dégradation, certains avancent que les oxydants responsables de la dégradation réagissent en surface et ne diffusent pas dans le polymère [86,87], d'autre argumente la dégradation par la diffusion des oxydants [88].

Dans l'eau potable et à pH neutre, le $HOCl$ est l'espèce qui domine, *Gill et al.* illustrent la formation de l'oxygène à partir de la décomposition de $HOCl$ en HCl et O_2 (Eq.15 et 16) qui va interagir avec le polymère pour le dégrader [89].

Pour *Whelton et al.* [90], les radicaux HO^\bullet et ClO^\bullet et l'oxygène sont les initiateurs de la dégradation du PE, ils sont très réactifs et non sélectifs, pouvant extraire l'hydrogène du polymère et produisant un radical avec au centre, un carbone qui réagit avec le 3O_2 pour former l'hydroperoxyde, ce dernier en se décomposant donne le carbonyle, initiant ainsi l'auto oxydation [91,92].



6.2.4 Cas de l'acide sulfurique

L'étude de l'interaction de l'acide sulfurique avec l'*HDPE* faisait l'objet de plusieurs études, allant de la modification du polymère par sulfinisation pour l'amélioration de ces propriétés de surface comme l'hydrophobicité, l'adhésion, la biocompatibilité et la biodégradabilité, jusqu'à étudier sa résistance en service ou aussi étudier son effet comme résidu de polymérisation [93-97]. La présence de l'acide sulfurique en contact avec le polyéthylène peut être de plusieurs origines, soit par contamination du sol et des eaux souterraines soit suite à une activité bactérienne, qui transforme le sulfure d'hydrogène généré (H_2S), dans certaines structures d'égout, en acide sulfurique (H_2SO_4) [97].

Dans l'eau, l'acide sulfurique libère les ions de trioxyde de soufre (SO_3) (Eq. 17), en contact avec le polyéthylène et ils forment des doubles liaisons, avec dégagement de dioxyde de soufre (SO_2) et de dioxyde de carbone (CO_2), comme l'affirme *Gameron et al.* [98].



Kaneko et al. Suggèrent que le SO_3 présent dans l'oléum, (acide sulfurique fumant, $H_2SO_4 + SO_3$) réagit avec les doubles liaisons, ce qui entraîne la production de sultones (ester sulfonique, $R-S(=O)_2-O-R'$, cyclique), d'acide sulfonique (HSO_2OH) et d'autres groupes sulfates (SO_4^{2-}) [99]. Le schéma proposé est basé sur les résultats du *FTIR* et des analyses élémentaires des échantillons (Fig. 9). Le schéma réactionnel montre que SO_2-OH devient une partie de la chaîne latérale du polyéthylène après sa substitution électrophile à un atome de carbone.

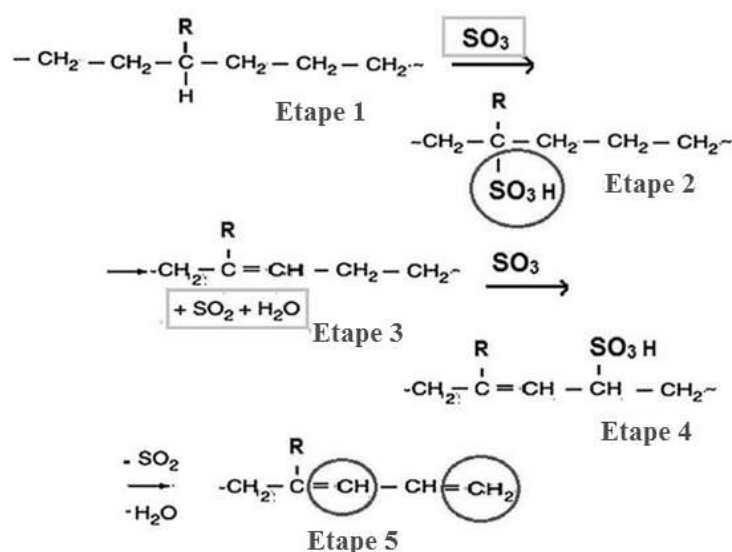


Figure 9. Mécanisme réactionnel de l'acide sulfurique avec le polyéthylène, introduisant des groupes sulfoniques et des doubles liaisons $C=C$ [100].

Kazimi et al. trouvent que le traitement avec l'acide sulfurique réduit essentiellement χ_c . Dans le cas du *LDPE*, χ_c est réduite de 44 % initialement, à 35 %, 32 %, 25 % et 27 % pour les concentrations molaires de H_2SO_4 , 2,5 M, 5,0 M, 10,0 M et 15,0 M, respectivement [100].

7. RESISTANCE A LA FISSURATION SOUS CONTRAINTE ENVIRONNEMENTALE (ESCR)

Pour le développement et l'application d'un polymère dans un domaine quelconque, il est évident de vérifier sa résistance contre une éventuelle attaque d'un milieu corrosif. La méthode la plus fiable pour évaluer sa résistance consiste à examiner ses performances, dans les conditions d'utilisation finale. Ces expériences prennent beaucoup de temps, et sont parfois techniquement impossibles à réaliser. Alternativement, la résistance à la fissuration sous contrainte environnementale (*ESCR*) peut être déterminée par certains types de procédures et d'essais standards, dont les résultats peuvent être liés à la contrainte et à la déformation dans les conditions d'utilisation. Plusieurs essais sont réalisés à l'aide de boules ou de clavètes de surdimensionnement progressif. Ces essais reposent sur le calcul d'une limite à la rupture, qui est la plus petite contrainte provoquant la rupture pour une température et un temps donnés. Celle-ci peut être mesurée par la méthode de la boule (*Stress cracking - pin or ball method*), de la contrainte constante (*Stress cracking - constant tensile stress*), ou le test de Bell Téléphone (*Stress cracking - Bell telephone test*). Le Tableau 4 énumère quelques-uns des nombreux tests développés pour évaluer l'*ESCR* [78,101].

