

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLIC ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE  
جامعة محمد البشير الابراهيمي- برج بوعريريج  
UNIVERSITE MOHAMED EL BACHIR EL IBRAHIMI – BORDJ BOU  
ARRERIDJ



Faculté des Sciences et de la Technologie  
Département des Sciences de la Matière

Mémoire Présenté en vue de l'Obtention du Diplôme de Master

Filière : Chimie  
Spécialité : Chimie des Matériaux  
Intitulé

*Effet du Vieillissement hydrolytique, à diverses  
températures sur le comportement d'une géomembrane  
polyéthylène.*

Présenté Par :

*BENDERRADJI Nesrine  
LOUCIF Mouna*

Promotion : 2021/2022

Jury de Soutenance :

*Président : Abdelhak HELLATI*

*MCA U-BBA*

*Encadreur : Amel HAMMA*

*MCB U-BBA*

*Co-Encadreur : Abdessalam BEZZA*

*Dr ALGM- BBA*

*Examineur : Mohamed Yacine TABABOUCHET*

*MAA U-BBA*

---

# *Dédicace*

Je dédie ce mémoire :

A La personne que je suis très fière d'être sa fille et de pouvoir enfin réaliser, ce qu'il a tant espéré et attendu de moi : **cher papa**, veuillez trouver, dans ce modeste travail, le fruit de Vos sacrifices ainsi que l'expression de ma profonde Affection et ma vive reconnaissance.

**A ma chère maman** : qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.

Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de vous.

A ma complice et ma compagne fidèle depuis toujours ma sœur : **Hanine**  
A la merveilleuse frangine : **Batoul** et le plus beau cadeau que mes parents m'aient jamais fait : **Taline**.

À mon Affable, honorable, aimable **oncle** et sa famille

à la famille que j'ai choisie moi-même: la belle Maman **Hadjer** , mon journal intime **Chaima** et à **Selsabil** qui me fait sentir que je suis la seule personne qui compte pour elle.

A ma **grand-mère** Que Dieu vous préserve la santé et une longue vie.

A tous les collègues d'université et surtout : Imène, Marwa et Djamila

LOUCIF MOUNA.

## Dédicace

*Je dédie ce mémoire à :*

*Mes chers parents **Benderradji Brahim** et **Cherid Dalila** parents, que nulle dédicace ne puisse exprimer mes sentiments pour leur patience illimité, leurs encouragements contenus, leur aide, en témoignage de mon profond respect et gratitude pour leur grand sacrifice.*

*Mes frères et sœurs, en particulier mon frère aîné **Benderradji Mekki** et ma sœur aînée **Benderradji Hanan** et Sabrina et Et ma sœur cadette **Belfar Amina** pour leur soutien sans limite que je salue avec haute gratitude.*

*Mes chers amis que sans eux ce travail n'aura jamais vu le jour.*

*Tous les enseignants et professeurs qui m'ont instruit depuis mon premier pas à l'école jusqu'aujourd'hui.*

*Et Surtout le superviseur de mes mémoires, **Hamma Amel**, dont je ne &L'oublierai jamais la faveur.*

*À tous les militants et martyres de la liberté et la démocratie.*

**Benderradji Nesrine**

---

## **REMERCIEMENTS**

Tout d'abord, nous tenons à remercier le « Bon Dieu » le tout puissant pour nous avoir donné le courage, la force et la volonté pour réaliser ce travail. Sans sa miséricorde ; ce travail n'aurait pas abouti. « El Hamd Wa Chokr Li ALLAH »

Ce travail n'aurait pas pu être mené à terme sans la contribution et l'appui de plusieurs personnes, chacune à sa manière, à qui nous voudrions témoigner nos profondes et sincères reconnaissances.

On tient premièrement à témoigner nos profondes gratitude à madame HAMMA Amel « MCB » à l'université de Bordj Bou Arreridj, pour avoir accepté d'encadrer ce travail et pour nous avoir accordé de son temps, pour son savoir, ses idées, sa grande disponibilité, sa confiance et ses encouragements. Et à Monsieur BEZZA pour leur aide et ses encouragements.

Nous adressons également nos remerciements à l'ensemble des cadres de la société géomembrane, représenté par Mr MECHRI le PDG de la société ; et leur équipe pour leur disponibilité et leurs aides durant la période du stage.

Nos sincères remerciements vont également à Mr MERAZGIA Salim pour ses précieux conseils ; et pour les bons moments qu'on a partagés ensemble au sein du laboratoire, cela restera un très bon souvenir.

A toutes personnes ayant aidé de près ou de loin, pour la réalisation de ce travail.

Nous exprimons notre reconnaissance et nos remerciements aux membres de jury Mr A. HELLATI et Mr Y. TABABOUCHET qui nous ont fait l'honneur de présider et d'évaluer cet humble travail.

---

## **TABLE DES MATIÈRES**

INTRODUCTION GÉNÉRALE ..... 1

### **CHAPITRE I**

#### **GENERALITES SUR LES GEOMEMBRANES.**

I.1. INTRODUCTION .....3  
I.2. L'origine des géomembranes .....3  
I.3. CONSTITUANTS DES GEOMEMBRANES PE .....4  
    I.3.1. Polyéthylène..... 4  
    I.3.2. Noir De Carbone ..... 7  
    I.3.3. Adittifs ..... 9

### **CHAPITRE II**

#### **VIEILLISSEMENT DU POLYETHYLENE DANS LES GEOMEMBRANES POLYÉTHYLÉNE**

II.1. INTRODUCTION..... 11  
II.2. TYPE DE VIEILLISSEMENT..... 11  
    II.2.1. vieillissement thermooxydatif .....12  
    II.2.2. vieillissement mécanique .....12  
    II.2.3. vieillissement hydrolitique .....12  
II.3. CONSÉQUENCE DE VIEILLISSEMENT SUR LES GÉOMEMBRANES...13  
II.4. MÉCANISME DU VIEILLISSEMENT DU POLYÉTHYLÉNE ..... 15  
    II.4.1. sous atmosphère inerte.....16  
    II.4.2. sous air.....17

---

II.5. MÉCANISME D’ACTION DES ANTIOXYDANTS.....	18
II.5.1. antioxydant PRIMAIRE.....	18
II.5.2. antioxydants SECONDAIRE.....	19

### **CHAPITRE III**

#### **PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX ET TECHNIQUES D’ANALYSE**

III.1. MATÉRIAUX UTILISÉS .....	20
III.2. PROCÉDÉS D’ÉLABORATION DE LA GÉOMEMBRANE .....	21
III.3. EXPOSITION AU VIEILLISSEMENT HYDROLITIQUE .....	21
III.4. TECHNIQUE DE CARACTÉRISATION .....	22
III.4.1. Essais De Traction Mécanique .....	22
III.4.2. Essais De Dureté Shore D .....	24
III.4.3. Essai De Densité .....	25
III.4.4. Mesure De L’indice De Fluidité En Masse (IF) .....	26

### **CHAPITRE IV**

#### **RÉSULTATS ET DISCUSSIONS**

IV.1. PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES .....	28
IV.1.1. Module De Young.....	28
IV.1.2. Contrainte Et Allongement à la Rupture .....	30
IV.1.3. Contrainte Au Seuil.....	33
IV.3. Déformation Au Seuil .....	34
IV.4. La Dureté Shore D .....	36
IV.5. La Densité .....	37
IV.6. Indice De Fluidité (IF) .....	38

*Table des Matières*

---

CONCLUSION GÉNÉRALE.....	40
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	42
Résumé .....	46

## **LISTE DES TABLEAUX**

<b>Tableau I.1 :</b> <i>Propriétés des polyéthylènes</i> .....	7
<b>Tableau I.2 :</b> <i>Types d'antioxydants présents dans les géomembranes</i> .....	10
<b>Tableau III.1 :</b> <i>Quelques propriétés physiques et mécanique du PE<sub>1</sub>, PE<sub>2</sub> et A</i> .....	20
<b>Tableau IV.1 :</b> <i>les valeurs de la dureté Shore D</i> .....	37
<b>Tableau IV.2 :</b> <i>Les valeurs de la densité</i> .....	37