La norme ASTM D 1693 décrit l'essai *ESCR* pour les polyoléfinés en présence d'agents mouillants, des huiles ou des détergents (Tab. 4). Des éprouvettes en forme de parallépipèdes contenant un défaut contrôlé sous forme d'entaille, sont pliées et exposées à un agent tensioactif. Les résultats

consistent à suivre le taux d'ouverture de l'entaille (COD) et aussi d'enregistrer le nombre d'éprouvettes présentant des fissurations [102].

Tableau 4. Tests utilisés pour évaluer l'ESCR [102]

ASTM D 1693	Méthodes
ISO 4600	ESC-BALL/PIN
ISO 6252	ESC-constant-tensile stress
ISO 4599	ESC-bent-strip

La condition la plus importante reste l'apparition de la fissure et sa propagation de manière lente (SCG). Puisque le SCG est un processus trop lent, l'évaluation d'une telle propriété nécessite l'utilisation d'un liquide pour lubrifier les chaînes polymériques, dans la zone amorphe, et faciliter leur démêlement. Aussi, l'augmentation de la température peut nettement faciliter la mobilité et le cisaillement des zones cristallines. C'est le principe de l'essai ESCR, décrit antérieurement et qui consiste, en pratique, à mesurer la résistance à la fissuration sous contrainte environnementale d'éprouvettes entaillées soumises à une contrainte constante, immergées dans un bain à température réglable, contenant un agent non-ionique (généralement l'Igepal : nonylphényl ether glycol, $C_{19}H_{19}-C_6H_4-O-(CH_2CH_2O)_8-CH_2CH_2OH$) [102]. Le délai entre le contact avec le liquide et l'application de la contrainte doit être minimal, pour éviter la plastification, qui augmente la valeur du couple contrainte/déformation pour laquelle la fissuration est initiée (l'exemple de l'éthanol en contact avec le polystyrène induit une fissuration à 3 % de déformation en temps minimale de 1 min. au lieu de 0,5 % si le temps est de 1 j.) [78,101].

L'ESCR est un bon indicateur de la performance du polyéthylène appliqué dans la tuyauterie. Le test décrit par ASTM D-1693 consomme du temps et donne, selon certains auteurs des résultats peu précis à cause du nombre important des variables à contrôler [103,104]. L'utilisation d'un liquide pour l'accélération du SCG facilite la croissance de microfissures, en plastifiant la phase amorphe, et en favorisant la rupture par interaction avec la région cristalline des fibrilles au bout de la fissure. Le liquide agit comme un lubrifiant pour le glissement des chaînes, de ce fait, la contrainte à la rupture est sous-estimée [62,104]. Un autre paramètre utilisé pour l'accélération du SCG est la température élevée, ce qui améliore la mobilité des chaînes suivant un processus de relaxation type α [105]. Si à la température choisie, le niveau de contrainte est trop proche de la limite d'élasticité du matériau, le comportement ductile prédomine et les résultats obtenus ne sont pas une mesure de rupture fragile. Ainsi, la rupture est atteinte en temps court pour une prévision à long terme [106].

7.1 Corrélation de l'ESCR, du NDR et de $\langle G \rangle$

Une propriété mécanique intéressante du polyéthylène en traction uniaxiale est le taux de déformation naturelle NDR (*Natural Draw Ratio*). Lors d'un essai de traction, une fois la contrainte d'écoulement atteinte, une striction se forme et se propage, pendant cette phase, la localisation de l'écoulement plastique s'opère graduellement jusqu'à une déformation locale, qui est le NDR [107]. Une fois que le taux de déformation naturel est atteint dans la région où la striction a été initiée, la déformation plastique est stoppée dans cette région, tandis que la striction se propage dans toute la longueur de l'éprouvette à contrainte constante. À la fin de ce processus, tout l'échantillon est déformé plastiquement à un taux uniforme de déformation égale à NDR. Ce taux peut être déterminé directement sur la courbe contrainte vraie - déformation vraie (true stress-true strain) par l'intersection des deux tangentes aux parties de la courbe mentionnées ci-dessus (Fig.10).

Lorsque la striction a fini de se propager, le matériau peut alors se durcir et la contrainte augmente fortement. Durant cette phase de durcissement, la contrainte vraie peut être exprimée avec la relation suivante [108]:

$$\sigma_{vraie} = \sigma_y + G \left(NDR^2 - \frac{1}{NDR} \right) \quad (18)$$

Où $\left(NDR^2 - \frac{1}{NDR} \right)$ est un terme qui provient de la théorie de l'élasticité caoutchoutique, σ_y représente la contrainte d'écoulement, G est le module de durcissement du réseau moléculaire, il est corrélé à la densité de molécules liens et d'enchevêtrements.

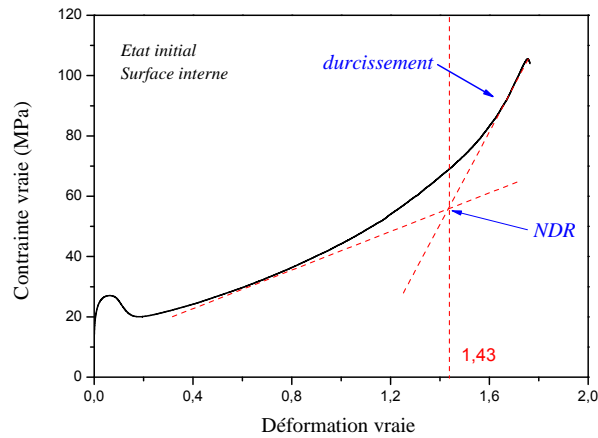


Figure 10. $\langle G \rangle$ et NDR pour la surface interne d'un HDPE tube [109].

Selon Kurelec et al. [103], il est plus simple d'évaluer l' $ESCR$, qui représente une performance à long terme, à partir de comportement réel en traction uniaxiale. Le paramètre qu'il avait corrélé avec l' $ESCR$ est la résistance à la traction dans le domaine du durcissement, qui est le module de durcissement $\langle G \rangle$ tiré de la tangente de la partie du durcissement de la courbe de traction (Fig. 10). Ce test simple était reproduit par Cheng [104] et avait donné une bonne corrélation pour des résines ayant un domaine de durcissement, lors de l'essai de traction uniaxiale.

8. CONCLUSION

Nous avons présenté un aperçu sur les types de vieillissements rencontrés, en service, pour un tube en polyéthylène (HDPE ou MDPE) et les mécanismes avec lesquels de leur combinaison participe à l'accélération de la dégradation. Ensuite, nous avons abordé une des causes majeures dans la rupture des tubes ; l' ESC , son mécanisme et les paramètres influençant son apparition. Il est à noter que la prédiction de l' ESC pour un couple (polymère/liquide), nécessite le passage par des tests de compatibilité pour un nombre assez important de liquides chimiques et de types de polymères existants. Généralement, il est prouvé que les polymères amorphes sont plus sensibles à l' ESC que les semicristallins car l'existence de zones cristallines joue le rôle de barrières contre la pénétration des liquides et contre la propagation de fissures. Pour les liquides qui provoquent l' ESC , la liaison hydrogène distingue les liquides très agressifs des liquides modérément et moyennement agressifs, ainsi que la masse molaire et la viscosité du liquide qui augmente son agressivité ou la température à laquelle il agit. L'effet augmente d'autant plus que la température est proche de celle de l'ébullition ou de celle de la transition vitreuse du polymère. L' ESC , peut être évalué par plusieurs tests développés à partir d'essais mécaniques fondamentaux comme la flexion (*single cantilever* et *three point bending* pour matériaux rigides, *Bell telephone test* pour matériaux ductiles), la traction (*tensile creep rupture*, *tensile creep* et *monotonic creep*), ou par des mesures de dureté. L' $ESCR$ nous renseigne de manière très raisonnable sur la performance du PE utilisé dans réseau de conduites. Néanmoins, c'est un test onéreux en temps et en préparation de spécimens. De ce fait, il y a eu une tendance récemment de corréler l' $ESCR$ avec d'autres propriétés mécaniques facilement déduites des courbes de traction uniaxiale, réalisée à température ambiante, comme le taux de déformation naturelle (NDR) et le module de durcissement ($\langle G \rangle$).

NOMENCLATURE

$A(T)$:	Facteur dépendant de la température et de la structure du polymère
d	:	Distance inter-réticulaire [nm]
E	:	Module de Young [MPa]
$\langle G \rangle$:	Module de durcissement [MPa]
L_c	:	Taille de lamelle, taille de cristallite [nm]
$\langle L_p \rangle$:	Longue période [nm]
m	:	Exposant liés à la rupture du HDPE tube
M_0	:	Masse initiale (g)
M_w	:	Masse molaire [g/mol]
M_{wn}	:	Nombre moyen (Molecular Weight)
M_w	:	Masse moyenne (Molecular Weight)
M_{WD}	:	Polydispersité du matériau (Molecular Weight)
N	:	Nombre d'Avogadro (6×10^{23})
N_i	:	Nombre de chaînes de masse molaire M_i
n	:	Nombre de monomère (unités répétées de $-CH_2-$)

T_{β}	:	Température de la transition secondaire (K)
t_e	:	Temps du vieillissement (s)
t_F	:	Durée de vie (heures, minutes ou cycles)
T_g	:	Transition vitreuse (K)
V	:	Volume molaire (L/mol)
ν	:	Volume spécifique libre (m^3 /unité de masse)
Y	:	Contrainte à l'écoulement plastique [MPa]

Abréviations

Å	:	Ångström (=0,1 nm)
ABS	:	Acrylonitrile butadiène styrène ($C_8H_8 \cdot C_4H_6 \cdot C_3H_3N$) _n
AO	:	Anti-oxydants
DRX	:	Diffraction des rayons X
DSC	:	Calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry)
ΔM	:	Changement de masse
ESC	:	Fissuration sous contrainte environnementale (Environmental Stress Cracking)
FTIR	:	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (Fourier Transform Infra Red spectroscopy)
HDPE	:	Polyéthylène de haute densité
MDPE	:	Polyéthylène de moyenne densité
NDR	:	Taux de déformation naturelle (Natural Draw Ratio)
PA	:	Polyamide
PB	:	Polybutylène
PC	:	Polycarbonate
PE	:	Polyéthylène (C_2H_4) _n
PS	:	Polystyrène (C_8H_8) _n
PMMA	:	Poly(méthacrylate de Méthyle)
POM	:	Poly(oxyéthylène), $-(OCH_2)_n-$
PP	:	Polypropylène
PVC	:	Poly(chlorure de vinyle),
SAN	:	Styrène-acrylonitrile (C_8H_8) _n - (C_3H_3N) _m
SCG	:	Propagation lente de fissures (Slow Crack Growth)
Téflon	:	Poly(tétrafluoroéthylène), $-(CF_2)_n-$
TSC	:	Stabilité thermique maximale (thermal stability ceiling)
UV	:	Ultra-violets
GC/FID	:	Chromatographie en phase gazeuse couplée au détecteur d'ionisation de flamme
HPLC	:	Chromatographie liquide à haute performance