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure I.1.1 :</b> <i>Représentation schématique du polyéthylène haute densité « PEHD ».</i>	<b>5</b>
<b>Figure I.1.2 :</b> <i>Représentation schématique de polyéthylène basse densité « PEBD ».</i>	<b>6</b>
<b>Figure I.1.3 :</b> <i>représentation schématique de polyéthylène moyen densité « PEMD ».</i>	<b>6</b>
<b>Figure I.1.4 :</b> <i>Représentation schématique de polyéthylène basse densité linéaire « PEBDL ».</i>	<b>7</b>
<b>Figure I.2.1. :</b> <i>Illustration sur la morphologie du noir de carbone.</i>	<b>8</b>
<b>Figure III.1 :</b> <i>Bains d'exposition hydrolytique fonctionnant à 50°C.</i>	<b>22</b>
<b>Figure III.2 :</b> <i>Éprouvettes de traction mécanique.</i>	<b>24</b>
<b>Figure III.3 :</b> <i>La machine de traction mécanique.</i>	<b>24</b>
<b>Figure III.4 :</b> <i>Instrument de mesure de la dureté Shore D.</i>	<b>25</b>
<b>Figure III.5:</b> <i>balance hydrostatique.</i>	<b>25</b>
<b>Figure III.6 :</b> <i>Vue d'ensemble de l'appareil de mesure de l'IF.</i>	<b>26</b>
<b>Figure IV.1 :</b> <i>Evolution du Module d'Young en traction de la géomembrane exposée à diverses températures.</i>	<b>30</b>
<b>Figure IV.2-a :</b> <i>Évolution de la contrainte à la rupture de la géomembrane.</i>	<b>32</b>
<b>Figure IV.2-b :</b> <i>Évolution de l'allongement à la rupture de la géomembrane.</i>	<b>33</b>
<b>Figure IV.3 :</b> <i>Évolution de la contrainte au seuil de la géomembrane.</i>	<b>34</b>

**Figure IV.4 :** *Évolution de la déformation au seuil de la géomembrane.*

**36**

**Figure IV.6 :** *Évolution de l'Indice de fluidité de GME.*

**39**

## **LISTE DES ABREVIATIONS**

**ALGM** : Algérienne Géomembrane MECHERI de Bordj Bou Arreridj.

**GMs**: Géomembrane.

**PEHD** : polyéthylène haute densité.

**PE** : Polyéthylène.

**PEBD** : Polyéthylène Basse Densité.

**PEBDL** : Polyéthylène Basse Densité Linéaire.

**PEMD** : Polyéthylène Moyenne Densité.

**PEHD** : Polyéthylène Haute Densité.

**UV** : Ultraviolet.

**IF**: Indice de Fluidité.

**MPa** : Mégapascal.

## **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

Une géomembrane est un produit de la famille des géosynthétiques utilisé comme revêtement dans le système de protection de l'environnement. Ce produit polymérique peut être fabriqué en utilisant différents polymères [1]. Son usage a commencé par étancheification des bassins d'eau et des canaux d'irrigation, elles ont de plus en plus été intégrées à des barrières d'étanchéité destinées à protéger l'environnement de l'intrusion d'éléments polluants très divers à l'état liquide ou gazeux, au fond de site ou en couverture [2].

La géomembrane peut être utilisée dans plusieurs domaines (En génie civil, dans les tunnels, réservoirs traditionnels, châteaux et réservoirs d'eau destinés à la consommation humaine ou à usage divers, réserves de lutte contre l'incendie, stations d'épuration et sur les décharges) [3]. Cependant, sa résistance change de façon notable suivant l'ouvrage, la position (fond de site, couverture, protégée ou exposée) et l'environnement (agressivité très variable suivant la composition chimique, la température et les contraintes mécaniques) [2].

Pour les applications de revêtement de décharge, la géomembrane peut être exposée à des mécanismes de vieillissement tels que des dégradations thermiques et chimiques. De plus, pour les pentes, pendant le temps d'installation, une exposition aux rayons UV se produit. Pour les bassins de lixiviation et les applications de traitement des déchets liquides, le produit peut être exposé aux rayons UV et aux températures élevées, ainsi qu'au contact chimique et biologique [4]. L'ensemble des facteurs, agissant séparément ou en combinaison, conduit à la consommation chimique ou physique des mélanges stabilisants. Ainsi, l'oxydation commence après leur épuisement et conduit progressivement à la fragilité de l'échantillon. La connaissance de cet état de fragilisation permet d'évaluer l'ampleur des dégâts apportés par le milieu sur la durabilité de la géomembrane [5, 6].

C'est dans cette optique que rentre notre travail qui a pour objectif, d'évaluer les propriétés d'une géomembrane polyéthylène dans un milieu hydrolytique, à diverses températures.

Ce mémoire est scindé en quatre chapitres :

- Le premier chapitre présente quelques généralités sur les matériaux géomembranes.
- Le deuxième chapitre, est dédié à la présentation des mécanismes d'oxydation du polyéthylène et les conséquences de celle-ci sur les diverses propriétés.
- Les matériaux utilisés et techniques expérimentales d'analyse sont décrites dans le troisième chapitre.
- Le quatrième chapitre est réservé à la présentation des résultats obtenus à partir de la procédure de vieillissement hydrolytique de la géomembrane à différentes températures et une étude détaillée de l'évolution des propriétés est donnée.

Enfin, le travail est terminé par une conclusion générale et quelques perspectives.

## **CHAPITRE I**

### **Généralités sur les géomembranes**

#### **I.1. INTRODUCTION**

Les géomembranes (GMB) sont un groupe de produits géo-synthétiques, dont l'étanchéifiassions définit, parfaitement, leurs rôles dans la pratique. En effet, l'imperméabilisation des sols regroupe un ensemble de sujets techniques liés à ce contexte. La perméabilité, le drainage, la prévention de la contamination, le confinement et le stockage sont des exemples de sujets étroitement liés à leurs utilisations [7]. Les bienfaits de ces matériaux touchent des domaines aussi divers que le bâtiment, les travaux publics, l'hydraulique, l'environnement et l'agriculture [8].

Les géomembranes sont des produits très techniques possédant des caractéristiques particulières telles que la résistance à la diffusion des fluides, la résistance à la fissuration, la résistance chimique, etc [9]. Depuis les premières applications dans les années soixante pour des ouvrages hydrauliques, l'utilisation des géomembranes s'est progressivement étendue à la protection de l'environnement[10]. Aux niveaux européen et mondial, la tendance est aussi à la croissance [11]. La concurrence est donc forte sur le marché, ce qui se traduit par une baisse du coût et par une diversification de l'offre [12].

#### **I.2. ORIGINE DES GEOMEMBRANES**

L'origine des revêtements modernes est intrinsèquement liée au développement et à la croissance de l'industrie des polymères. Le premier type de feuilles préfabriquées, utilisée comme revêtement de piscine ; est apparu au début des années 1930 ; et il était à base de chlorure de polyvinyle [11]. Des essais liés au transport ont été pratiqués par le Département des autoroutes bavaroises en utilisant des barrières anti-infiltration en polyéthylène basse densité à la fin des années 1930 [13]. En 1940, des réservoirs d'eau potable scellés avec des revêtements en caoutchouc butyle sont rapporté [10]. En 1950, une approche optimisée sur la recherche concernant le revêtement des canaux d'eau par le bureau de réclamation des états a été effectuée par Lauritzen qui a travaillé en étroite collaboration avec le fabricant et les fournisseurs

de résine [14]. Une foule d'activités mondiales utilisant une large gamme de matériaux polymères s'ensuivit [10]. Des installations de revêtement de canal en chlorure de polyvinyle (PVC) ont été réalisées au Canada, en Russie, à Taïwan et en Europe au cours des années 1960 et 1970 [15]. Le polyéthylène chlorosulfoné (CSPE) a été développé aux États-Unis et en Europe et a créé un impact majeur. Les revêtements en polyéthylène (PE) ont été développés en Allemagne de l'Ouest et se sont répandus dans toute l'Europe, l'Afrique, l'Australie et l'Amérique du Nord. L'Afrique du Sud a également été impliquée dans le développement de revêtements en PE qu'elle a exportés puis développés en Amérique du Nord [16].

Aujourd'hui, les géomembranes sont en effet mondiales à la fois dans leur disponibilité et leur applicabilité. Ils constituent véritablement un sous-ensemble des géosynthétiques et une catégorie majeure à part entière. Dans certaines applications, telles que les revêtements des centres d'enfouissement technique, ils sont au centre de l'attention [15].

### **I.3. CONSTITUANTS DES GEOMEMBRANES POLYETHYLENE**

Aucun matériau géomembrane n'est composé à 100% de résine polymère. Dans tous les cas, la résine primaire est mélangée avec des charges et différents additifs comme les antioxydants, les stabilisants, ou encore des agents de process, ou d'autres agents rajoutés pour diverses fins [15]. La phase continue des géomembranes est constituée d'une matrice. Elle est l'élément majoritaire dans ces matériaux qui permet la liaison et le maintien des charges additionnées. Sa fraction peut atteindre 94-96 %. Elle permet de répartir les efforts (résistance à la fissuration ou à la perforation) et assurer la protection chimique des divers additifs [17]. Alors que la phase discontinue est constituée de 2 à 3% de noir de carbone et moins de « 1% » d'Antioxydant/stabilisant [18].

#### **I.3.1. Le polyéthylène**

Le polyéthylène a été découvert en 1933 par Reginald Gibson et Éric Fawcett chez le géant industriel britannique Imperial Chemical Industries (ICI) [19]. Cette polyoléfine, fait partie de la famille des thermoplastiques. C'est-à-dire qu'ils ont des

propriétés qui leur confèrent une malléabilité à chaud et une thermoplasticité réversible [15]. La structure chimique du motif de répétition est  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  avec un degré de polymérisation « n » variant de 2000 à 50000 [20].

Suivant le procédé de polymérisation par polyaddition, on obtient des polyéthylènes avec différentes structure moléculaire (linéaire, branchée), dépendamment des conditions opératoires (Pression, température), type de la réaction de polymérisation (radicalaire, catalytique) ainsi que l'environnement chimique (gaz, liquide) [21].

A partir d'une méthode à basses pressions, on obtient du polyéthylène haute densité (PEHD) dont le squelette des chaînes macromoléculaires est linéaire avec seulement quelques ramifications. Ceci favorise une meilleure cristallisation des chaînes et leur bon compactage (figure I.1) [22]. Donc sa densité augmente aux allant tour de  $0.941-0.967 \text{ g/cm}^3$ . D'où vient ce nom typique « *polyéthylène haute densité* » [14]. Sa rigidité est la plus élevée de tous les polyéthylènes [19]. Le taux de cristallinité important du PEHD (62-80%) leur permet une grande résistance chimique et oxydative ainsi qu'une faible diffusion des liquides/gaz et une bonne résistance aux UV et aux produits chimiques [23]. Néanmoins, il présente une faible résistance à la fissuration sous contrainte que celle du polyéthylène basse densité (PEBD) en particulier à basses températures [20].



Figure I.1 : Représentation schématique du polyéthylène haute densité « PEHD ».

A l'inverse, des chaînes principales très ramifiées avec de longueurs assez importantes (figure II.2) sont obtenues à haute pression donnant du polyéthylène basse-densité (PEBD) [22]. Ce dernier présente une faible densité «  $0,910-0,915 \text{ g.cm}^{-3}$  » et une cristallinité de « 45-56% » [14]. Ceci favorise la diffusion de l'oxygène rapidement dans sa phase amorphe et présente une sensibilité aux UVs [24]. Cependant, ce polyéthylène présente une meilleure flexibilité et ténacité que le PEHD et une moindre rigidité [25]. En conséquent, sa résistance aux fissurations sous

contraintes est meilleure que celle du PEHD [19]. Sa résistance chimique est aussi acceptable [20].



Figure I.2 : Représentation schématique de polyéthylène basse densité « PEBD ».

Par ailleurs, il existe un autre type de polyéthylène, classé moyenne densité, appelé polyéthylène moyen densité (PEMD). Ce type présente une densité qui se situe entre  $0,926-0,940 \text{ g/cm}^3$  et une chaîne moins ramifiée que le PEBD (figure I.3) [14]. En réalité c'est un intermédiaire entre les 2 formes précédentes du polyéthylène « PEHD » et « PEBD ». Le PEMD présente une meilleure résistance à la fissuration que le PEHD et une faible diffusion aux liquides/gaz que le PEBD ainsi qu'une bonne résistance aux UVs [26]. Ces avantages, font qu'il est un bon candidat pour l'utilisation dans la fabrication des géomembranes [15].



Figure I.3 : représentation schématique de polyéthylène moyen densité.

En plus de ces classes, on trouve aussi le *Polyéthylène Basse Densité Linéaire* « PEBDL » possédant de nombreuses ramifications mais courtes. Il présente une densité de l'ordre de  $0.915-0.925 \text{ g/cm}^3$  [14]. Avec un taux de cristallinité de 45-62%. Le PEBDL est plus souple que le PEHD avec une ténacité et une grande résistance à la perforation par rapport au PEBD [19]. Sa résistance aux chocs est élevée, associées à une bonne résistance aux produits chimiques et aux rayonnements UVs [26]. Il possède une ramification courte (figure I.4) [14].



Figure I.4 : Représentation schématique de polyéthylène basse densité linéaire  
« PEBDL ».

Et il exhibe aussi une meilleure résistance thermique, une résistance à la fissuration et des propriétés barrière à l'humidité [27].

Le tableau I.1 regroupe certaines propriétés des différents polyéthylènes [28].

**Tableau I.1** : Propriétés des polyéthylènes [29].

	Propriétés	PEHD	PEBD	PEBDL	PEMD
Traction	Contrainte au seuil d'écoulement (MPa)	25-30	8-15.5 /7-10	9-20 /10-20	/
	Résistance rupture (MPa)	30-35	9-23/8-10	20-30 /10-13	/
	Allongement rupture %	500-1100	150-1100 (MD) 300-800	600-1200 /500-700	100 à 150
	Module d'élasticité (MPa)	800-1100	200-500/ 190-280	200-600/ 210-550	/
	Dureté shore D	66	40-47	46-63	/
	Indice de fluidité <sup>2.16</sup> (g/10min)	3 à 10	3 à 10	/	3 à 10
	Point de fusion.	128-136C°	105-115C°	100-130C°	120-130C°
	Taux de cristallinité.	62-80 %	45-56%	45-62%	/

### I.3.2. Noir de carbone

Dans les géomembranes, on retrouve souvent deux charges : le dioxyde de Titane (TiO<sub>2</sub>) et/ou le noir de carbone [30]. Ils permettent d'offrir une excellente protection UV. D'autre part, le Dioxyde de titane, reflète presque tous les rayonnements UV. Grace à l'utilisation de ces pigments conjointement à des stabilisants [31].

Le noir de carbone est largement utilisé dans les géomembranes polyoléfiniques, principalement dans le polyéthylène (PE). Sa teneur varie de 2 à 3 % [32]. Le noir

de carbone s'organise sous forme de nodule (15-300 nm), ensuite un ensemble d'agrégat (85-500 nm) donnant ensuite des agglomérats (1-100  $\mu\text{m}$ ) [30]. La figure 2 schématise cette hiérarchie.

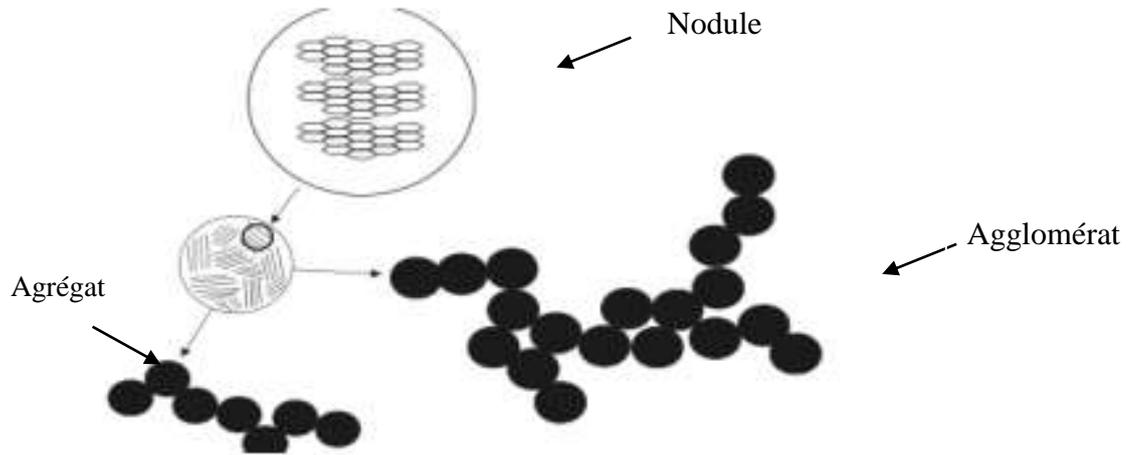


Figure 2 : Illustration sur la morphologie du noir de carbone [33].