Symboles grecs

ε	:	Déformation (mm/mm ; %)
μ	:	Intensité du vieillissement
σ	:	Contrainte [MPa]
σ_y	:	Contrainte à l'écoulement [MPa] (voir Y)
δ_d	:	Forces cohésives (dispersives)
δ_p	:	Forces cohésives (polarité)
δ_h	:	Forces cohésives (dûes aux liaisons d'hydrogène)

REFERENCES

- [1] Colin X., Verdu J., 2006, Polymer degradation during processing. In: *Comptes Rendus Chimie*, Vol. 9 (11-12), p. 1380-1395. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2006.06.004>
- [2] Nie M., Wang Q., Bing Bai S., Li Z., Huang A., 2014, The formation and evolution of the hierarchical structure of polyethylene pipe during extrusion processing. In: *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, Vol. 53, p. 205-216. <https://doi.org/10.1080/00222348.2013.810092>
- [3] Colin X., Minard G., 2011, Chemical degradation of polyethylene pipes due to water-based disinfectants. In: *Society of Plastics Engineers (SPE)*. <http://4spepro.org/pdf/003631/003631.pdf>.
- [4] Pinter G., Haager M., Lang R.W., 2007, Influence of nonylphenol–polyglycol–ether environments on the results of the full notch creep test. In: *Journal of Polymer Testing*, Vol. 26, p. 700-710. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2007.01.010>
- [5] Frank A., Pinter G., Lang R.W., 2009, Prediction of the remaining lifetime of polyethylene pipes after up to 30 years in use. In: *Journal of Polymer Testing*, Vol. 28, p. 737-745. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2009.06.004>
- [6] Hubert L., David L., Séguéla R., Vigier G., Corfias-Zuccalli C., Germain Y., 2002, Physical and Mechanical Properties of Polyethylene for Pipes in Relation to Molecular Architecture. II. Short-Term Creep of Isotropic and Drawn Materials. In: *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 84, p. 2308-2317. <https://doi.org/10.1002/app.10538>
- [7] Vrignaud E., 1998, le monde enterré des canalisations publiques, Mém. D.U., Eau et environnement, D.E.P., Univ. Picardie, Amiens, 53 p. <https://www.u-picardie.fr/beauchamp/duue/vrignaud.htm>
- [8] Colin X., Audouin L., Verdu J., Rozental-Evesque M., Rabaud B., Martin F., Bourguin F., 2009, Aging of polyethylene pipes transporting drinking water disinfected by chlorine dioxide, Part II - lifetime prediction. In: *Polymer Engineering Science*. Vol. 49, p. 1642-1652. <https://doi.org/10.1002/pen.21387>
- [9] Verdu J., 1984, Vieillessement des plastiques. Paris, Association française de normalisation. <http://www.worldcat.org/oclc/299405745>
- [10] Fayolle B., Verdu J., 2005, Vieillessement physique des matériaux polymères. Technique de l'ingénieur, AM 3150, p. 1-19. <https://doi.org/10.51257/a-v1-am3150>
- [11] Choi B-H., Zhou Z., Chudnovsky A., Stival S.S., Sehanobish K., Bosnyak C.P., 2005, Fracture initiation associated with chemical degradation: observation and modeling. In: *International Journal of Solids & Structures*, Vol. 42, p. 681-695. <https://doi.org/10.1016/j.ijssolstr.2004.06.028>
- [12] Sanders J.M.B., Shepherd M.A., Belmonte H.M.S., Dear J.P., 2009, Methods for determining the in-service life of polymer water pipes. In: *Journal of Material Science*, Vol. 44, p. 4683-4691. <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10853-009-3719-x>
- [13] Zhurkov S.N., Zakrevskiy V.A., Korsukov V.E., Kuksenko V.S., 1972, Mechanism of submicrocrack generation in stressed polymers. In: *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*, Vol. 10 (8), p. 1509-1520. <https://doi.org/10.1002/pol.1972.160100808>
- [14] Verdu J., 2012, Oxydative Ageing of Polymers. Hoboken: ISTE Ltd and John Wiley & Sons Inc.
- [15] Colin X., Audouin L., Verdu J., Rozental-Evesque M., Rabaud B., Martin F., Bourguin F., 2009, Aging of polyethylene pipes transporting drinking water disinfected by chlorine dioxide, I. Chemical aspects. In: *Polymer Engineering and Science*, Vol. 49, p. 1429-1437. <https://doi.org/10.1002/pen.21258>
- [16] Colin X., Audouin L., Verdu J., 2009, Towards a non-empirical kinetic model for the lifetime prediction of polyethylene pipes transporting drinking water. *Macromolecules Symposium*, Vol. 286, p. 81-88. <https://doi.org/10.1002/masy.200951210>
- [17] Struik L.C.E., 1977, Physical aging in plastics and other glassy materials. In: *Polymer Engineering and Science*, Vol. 17 (3), p. 165-173. <https://doi.org/10.1002/pen.760170305>
- [18] Anderson P.W., 1995, Through the Glass Lightly. In: *Science*, Vol. 267, p. 1617-1617. <https://doi.org/10.1126/science.267.5204.1615-e>
- [19] Acioli-Moura R., Sun X.S., 2008, Thermal degradation and physical aging of poly(lactic acid) and its blends with starch. In: *Polymer Engineering & Science*, Vol. 48(4), 829–836. <https://doi.org/10.1002/pen.21019>
- [20] Struik L.C.E., 1987, The mechanical and physical ageing of semicrystalline polymers: 1. In: *POLYMER*, Vol. 28, p. 1521-1533. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(87\)90353-3](https://doi.org/10.1016/0032-3861(87)90353-3)
- [21] Hay J.N., 1995, The physical ageing of amorphous and crystalline polymers. In: *Pure and applied chemistry*, Vol. 67 (11), p. 1855-1858. <https://doi.org/10.1351/pac199567111855>
- [22] Smit P.P.A., 1966, The glass transition in carbon black reinforced rubber. In: *Rheologica Acta*, Vol. 5 (4), p. 277-283. <https://doi.org/10.1007/bf02009735>

- [23] Du Y., Jiang X., Lv G., Jin Y., Wang F., Chi Y., Yan J., Buekens A., 2016, TG-DSC and FTIR study on pyrolysis of irradiation cross-linked polyethylene. In: *Journal of Material Cycles and Waste Management*, Vol. 19 (4), p. 1400-1404. <https://doi.org/10.1007/s10163-016-0530-z>
- [24] Vigier G., Tatibouet J., 1993, Physical ageing of amorphous and semicrystallin PET. In: *Polymer*, Vol. 34, p. 4257-4266. <https://cpsm.kpi.ua/polymer/1993/20/4257-4266.pdf>
- [25] Verdu J., 1990, *Traité des matières plastiques : Vieillissement chimique, Vieillissement physique. Techniques de l'ingénieur*, A3150-A3151.
- [26] Schouwenaars R., Jacobo V.H., Ramos E., Ortiz A., 2007, Slow crack growth and failure induced by manufacturing defects in HDPE-tubes. In: *Engineering Failure Analysis*, Vol. 14 (6), p. 1124-1134. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2006.11.066>
- [27] Choi B.-H., Chudnovsky A., Paradkar R., Michie W., Zhou Z., Cham P.M., 2009, Experimental and theoretical investigation of stress corrosion crack (SCC) growth of polyethylene pipes. In: *Polymer Degradation & Stability*, Vol. 94, p. 859-867. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.01.016>
- [28] Kriston I., Földes E., Staniek P., Pukànszky B., 2008, Dominating reactions in the degradation of HDPE during long term ageing in water. In: *Polymer Degradation & Stability*, Vol. 93, p. 1715-1722. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.06.006>
- [29] Choi B-H., Zhou Z., Chudnovsky A., Stival S.S., Sehanobish K., Bosnyak C.P., 2005, Fracture initiation associated with chemical degradation: observation and modeling. In: *International Journal of Solids and Structures*, Vol. 42, p. 681-695. <https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2004.06.028>
- [30] Ferrara G., Bertoldo M., Scoponi M., Ciardelli F., 2001, Diffusion coefficient and activation energy of Irganox 1010 in poly(propylene-co-ethylene) copolymers. In: *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 73 (3), p. 411-416. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(01\)00121-5](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00121-5)
- [31] Reynier A., Dole P., Humbel S., Feigenbaum A., 2001, Diffusion coefficients of additives in polymers. I. Correlation with geometric parameters. In: *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 82 (10), p. 2422 - 2433. <https://doi.org/10.1002/app.2093>
- [32] Begley T.H., Brandsch J., Limm W., Siebert H., Piringer O., 2008, Diffusion behaviour of additives in polypropylene in correlation with polymer properties. In: *Food Additives & Contaminants: Part A*, Vol. 25 (11), p. 1409-1415. <https://doi.org/10.1080/02652030802162747>
- [33] Safa L., Abbes B., 2002, Experimental and numerical study of sorption/diffusion of esters into polypropylene packaging films. In: *Packaging Technology and Science*, Vol. 15(2), p. 55-64. <https://doi.org/10.1002/pts.568>
- [34] J. Klein, B.J. Briscoe, 1976, Diffusion of large molecules in polymers: a measuring technique based on microdensitometry in the infra-red. In: *Polymer*, Vol. 17 (6), p. 481-484. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(76\)90126-9](https://doi.org/10.1016/0032-3861(76)90126-9)
- [35] Lützw N., Tihminlioglu A., Danner R.P., Duda J.L., De Haan A.B., Warnier G., Zielinski J.M., 1999, Diffusion of toluene and n-heptane in polyethylenes of different crystallinity. In: *Polymer*, Vol. 40 (10), 2797-2803. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00473-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00473-X)
- [36] Kulkarni S.B., Kariduraganavar M.Y., Aminabhavi T.M., 2003, Sorption, diffusion, and permeation of esters, aldehydes, ketones, and aromatic liquids into tetrafluoroethylene/propylene at 30, 40, and 50°C. In: *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 89 (12), p. 3201-3209. <https://doi.org/10.1002/app.2376>
- [37] Mohny S.M., Hernandez R.J., Giacini J.R., Harte B.R., Miltz J., 1988, Permeability and Solubility of d-Limonene Vapor in Cereal Package Liners. In: *Journal of Food Science*, Vol. 53 (1), p. 253-257. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1988.tb10222.x>
- [38] Sadler G.D., Braddock R.J., 1990, Oxygen Permeability of Low Density Polyethylene as a Function of Limonene Absorption: An Approach to Modeling Flavor Scalping. In: *Journal of Food Science*, Vol. 55 (2), p. 587-588. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1990.tb06826.x>
- [39] Charara Z.N., Williams J.W., Schmidt R.H., Marshall M.R., 1992, Orange Flavor Absorption into Various Polymeric Packaging Materials. In: *Journal of Food Science*, Vol. 57 (4), p. 963-968. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1992.tb14334.x>
- [40] Dhoot S.N., Freeman B.D., Stewart M.E., Hill A.J., 2001, Sorption and transport of linear alkane hydrocarbons in biaxially oriented polyethylene terephthalate. In: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 39 (11), p. 1160-1172. <https://doi.org/10.1002/polb.1092>
- [41] Al-Malaika S., Goonetilleka M.D.R.J., Scott G., 1991, Migration of 4-substituted 2-hydroxy benzophenones in low density polyethylene: Part I—Diffusion characteristics. In: *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 32 (2), p. 231-247. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(91\)90053-t](https://doi.org/10.1016/0141-3910(91)90053-t)
- [42] Chiang I.J., Chau C.C., Lee S., 2002, The mass transport of ethyl acetate in syndiotactic polystyrene. In: *Polymer Engineering & Science*, Vol. 42 (4), p. 724-732. <https://doi.org/10.1002/pen.10984>