La noire de carbone présente une densité moyenne d'environ  $1.8 \text{ g/cm}^3$ . Cependant, il existe de nombreuses qualités en fonction des matières premières utilisées (goudron, acétylène, gaz naturel...) ainsi que des conditions de combustion thermique et du procédé de fabrication utilisé [33]. Ces matériaux peuvent être classés en 4 catégories :

- Le noire de fourneau : qui est obtenu par la combustion incomplète des résidus pétroliers lourds, (comme le goudron de houille). Les dimensions des particules de ce noire de carbone obtenues à partir de ce procédés sont de 10-80 nm [30]. La surface spécifique est de 10 à  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  [30].

- Le noir d'acétylène : contrairement au précédent, l'obtention de celui-là nécessite un craquage de l'acétylène à hautes températures ( $> 2000^\circ\text{C}$ ). Ce noire de carbone est l'une des formes les plus purs, il possède un caractère conducteur marqué [34]. Avec une surface spécifique de  $75 \text{ m}^2/\text{g}$  et une granulométrie allant de 35-70 nm.

- Le noir de fumée, obtenu par combustion incomplète d'hydrocarbures de goudron. Il possède des qualités exceptionnelles de renforcement (dureté). Son endurance à des hautes températures est plus importantes que les autres, ce qui le rend

un candidat de choix pour le renforcement du caoutchouc dans les matériaux pneumatiques. [35]. Ce type présente une granulométrie environ 50-100 nm [30].

- L'obtention du quatrième type utilise la décomposition thermique du gaz naturel. Ce noir de carbone est communément appelé noir thermique. Il présente les particules les moins fines (de 150 à 500 nm) et une surface spécifique la plus faible de l'ordre de 6 à 15 m<sup>2</sup>/g [30].

En effet, dans les géomembranes, c'est le Noir de fourneau qui est utilisé grâce aux faibles dimensions de ces particules, permettant d'assurer une meilleure protection [15]. Il est incorporé sous forme de master batch (car ce mélange contient plus d'antioxydant) [36].

### **I.3.3. Additifs**

Les antioxydants et stabilisants sont parmi les additifs indispensables dans la formulation des matériaux géomembranes. Ils sont utilisés avec une teneur entre 0.25-3% [18], pour retarder les réactions d'oxydation de la matrice polymère entre autres du polyéthylène, pendant la transformation des GMs ou durant son utilisation [9]. Ces réactions sont initiées par la température ou une énergie et accentuées en présence d'oxygène [37]. De telles réactions peuvent provoquer un changement de la structure de la matrice et de ce fait affecter les propriétés de la géomembrane (mécaniques, visuel, densité...) [37].

Le besoin en antioxydants/stabilisants dépend des conditions d'exposition et d'utilisation des GMs et la durée de vie souhaitée. En effet, les géomembranes sont des matériaux fabriqués à des températures élevées (200 à 220 °C), l'association des antioxydants pendant la fabrication devient donc une nécessité, pour éviter la dégradation du polyéthylène [37].

Durant leur service et comme les températures sont plus basses que celles de transformation, une combinaison de deux ou plusieurs types d'antioxydants et de stabilisants est également introduite pour assurer la stabilité à long terme [38].

En pratique, pour les géomembranes en polyoléfine (polyéthylène), un mélange d'antioxydant et de stabilisant peut comprendre une formulation complexe contenant [39]:

- Antioxydant phénolique à encombrement stérique (HPA).
- Stabilisant de processus au phosphite à encombrement stérique (HPPS).
- Stabilisant à base d'amine à encombrement stérique à haut ou faible poids moléculaire (HALS-HMW, HALS-LMW).

Les antioxydants interfèrent avec la propagation des réactions radicalaires qui cassent les chaînes polymères, ralentissant ou arrêtant presque ces réactions comme un frein dans une automobile. Les antioxydants primaires le font en « piégeant » ou en consommant des radicaux libres, tandis que les antioxydants secondaires réagissent avec les espèces d'hydroperoxydes secondaires créées lors de l'auto-oxydation, les empêchant de dégrader davantage le polymère. Dans une certaine mesure, les caractéristiques et les effets des antioxydants primaires et secondaires se chevauchent [4]. Le tableau I.1 illustre quelques exemples d'antioxydants primaires et secondaires commerciaux [40].

**Tableau I.2** : Types d'antioxydants présents dans les géomembranes (Hsuan & Koerner, 1998).

Types d'antioxydant	Exemple d'antioxydants commerciaux utilisés
<b>(a) Primaires.</b>	
Phénols encombrés. Amines encombrés (HALS).	Irganox 1076 , irganox 1010 , Santowhite crystals. Tinuvin 770 , Chimassorb 944.
<b>(b) Secondaires.</b>	
Phosphites. Sulfures.	Irgafos 168. Dilauryl thiodipropionate (DLTDP), distearyl thiodipropionate (DSTDP).

## CHAPITRE II

### Vieillessement du polyéthylène dans les géomembranes PE

#### II.1. INTRODUCTION

La géomembrane est reconnue pour être résistante aux attaques chimiques, et s'adapte au plus grand nombre d'applications (Étanchéité des fonds , des couvertures des centres de stockage de déchets domestiques, industriels et spéciaux, bassins de stockage d'hydrocarbures, de boues industrielles et d'eaux polluées..etc) et s'est progressivement étendue à la protection de l'environnement [18]

Le vieillissement des polymères se manifeste par une dégradation, généralement, irréversible des propriétés physiques, chimiques ou mécaniques [31]. Ce phénomène de dégradation contrôle la "durabilité" des matériaux à base de polymères comme les GMs [25], en effet, cette durée de vie reflète le temps nécessaire pour que les propriétés du matériaux (GMs) baissent considérablement (pratiquement de 50%) [12].

#### II.2. TYPES DE VIEILLISSEMENT

Les matériaux polymères peuvent subir différents vieillissements en fonction des modifications induites sur leurs structures et leurs propriétés [41]. Suivant ces modifications, on distingue deux types de vieillissement :

- **Physique** qui n'implique pas de modifications chimiques dans la structure du polymère comme dans le cas du gonflement des polymères, ou pertes des additif [31].
- **Chimique , par contre** conduit à une modification de la structure chimique du polymère provoquant ainsi un changement des propriétés fonctionnelles [31].

Mais il est rare qu'une seule voie soit impliquée dans le processus de dégradation des polymères [42]. On peut, également, classifier les vieillissements suivant les cas

induisant aux phénomènes de vieillissement [43]. Et on peut adopter la classification ci-dessous.

### **II.2.1. Vieillessement thermo-oxydatif**

Le vieillissement thermooxydatif est défini comme un vieillissement gouverné par la concentration en oxygène et la température (Richaud, 2006). Il correspond à la dégradation la plus néfaste pour la durabilité des géomembranes en PEHD. Les conditions de thermooxydation des géomembranes ont été reportées par Hsuan (2002) : les géotextiles sont partiellement voire totalement immergés, et s'oxydent dans des milieux parfois confinés et appauvris en oxygène (avec des fractions comprises entre 1 et 2% d'O<sub>2</sub>). La température est le facteur ayant la plus grande influence sur la dégradation thermooxydative du PE [44].

La réaction de thermo-oxydation suit généralement un mode d'évolution en deux étapes (Bartolomeo, 2003) :

- Une première phase dite « période d'induction », où les propriétés du polymère évoluent peu.
- Une seconde phase de début d'oxydation, caractérisée alors par « une vitesse d'oxydation en régime stationnaire ». Au cours de cette période, les propriétés mécaniques du matériau commencent à diminuer.