- [43] Patzlaff M., Wittebrock A., Reichert K.-H., 2006, Sorption studies of propylene in polypropylene. Diffusivity in polymer particles formed by different polymerization processes. In: *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 100 (4), p. 2642-2648. <https://doi.org/10.1002/app.22723>
- [44] Takeuchi H., 1990, Molecular dynamics simulations of diffusion of small molecules in polymers: Effect of chain length. In: *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 93 (6), p. 4490-4491. <https://doi.org/10.1063/1.458689>
- [45] Johansson L., Löfroth J., 1993, Diffusion and interaction in gels and solutions. 4. Hard sphere Brownian dynamics simulations. In: *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 98 (9), p. 7471-7479. <https://doi.org/10.1063/1.464686>
- [46] Escobal A., Iriondo C., Katimed I., 1999, Organic solvents adsorbed in polymeric films used in food packaging: Determination by head-space gas chromatography. In: *Polymer Testing*, Vol. 18, p. 249-255. [https://doi.org/10.1016/s0142-9418\(98\)00022-1](https://doi.org/10.1016/s0142-9418(98)00022-1)
- [47] Wesselingh J.A., Krishna R., 2000, Mass transfer in multi component mixtures, DELFT: University Press, p. 46-54. <http://www.vanstockum.nl/document/14463850.pdf>
- [48] Moisan J.Y., 1980, Les additifs du polyéthylène - III : Influence de l'orientation. In : *European Polymer Journal*, Vol. 16, p. 997-1002. [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(80\)90182-2](https://doi.org/10.1016/0014-3057(80)90182-2)
- [49] Crank J., 1975, The mathematics of diffusion, Clarendon Press, Oxford, 2nd Ed. 414 p. http://www-eng.lbl.gov/~shuman/NEXT/MATERIALS%26COMPONENTS/Xe_damage/Crank-The-Mathematics-of-Diffusion.pdf
- [50] Adda Y., Philibert J., 1966, La Diffusion dans les Solides, Ed. by Institut National de Sciences et Techniques Nucléaires. Saclay, France, 2, 718 p.
- [51] Weitsman Y.J., 1995, Effect of Fluids on Polymeric Composites - a Review, Report MAES 95-1.0 CM. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-1059-1>
- [52] Chaix N., Modifications par irradiation γ du polyéthylène a très haut poids moléculaire. Comportement tribologique pour des applications orthopédiques, 2001, Thèse de Doctorat, Ecole nationale supérieure des mines de saint-etienne, institut national polytechnique de grenoble, France, 192 p.
- [53] Verdu J., 1990, Traité des matières plastiques : Vieillesse chimique, Vieillesse physique. Techniques de l'ingénieur, A3150-A3151.
- [54] Kausch H.H., 2005, Intrinsic Molecular Mobility and Toughness of Polymers II, Springer Science & Business Media, 262 p.
- [55] Verdu J., 1985, Traité des matières plastiques : Action de l'eau. Techniques de l'ingénieur, A3165.
- [56] Verdu J., 2000, Action de l'eau sur les plastiques, techniques de l'ingénieur, AM3165.
- [57] Chudnovsky A., Shulkin Y., 1999, Application of the crack layer theory to modeling of slow crack growth in polyethylene. In: *International journal of fracture*, Vol. 97 (1-4), p. 83-102. <https://doi.org/10.1023/a:1018683624720>
- [58] Cheng J.J., Polak A.M., Penlidis A., 2011, Influence of micromolecular structure on environmental stress cracking resistance of high density polyethylene. In: *Tunnelling and Underground Space Technology*, Vol. 26, p. 582-593. <https://doi.org/10.1016/j.tust.2011.02.003>
- [59] Tognon A.R., Rowe R.K., Brachman R.W.I., 1999, Evaluation of side wall friction for a buried facility. In: *Geotextiles & Geomembranes*, Vol. 17, p. 193-212. [https://doi.org/10.1016/S0266-1144\(99\)00004-7](https://doi.org/10.1016/S0266-1144(99)00004-7)
- [60] Corrugated Polyethylene Pipe Association (CPPA), 2000, Hydraulic Considerations for Corrugated Polyethylene Pipe, The Plastics Pipe Institute Inc., (PPI), Washington, USA. <https://plasticpipe.org/drainage/>
- [61] Krushelnitzky R.P., Brachman R.W.I., 2013, Buried high-density polyethylene pipe deflections at elevated temperatures. In: *Geotextiles & Geomembranes*, Vol. 40, p. 69-77. <https://doi.org/10.1016/j.geotextmem.2013.08.001>
- [62] Peacock A.J., 2000, Handbook of polyethylene: Structure, properties and applications, Marcel Dekker, New York, 544 p.
- [63] Brown N., Lu X., 1995, A fundamental theory for slow crack growth in polyethylene. In: *Polymer*, p. 543-548. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(95\)91563-M](https://doi.org/10.1016/0032-3861(95)91563-M)
- [64] Douminge L., 2010, Etude du comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation ultraviolette ou sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence, Thèse de Doctorat, Université de La Rochelle, France, 165 p. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00541017/document>
- [65] Ehrenstein G.W., Montagne F., 2000, Matériaux polymères, Paris : Hermes science. <https://www.decitre.fr/livres/materiaux-polymeres-9782746201491.html>
- [66] Cazenave J., 2005, Sur le compromis rigidité/durabilité du polyéthylène haut densité en relation avec la structure de chaîne, la microstructure et la topologie moléculaire issues de la cristallisation, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Paris, France. <http://docinsa.insa-lyon.fr/these/2005/cazenave/these.pdf>
- [67] Addiego F., 2006, Caractérisation de la variation volumique du polyéthylène au cours de la déformation plastique en traction et en fluage, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, France. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00118326>

- [68] Humbert S., 2009, Influence de la topologie moléculaire et de lamicrostructure sur les propriétés mécaniques desPolyéthylènes, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, 262 p. <https://www.theses.fr/147402913>
- [69] Cheng J.J., Polak M.A., Penlidis A., 2008, A Tensile Strain Hardening Test Indicator of Environmental Stress Cracking Resistance. In: *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, Vol. 45, p. 599-611. <https://doi.org/10.1080/10601320802168728>
- [70] Lustiger A., Markham R.L., 1983, Importance of tie molecules in preventing polyethylene fracture under long-term loading conditions. In: *Polymer*, p. 1647-1654. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(83\)90187-8](https://doi.org/10.1016/0032-3861(83)90187-8)
- [71] Barron D., Birkinshaw C., 2008, Ultra-high molecular weight polyethylene - Evidence for a three-phase morphology. In: *Polymer*, Vol. 49 (13-14), p. 3111-3115. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.05.004>
- [72] Lin W., 2007, The application of Raman spectroscopy to three-phase characterization of polyethylene crystallinity. In: *Polymer Testing*, Vol. 26 (6), p. 814-821. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2007.05.004>
- [73] Strobl G.R., Hagedorn W., 1978, Raman spectroscopic method for determining the crystallinity of polyethylene. In: *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, Vol. 16 (7), p. 1181-1193. <https://doi.org/10.1002/pol.1978.180160704>
- [74] Chen Y., Lei Y., Zou H., Liang M., Cao Y., 2014, Structural and rheological property relationship of bimodal polyethylene with improved environment stress cracking resistance. In: *Polymer Science Series A*, Vol. 56 (5), p. 671-680. <https://doi.org/10.1134/s0965545x14050058>
- [75] Zhang J., 2005, Experimental Study of Stress Cracking in High Density Polyethylene Pipes, Thèse, Drexel University, 179 p.
- [76] Chaoui K., Moet A., Chudnovsky A., 1987, Effects of processing conditions on the long-term strength of MDPE pipes. Tenth Plastic Fuel Gas Pipe Symposium Proceedings, New Orleans, 315-323 (American Gas Association).
- [77] Kaddeche M., Chaoui K., Yaltese M.A., Cutting parameters effects on the machining of two high density polyethylene pipes resins. In: *Mechanics & Industry*, Vol. 13, 2012, p. 307-316. <https://doi.org/10.1051/meca/2012029>
- [78] Wright D., 1996, Environmental Stress Cracking of Plastics, Rapra Technology Limited, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire SY4 4NR, United Kingdom, 147 p.
- [79] Hansen C.M., 2000, Hansen solubility parameters, a user's handbook, CRC, Boca Raton, FL. <https://pdfs.semanticscholar.org/2b33/89e52b0f4e42d0aaf4a1bd2b91f308d874e6.pdf>
- [80] Hansen C.M., 2004, Aspects of solubility, surfaces and diffusion in polymers. In: *Progress in Organic Coatings*, Vol. 51, p. 55-66. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2004.05.002>
- [81] Kambour R.P., Gruner C.L., Romagosa E.E., 1973, Solvent crazing of dry polystyrene and dry crazing of plasticized polystyrene. In: *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 11 (10), p. 1879-1890. <https://doi.org/10.1002/pol.1973.180111003>
- [82] Tonyali K., Rogers C.E., Brown H.R., 1989, stress cracking of polyethylene in organic liquids. In: *Polymer*, Vol; 28 (2), p. 1472-77. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(87\)90344-2](https://doi.org/10.1016/0032-3861(87)90344-2)
- [83] Richards E.G., 1980, An Introduction to Physical Properties of Large Molecules in Solution. Cambridge University Press: Cambridge.
- [84] Gaudichet-Maurin E., 2005, Caractérisation et vieillissement d'une membrane d'ultrafiltration d'eau, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Centre de Paris, France, 188 p. <https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00001528/document>
- [85] Mitroka S.M., Smiley T.D., Tanko J.M., Dietrich A.M., 2013, Reaction mechanism for oxidation and degradation of high density polyethylene in chlorinated water. In: *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 98, p 1369-1377. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.03.020>
- [86] Hassinen J., Jundback M., Ifwarson M., Gedde U., 2004, Deterioration of polyethylene pipes exposed to chlorinated water. In: *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 84, p. 261-267. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2003.10.019>
- [87] Montes J.C., Cadoux D., Creus J., Touzain S., Gaudichet-Maurin E., Correc O., 2012, Ageing of polyethylene at raised temperature in contact with chlorinated sanitary hot water. Part I: Chemical aspects. In: *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 97, p. 149-157. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.11.007>
- [88] Yu W., Azhdar B., Andersson D., Reitberger T., Hassinen J., Hjertberg T., Gedde U.W., 2011, Deterioration of polyethylene pipes exposed to water containing chlorine dioxide. In: *Polymer Degradation & Stability*, Vol. 96, p. 790-797. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.02.009>
- [89] Gill T., Knapp R., Bradley S., Bradley W., 1999, Long-term durability of crosslinked polyethylene tubing used in chlorinated hot water systems. In: *Plastics, Rubber and Composites*, Vol. 28, p. 309-313. <https://doi.org/10.1179/146580199101540448>