### **II.2.2. Vieillessement mécanique**

en général, les facteurs mécaniques ne provoquent pas un endommagement de la structure chimique, par contre, ils pourraient accélérer le taux de dégradation de quelques degrés [45]. Ce vieillissement est engendré par les diverses sollicitations mécaniques exercées sur la géomembrane. Parmi celles-ci, on cite : les contraintes de compression, de tension et de cisaillement. L'endommagement de la géomembrane est constaté à long terme (Lin & Argon, 1994).

### **II.2.3. Vieillessement hydrolytique**

Le vieillissement hydrolytique s'accompagnant de réactions d'hydrolyse, entraînant des coupures statistiques des chaînes macromoléculaires du polymère, d'où

une altération à terme des propriétés mécaniques. La réaction est généralement très lente à température ambiante, la vitesse de l'action chimique élémentaire étant elle-même faible et le processus étant le plus souvent contrôlé par la diffusion (également lente) de l'eau dans le matériau [46]. Au cours de l'absorption, les molécules d'eau peuvent remplacer les liaisons hydrogène déjà existantes par des liaisons hydrogène entre l'eau et le polymère. Le résultat de ces interactions chimiques, à long terme, est la dégradation par hydrolyse. Celle-ci est activée thermiquement et est susceptible d'être catalysée par divers agents chimiques (ions, métaux de transition...) d'où l'influence de la composition du milieu réactionnel sur le vieillissement [47]. Les conséquences de la réaction d'hydrolyse se traduit par une diminution de sa masse moléculaire [48].

Dans le cas des géomembranes en PE, ce dernier n'est pas susceptible aux réactions d'hydrolyse mais il peut être affecté par les phénomènes d'absorption et de désorption, en particulier avec la variation de la température [44]. Ceci provoque la formation des fissurations à long terme, mais également de la perte des additifs [49].

### **II.3. LES CONSEQUENCES DU VIEILLISSEMENT SUR LES GEOMEMBRANES**

Les géomembranes étant données qu'elles sont constituées d'une fraction majoritaire en polyéthylène, ce dernier est sensible aux vieillissements, qui se reflète sur la structure chimique et cristalline, donc, automatiquement sur la morphologie et les propriétés du polymère en question et en conséquent sur celles des géomembranes [27].

Benmerad Chadia a réalisé une étude sur le vieillissement hydrolytique de films PEBD (thèse doctorat 2013 en génie des procédés) [50]. Elle a remarqué la formation d'une variété de produit d'oxydation principalement dans les régions des hydroperoxydes et des carbonyles. Ceci a été également constaté par S.Tomas et al [51]. Une augmentation du taux de cristallinité due à la réorganisation des segments amorphes du PE au cours de la dégradation par des réactions de scission des chaînes, est observée par Benmerad [50].

Que ce soit au cours du vieillissement naturel ou bien accéléré thermiquement ou photo chimiquement, plusieurs études [52] [53-55] ont montré que ces

phénomènes sont accompagnés, souvent, par une augmentation du taux de cristallinité du PE [52].

Hoekstra et al [56] ont aussi évalué, le taux de cristallinité, par DSC. Ils ont trouvé un taux de 63 à 74 % après 30 jours d'exposition dans une enceinte UV. De même, dans le cas de vieillissement naturel, Jabarin et al [57] ont observé par DSC une augmentation du taux de cristallinité de 69 à 87 % après 6 mois d'exposition.

Dans le polyéthylène, l'oxydation se produit essentiellement dans la phase amorphe du polymère induisant à des coupures de chaînes. Ces coupures réduisent la masse moléculaire du PE et peuvent générer de petites molécules volatiles s'elles se produisent près des extrémités de chaînes [58]. Mais aussi, parfois, des ramifications voire une réticulation du polymère. Le phénomène se traduit par une augmentation de la masse macromoléculaire du polymère [59]. Les fortes réticulations peuvent même conduire à une disparition complète du point de fusion du polymère et donc à la perte de son caractère recyclable [60]. Le PE peut subir les deux mécanismes à la fois. Dans ces cas précis, on peut observer un élargissement marqué de la distribution des masses moléculaires [22].

L'oxydation conduit aussi à une modification des groupes latéraux de la chaîne polymère, en particulier [61]:

- Des doubles liaisons susceptibles de réagir avec les radicaux et, ainsi, de contribuer à la réticulation.

- Des produits d'oxydation : acides carboxyliques, cétones, aldéhydes, esters, lactones, etc.

Les changements induisent par les vieillissements sur la structure, entre autres, la diminution de la masse moléculaire par les réactions de scissions de chaînes, ont généré une augmentation du module d'Young, ce qui a été démontré dans l'étude [30]. Ceci entraîne, parallèlement, une chute brutale de l'allongement à la rupture à l'origine de la fragilisation du polyéthylène [62].

L'une des propriétés sensibles aux divers vieillissements (photo, thermoxydatif) est la température de transition vitreuse  $T_g$ . Cette caractéristique est importante pour les polymères, car elle détermine le point de passage d'un état vitreux (rigide) à un état caoutchouteux (Fayolle & Verdu, 2005). Cette température a diminué avec le vieillissement hydrolytique [63]. La chute de sa valeur est expliquée par l'effet plastifiant de l'eau. En effet, l'eau s'insère dans la matrice en brisant les liaisons

secondaires entre les groupes polaires des chaînes macromoléculaires voisines. La rupture de ces liaisons, qui assurent en bonne partie la rigidité du matériau, va permettre d'augmenter la mobilité moléculaire et permettre un changement de conformation des chaînes macromoléculaires à des basses températures [64]. En plus de la transition vitreuse, cette mobilité accrue va affecter les propriétés mécaniques et physico-chimiques du polymère. Un autre effet du vieillissement hydrolytique est le gonflement de la géomembrane. Il se traduit par le changement volumétrique des échantillons dû à l'absorption d'humidité. Une molécule d'eau s'insère entre deux chaînes et augmente ainsi la distance entre les chaînes. Cette eau est dite « liée » et entraîne donc un gonflement du matériau [65].

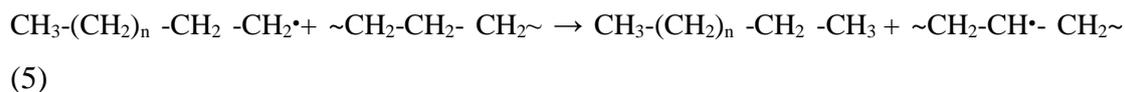
L'influence de l'humidité sur le comportement mécanique des composites est assez complexe. Pratiquement chaque propriété du matériau est susceptible d'être affectée par un vieillissement humide. Il apparaît communément une baisse de rigidité et de contraire à la rupture des polymères [66].

L'un des problèmes rencontrés par les géomembranes dans les milieux liquides est la perte des additifs tels que les antioxydants. Certains auteurs ont montré, qu'avec le temps, la quantité d'antioxydant dans les GMB diminue [67]. Cette réduction peut être provoquée soit par consommation chimique soit par migration physique vers le milieu environnant. Lorsque le milieu est aqueux, on a constaté que la consommation chimique des antioxydants était très faible par rapport à la perte physique (Lundbäck et al., 2006 ; Sangam et Rowe, 2002). Toutefois, la perte physique des antioxydants est liée à la diffusion du stabilisant du cœur de la GMB vers la surface ; et / ou à l'extraction des antioxydants présents à la surface du polymère vers la solution (Hsuan et Koerner, 1998).

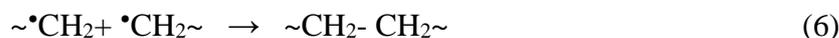
#### **II.4. MECANISME DU VIEILLISSEMENT DU POLYETHYLENE**

Comprendre les mécanismes réactionnels de dégradation des polymères est nécessaire pour pouvoir proposer des stratégies de stabilisation et prédire la durée de vie à partir de tests de vieillissement accéléré. Le polyéthylène est l'un des polymères sensible au vieillissement chimique et physique [21]. La dégradation de cette polyoléfine est régie par le mécanisme général d'oxydation qui se déroule suivant trois phases : initiation, propagation et terminaison [31].





**Terminaison : combinaison de radicaux**



**Figure 1.II** : Mécanisme de dégradation du PE sous atmosphère inerte.

### III.4.2. Sous air

Le mécanisme d'oxydation du polyéthylène est présenté par le mécanisme d'oxydation standard. Il s'applique à l'ensemble des polymères hydrocarbonés. Bollons et Gee ont établis le schéma général d'auto-oxydation [69]. Il se déroule en trois étapes : amorçage, propagation et terminaison par des réactions radicalaires en chaîne. D'après la réaction (1) l'étape d'amorçage s'effectue par la rupture homolytique de la liaison C-H de la chaîne hydrocarbonée. Ceci induit à la formation des radicaux R<sup>o</sup> et H<sup>o</sup>.

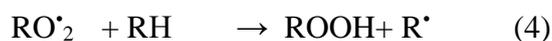


Beaucoup de modèles présents dans la littérature [70] considèrent la création de radicaux peroxyde suivant la réaction 2.

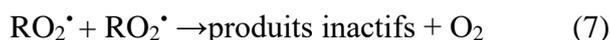
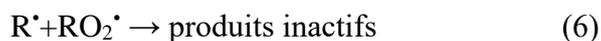


Cependant, une recherche américaine a montré que la décomposition des hydroperoxydes ROOH est un autre mode d'amorçage de l'oxydation [50].

En étape de propagation, il existe un large consensus sur le caractère radicalaire en chaîne des réactions de propagation. Celles-ci se propagent par arrachement d'atome d'hydrogène dans cette suivant la réaction (4). La vitesse de la réaction (4) nous a permet de voir que le phénomène d'oxydation produit par son propre amorceur : les hydroperoxydes ROOH.



Dans l'étape de terminaison, les réactions de propagation s'arrêtent et les radicaux libres actifs réagissent entre eux et donnent des produits finaux inactifs. Les additions possibles sont de trois types

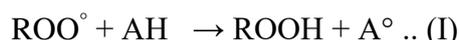


## II.5. MECANISME D'ACTION DES ANTIOXYDANTS

### II.5.1. Antioxydant primaire

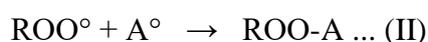
Les antioxydants agissent à divers stades du mécanisme d'auto oxydation suivant que ces Antioxydants sont de type primaire ou secondaire (Kulshershta 1992).

Les antioxydants primaires comme les composés phénoliques (AH) protègent le polyéthylène de la dégradation oxydative en empêchant le radical peroxyde ( $ROO^{\circ}$ ) de réagir avec la chaîne du polyéthylène [71]. Ces composés phénoliques grâce à la présence de leur hydrogène hydroxylique, peuvent former des hydroperoxydes plus stables suivant la réaction (I) :



Ces AO donnent un atome d'hydrogène de groupement phénolique vers le radical peroxyde. La capacité antioxydante augmente avec la diminution de l'énergie de dissociation de liaison entre l'atome d'hydrogène et ce groupe phénolique [72].

Le radical phenoxyde ( $A^{\circ}$ ) résultant de cette réaction est relativement stable car il est stabilisé par résonance (mésomérie) [33]. Il est donc incapable d'initier de nouvelles chaînes d'oxydation. Par contre, il est capable d'interrompre une nouvelle chaîne d'oxydation en piégeant un nouveau radical libre suivant la réaction (II) :



Sa caractéristique est essentiellement influencée par la structure moléculaire de la résine (longueurs des chaînes, distribution de poids moléculaire, linéarité des

chaînes, etc.), mais aussi par le processus de fabrication et notamment la vitesse de refroidissement [31].

### **II.5.2. Antioxydant secondaire**

Antioxydants secondaires, les phosphonites et les thio-co-stabilisants sont les antioxydants secondaires les plus utilisés. Ils ont l'avantage d'avoir un faible poids moléculaire [32].

L'antioxydant secondaire (P(OR)<sub>3</sub>) décompose les hydroperoxydes (ROOH) pour former des alcools stables (ROH) selon la réaction suivante :



**CHAPITRE III**  
**PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX**  
**ET TECHNIQUES D'ANALYSE**

### III.1. MATÉRIAUX UTILISÉS

La géomembrane utilisée dans cette étude est une géomembrane commerciale, offerte, gracieusement, par la société Algérienne des Géomembranes de BBA. Cette géomembrane est constituée de près de 95 % d'un mélange de polyéthylène moyen densité (PEMD) et du polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL) et 5 % d'un master batch noté A. Le pourcentage en master batch est choisi de telle sorte à avoir une géomembrane à 2% en noir de carbone.

Quelques propriétés du polyéthylène utilisé ainsi que du master batch telle quelles sont données par les fiches techniques sont regroupé dans le tableau III.1.

**Tableau III.1 :** Quelques propriétés physiques et mécanique du PE<sub>1</sub>, PE<sub>2</sub> et A.

Propriété	A	PEMD	PEBDL
Densité (g.m <sup>-3</sup> )	1.17	0.938	0.931
Taux de noir de carbone %	40	/	/
Matrice de transport	PEBDL	/	/
Antioxydant et anti-UV	Présent	/	/
MFI (190°C, 2.16 kg) (g/10 min)	/	0.12	0.2
MFI (190°C, 21.6 kg) (g/10 min)	/	13	20
T <sub>fus</sub> (°C)	/	129	127
σ <sub>rupture</sub> (MD/TD) (MPa)	/	65/50	50/40
ε <sub>rupture</sub> (MD/TD) (%)	/	400/650	400/700
E (MPa)	/	550/650	300/400

### **III.2. PROCÉDÉ D'ÉLABORATION DE LA GÉOMEMBRANE**

Dans ce travail, la Géomembrane étudiée a été fabriquée par le procédé d'extrusion Cast sur une ligne de production allemande «Khaune K125». Un pré-mélange des constituants désirés a été formulé par un doseur gravimétrique. Une fois le dosage est réalisé, le mélange est introduit dans la chambre de l'extrudeuse mono-vis fonctionnant suivant un profil de température allant de 180°C à 210°C. La matière fondue passe par un mélangeur statique pour homogénéiser le mouvement de la matière à l'état fondu, puis traverse plusieurs tamis afin d'éliminer toutes impuretés présentes dans le mélange fondu. L'extrudat est ensuite aplati en le forçant à travers une filière plate d'une largeur de 7 m avant d'être insérée à travers une série de calandres afin de refroidir le produit et d'ajuster l'épaisseur désirée (1.5 mm). La feuille est ensuite tirée par plusieurs rouleaux et acheminée pour le bobinage.

### **III.3. EXPOSITION AU VIEILLISSEMENT HYDROLYTIQUE**

Le vieillissement hydrolytique des échantillons de la géomembrane étudiée a été réalisé dans trois bains marque «LAUDA ECO GOLD», contenant l'eau distillée et fonctionnant chacun à des températures ambiantes de 25°C, 50 et 80 °C. Les bains fonctionnent sous agitation continue grâce à la recirculation d'un débit d'eau par une pompe.

Des éprouvettes ont été découpées, suspendues par à l'aide de tige en bois puis immergées complètement dans les bains pendant 12 mois. Des prélèvements réguliers à : 4, 8, 10 et 12 mois ont été réalisés pour effectuer la caractérisation mécanique et physique. Ces échantillons ont été comparés à la référence avant immersion.

La figure III.1 illustre les bains d'exposition à diverses températures.



**Figure III.1 :** Bains d'exposition hydrolytique fonctionnant à 50°C.

### III.3. TECHNIQUE DE CARACTÉRISATION

Afin de voir l'évolution des propriétés mécaniques et physique au cours de l'exposition des géomembranes au vieillissement hydrolytique, des essais de traction mécanique, des mesures de la dureté Shore D, de la densité ainsi que des mesures de l'indice de fluidité, ont été réalisés, sur les échantillons avant vieillissement, à 4 mois, 8, 10 et 12 mois d'immersion dans les bains ; à des températures de 25, 50 et 80 °C.

#### III.3.1. Essai De Traction Mécanique

La mesure des propriétés mécaniques en traction des échantillons est réalisée à la température ambiante sur des échantillons découpés suivant le sens transversal sous forme d'haltères de 6 mm de largeur et 115 mm de longueur (**Figure III.2**), selon la norme EN ISO 527-3. Les tests ont été effectués sur une machine de traction, équipé d'une charge d'1kN (**Figure III.3**).