- [90] Whelton A.J., Dietrich A.M., Gallagher D.L., 2010, Contaminant diffusion, solubility, and material property differences between HDPE and PEX potable water pipes. In: *Journal of Environmental Engineering*, Vol. 136 (2), p. 227-237. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0000147](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000147)
- [91] Mitroka S.M., Smiley T.D., Tanko J.M., Dietrich A.M., 2013, Reaction mechanism for oxidation and degradation of high density polyethylene in chlorinated water. In: *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 98, p. 1369-1377. <https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2013.03.020>
- [92] Devilliers C., 2011, Dégradation chimique du PE et influence sur le comportement, l'endommagement et la rupture en fluage : application à la durabilité des canalisations sous pression, Thèse de Doctorat, Matériaux. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2011. <https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00711486>
- [93] Mouallif I., Latrach A., Chergui M., Benali A., Barbe N., 2011, FTIR study of HDPE structural changes, moisture absorption and mechanical properties variation when exposed to sulphuric acid aging in various temperatures. IRevue. INIST - CNRS France, Maison de la Mécanique, CFM 2011, 824.
- [94] Morteza Nia S., Othman F., 2012, Cost analysis of pipes for application in sewage systems. In: *Journal of Materials and Design*, Vol. 33, p. 356- 361. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.01.062>
- [95] Mouallif I., Latrach A., Chergui M., Benali A., Elghorba M., Barbe N., 2013, Effet du vieillissement sulfatique sur les propriétés hygrothermiques et mécaniques des composites polyester/fibre de verre. In: *Revue Science Lib.*, Vol. 5.
- [96] Lasfar S., Moualif I., Latrach A., Chergui M., Choukir A., Diab A., 2014, Resistance of different materials used in sewers systems: Polyvinyl chloride (PVC), polypropylene (PP) and High density polyethylene (HDPE) to sulfuric acid and sodium sulfate attack. In: *International Journal of Engineering Research and Applications*, Vol. 4 (2), p. 670 - 678. <https://pdfs.semanticscholar.org/4cff/b394202a6684ec4e6a383eed61e2c1954ea5.pdf>
- [97] Lasfar S., Latrach A., Chergui M., Choukir A., Diab A., 2015, Gravimetric, mechanical and chemical characterization of different materials used in sewers systems: Polyvinyl chloride (PVC), polypropylene (PP) and high density polyethylene (HDPE), aged in sulfuric acid at 60°C. In: *Research Inventy: Int. J. Engineering & Science*, Vol. 5 (4), p. 1-10. <https://www.academia.edu/12438624/>
- [98] Cameron G.G., Main B.R., 1985, The action of concentrated sulphuric acid on polyethylene and polypropylene: Part 2 - Effects on the polymer surface. In: *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 11 (1), p. 9-25. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(85\)90113-2](https://doi.org/10.1016/0141-3910(85)90113-2)
- [99] Kaneko M., Kumagai S., Nakamura T., Sato H., 2003, Study of sulfonation mechanism of low-density polyethylene films with fuming sulfuric acid. In: *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 91 (4), p. 2435-2442. <https://doi.org/10.1002/app.13404>
- [100] Kazimi M.R., Faizal C.K.M., Shima S., Jamari T.S., Naqvi M.D., 2014, Sulfonation of polyethylene improves functionality for fabricating technical textiles. In: *Society of Plastics Engineers (SPE), plastics research online*. <https://doi.org/10.2417/spepro.005306>
- [101] Hough M.C., Wright D.C., 1996, Two new test methods for assessing environmental stress cracking of amorphous thermoplastics. In: *Polymer Testing*, Vol. 15 (5), p. 407-421. [https://doi.org/10.1016/0142-9418\(95\)00048-8](https://doi.org/10.1016/0142-9418(95)00048-8)
- [102] ASTM, D., 2012, 1693: Standard Test Method for Environmental Stress-Cracking of Ethylene Plastics. ASTM International, West Conshohocken, PA, USA.
- [103] Kurelec L., Teeuwen M., Schoffeleers H., Deblieck R., 2005, Strain hardening modulus as a measure of environmental stress crack resistance of high density polyethylene. In: *Polymer*, Vol. 46, p. 6369-6379. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.05.061>
- [104] Cheng J.J., Polak M.A., Penlidis A., 2008, A Tensile Strain Hardening Test Indicator of Environmental Stress Cracking Resistance. In: *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, Vol. 45, p. 599-611. <https://doi.org/10.1080/10601320802168728>
- [105] Kramer E.J., 1983, Microscopic and molecular fundamentals of crazing. In: Kausch H.H. (eds) *Crazing in Polymers*, Advances in Polymer Science, 52-53, Springer, Berlin, Heidelberg, 56 p. <https://doi.org/10.1007/bfb0024055>
- [106] Fleissner M., 1992, Characterization of polymer molecular mass distribution from rheological measurements, *Makromolekulare Chemie, Macromolecular Symposia*, Vol. 61 (1), p. 324-341. <https://doi.org/10.1002/masy.19920610126>
- [107] Séguéla R., 2007, On the Natural Draw Ratio of Semi-Crystalline Polymers: Review of the Mechanical, Physical and Molecular Aspects. In: *Macromolecular Materials and Engineering*, Vol. 292 (3), p. 235-244. <https://doi.org/10.1002/mame.200600389>
- [108] Haward R.N., 1993, Strain Hardening of Thermoplastics. In: *Macromolecules*, Vol. 26, p. 5860-5869. <https://doi.org/10.1021/ma00074a006>
- [109] Ghabeche W., Chaoui K., Zeghib N., 2019, Mechanical properties and surface roughness assessment of outer and inner HDPE pipe layers after exposure to toluene methanol mixture. In: *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, Vol. 103, p. 2207-2225. <https://doi.org/10.1007/s00170-019-03651-z>