La vitesse de déformation est fixée à 100 mm/min toute la durée du test pour chaque formulation, 7 échantillons ont été testés.

Les propriétés en traction à savoir le module d'Young  $E$ , la contrainte à la rupture  $\sigma_r$  et la déformation à la rupture  $\varepsilon_r$  ainsi que la contrainte et déformation au seuil d'écoulement ( $\sigma_s$  et  $\varepsilon_s$ ) sont évaluées à partir des courbes contrainte-déformation suivant les relations 1, 2, 3, 4 et 5, respectivement.

$$E = \frac{\sigma_{0.0025} - \sigma_{0.0005}}{\varepsilon_{0.0025} - \varepsilon_{0.0005}} \text{ (MPa)} \quad (1)$$

Où :

$E$  : Module d'élasticité (MPa).

$\sigma_{0.0025}$ ,  $\sigma_{0.0005}$  : est la contrainte correspondante, respectivement, à l'allongement de 0.25 et 0.05 %.

$\varepsilon_{0.0025}$ ,  $\varepsilon_{0.0005}$  : est la déformation, respectivement, de 0.25 et 0.05 %.

$$\sigma_r \text{ (Pa)} = F/S \quad (2)$$

Où :

$F$  : Charge de traction supportée par l'éprouvette à la rupture (N).

$S$  : Section initial ( $m^2$ ).

$$\varepsilon_r \text{ (%) } = \Delta l / l_0 \quad (3)$$

Où :

$\Delta l = l - l_0$ : Allongement à la rupture.

«  $l_0$  » : Longueur initiale de l'éprouvette (mm).

«  $l$  » : Longueur finale de l'éprouvette.

$$\sigma_s \text{ (Pa)} = F_s / S \quad (4)$$

Où :

$F_s$  : Charge de traction supportée par l'éprouvette au seuil d'écoulement (N);

$S$  : Section initiale ( $m^2$ ).

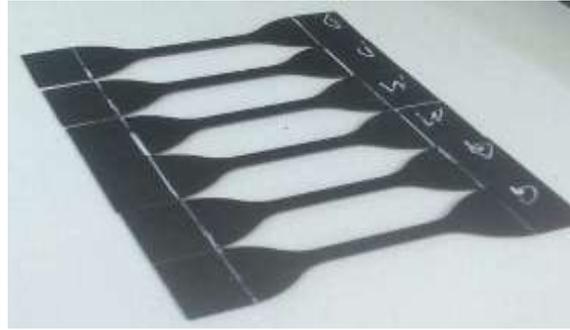
$$\varepsilon_s \text{ (%) } = \Delta l / l_0 \quad (5)$$

Où :

$\Delta l = l - l_0$ : Allongement au seuil d'écoulement.

«  $l_0$  » : Longueur initiale de l'éprouvette.

«  $l$  » : Longueur au seuil d'écoulement de l'éprouvette.



**Figure III.2 :** *Éprouvettes de traction mécanique.*



**Figure III.3 :** *La machine de traction mécanique.*

### III.3.2. Essai De Short D

Les mesures de la dureté Shore D ont été effectuées sur un d'uromètre digital type Zwick/Roell 3130/3131, suivant la norme ASTM D2240 (**figure III.4**). Après avoir placé l'échantillon sous l'aiguille du d'uromètre, une charge de 5 Kg est appliquée, mais la valeur de la dureté n'est lue qu'après la stabilisation de l'aiguille dans la matière. Vingt mesures ont été effectués sur chaque échantillon à des points distants d'environ 3 mm les uns des autres et environ 12 mm des bordures de l'échantillon. Les résultats sont exprimés par la moyenne des vingt valeurs d'essais réalisées.



Figure III.4 : Instrument de mesure de la dureté Shore D.

### III.3.3. Essai De Densité

La densité des échantillons est déterminée en utilisant une balance hydrostatique Mettler Toledo modèle ML (Figure III.5). Cette balance permet de déterminer la masse de l'échantillon dans l'air et dans un liquide auxiliaire comme l'eau dont la densité est connue. La densité de l'échantillon est déterminée en appliquant la relation suivante :

$$\rho = \frac{A}{A-B} (\rho_{\text{air}} - \rho_{\text{liquide}}) + \rho_{\text{liquide}} \quad (6)$$

Sachant que :

«  $\rho$  » est la densité de l'échantillon.

«  $\rho_{\text{air}}$  » est la masse volumique de l'air qui est égale à  $0.0012 \text{ g/cm}^3$ .

«  $\rho_{\text{liquide}}$  » est la masse volumique du liquide auxiliaire utilisé.

« A » est le poids de l'échantillon dans l'air.

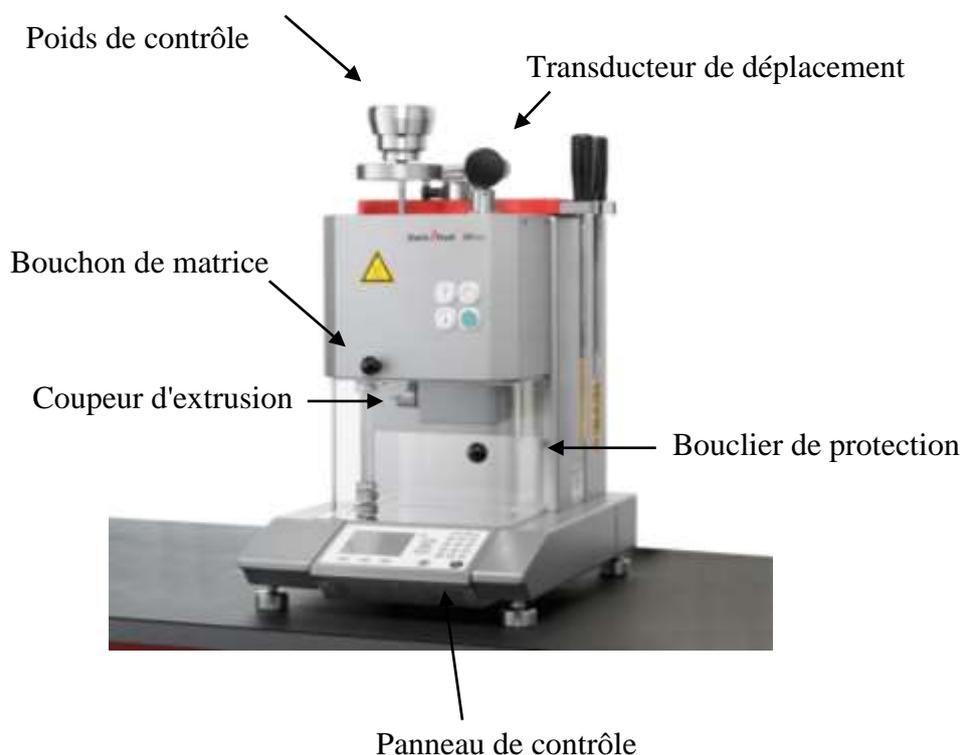
« B » est le poids de l'échantillon dans le liquide auxiliaire.



Figure III.5: balance hydrostatique.

**III.3.4 : Essai De L'indice De Fluidité En Masse (IF)**

Afin d'étudier l'effet des différentes températures 25°C, 50 et 80°C, sur le comportement rhéologique de la géomembrane, des mesures de l'indice de fluidité des échantillons prélevés au bout de 4, 8, 10 et 12 mois, ont été faites à l'aide d'un appareil type BMF-001 suivant la norme ISO 1133. L'appareil en question montré sur la **Figure III.6**



**Figure III.6 :** *Vue d'ensemble de l'appareil de mesure de l'IF.*

Elle est constituée principalement d'un cylindre de longueur 9,48 mm et d'une filière d'un diamètre de 0,4 mm. La matière est introduite à l'intérieur du cylindre à une  $T=190^{\circ}\text{C}$  jusqu'à sa fusion totale. Ensuite une charge de 2,16kg ou 21,6 kg est placée sur un piston mobile et la masse qui s'écoule pendant un temps «t» est mesurée. Au minimum 5 coupes ont été réalisées pour chaque prélèvement la masse correspondante est notée «m».

L'indice de fluidité à chaud en masse (IF), exprimé en grammes par 10 min, est donné par l'équation suivant, et la moyenne des 5 tests est prise.

$$MFI(g/10 \text{ min}) = \frac{600 \cdot m}{t} \quad (7)$$

Où :

« 600 » : est le facteur utilisé pour convertir les grammes par seconde en grammes par 10 min (600 s).

« m » : est la masse moyenne des extrudât, en grammes.

« t » : est l'intervalle entre deux coupes, en secondes.

## CHAPITRE IV

### RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Dans ce chapitre on va présenter l'ensemble des résultats obtenus. On va commencer par les résultats des tests mécaniques de traction (module d'Young et contrainte de traction), et la dureté shore D. Puis on passera aux résultats du test rhéologique par IF et la détermination de la densité.

#### IV.1 PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES

##### IV.1.1. Module de Young

La **figure IV.1** présente l'évolution du module d'Young de la géomembrane étudiée à diverses températures (30, 50 et 80 °C), en fonction de la période d'immersion.

D'après la **figure IV.1**, après 8 mois d'immersion dans le bain à  $T=30^{\circ}\text{C}$ , la valeur du module d'Young a enregistré une augmentation de, pratiquement, 17%. Au-delà de cette période (à 10 mois), une diminution de 5% de la valeur du module est observée par rapport à la valeur initiale avant immersion. Pour une période plus importante (12 mois), la valeur du module augmente de nouveau mais légèrement (de 1.3%) par rapport à la valeur initiale.

Le même comportement est observé lorsque la géomembrane est exposée à de plus importantes températures (50 et 80°C) mais à de courtes durées (4 et 8 mois). Par contre pour les plus longues durées (10 et 12 mois), le module diminue (de 18 et 7.5 %), pour la géomembrane exposée à 80 °C. A 50°C, la valeur du module observe toujours une réduction de 14.7 % à 10 mois mais augmente de 1% à 12 mois. Vraisemblablement, lorsque la température est élevée, une variation importante est observée sur les valeurs du module des géomembranes.

L'augmentation du module d'Young pour les faibles périodes d'immersion des géomembranes, implique une augmentation de la rigidité du polyéthylène constituant ce matériau [73]. Cette augmentation peut être en relation avec la variation de la cristallinité

---

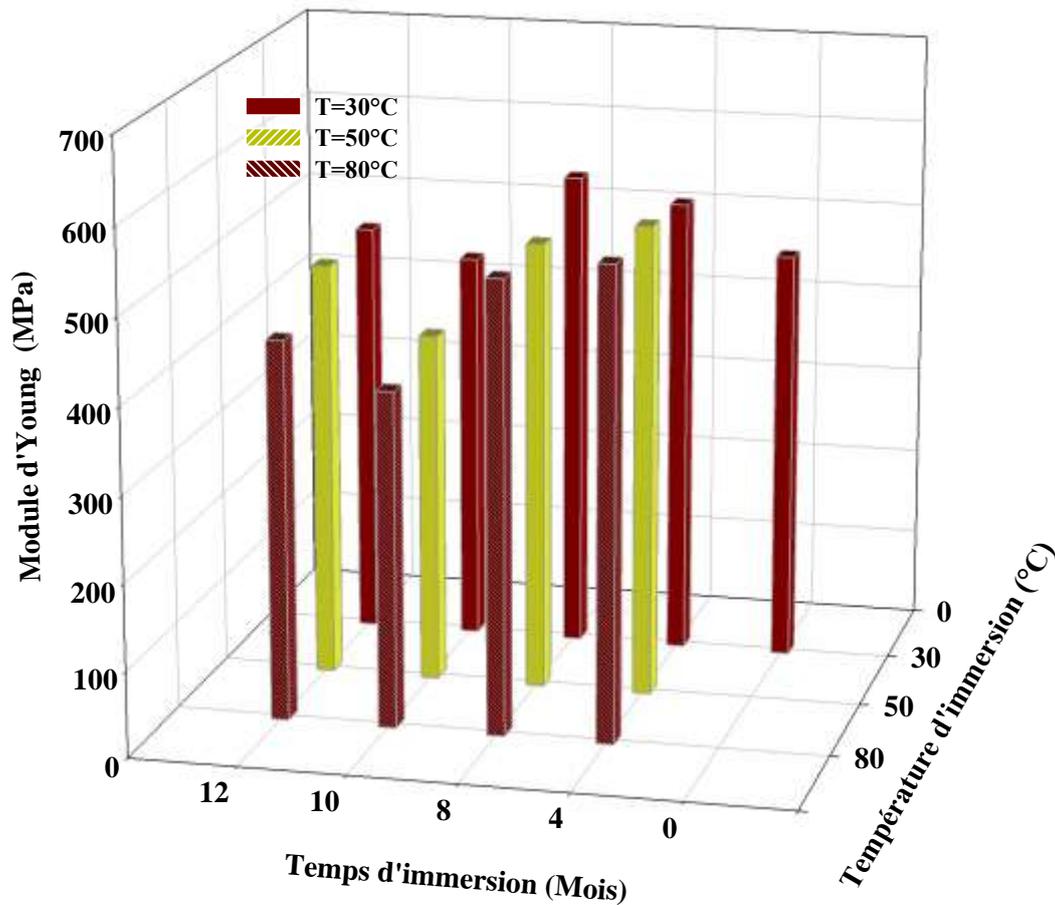
du polymère ou une réticulation des chaînes observée au cours de l'exposition [74]. Par contre, la diminution de la rigidité pour de longues périodes d'immersion peut être la conséquence du phénomène de plastification de la géomembrane [75].

En fait, l'immersion de la géomembrane dans un milieu aquatique induit à une perte physique des antioxydants, vers la surface de la géomembrane puis vers le liquide lui-même (Viebke et al., 1997, Karlson et al., 1992, Lundbäck et al., 2006).

Normalement, ce mélange stabilisant est responsable de protection de la géomembrane et permet la consommation des radicaux libres formés ou empêche la décomposition des hydroperoxydes ou carrément leur formation, au cours de la dégradation du polyéthylène, comme s'est montré au chapitre II. La perte de ces antioxydants qui se fait dès le début d'immersion à, probablement favoriser une dégradation du polyéthylène par recombinaison des radicaux libres des chaînes. Ceci peut engendrer au début une augmentation de la rigidité des géomembranes. Cette augmentation du module peut également être la cause d'un changement de la cristallinité suite à la réorganisation des chaînes après des réactions de scission de chaînes.

Une longue durée d'exposition conduit au fur et à mesure à une plus importante diffusivité de l'eau à l'intérieur de la phase amorphe, et de plus en plus accentuée avec l'augmentation de la température [76] [77].

La présence de l'eau dans la structure du polyéthylène, regroupé en amas [78]. Va entraîner une réduction des liaisons secondaires intermoléculaires type Van Der Waals. Et par conséquent, minimiser la cohésion intermoléculaire d'où la diminution de la rigidité des géomembranes immergées à une longue durée [79].



**Figure IV.1 :** Evolution du Module d'Young en traction de la géomembrane exposée à diverses températures.

#### IV.1.2. Contrainte et Allongement à la rupture

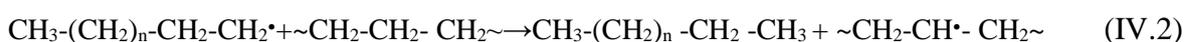
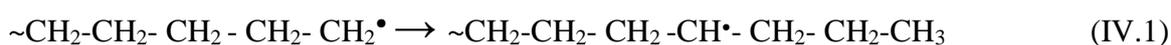
Les **Figures IV.2-a** et **IV.2-b** montrent l'évolution, respectivement, de la contrainte et de l'allongement à la rupture en traction, de la géomembrane étudiée à diverses températures (30, 50 et 80 °C), en fonction de la période d'immersion dans un bain hydrolytique.

D'après ces figures, avec l'avancement dans le temps l'immersion, on observe une diminution de la contrainte et de l'allongement à la rupture, plus accentué pour la géomembrane immergée à 80 °C. Pour illustration, à 8 mois d'immersion, la contrainte diminue de 4% et 5%, respectivement, pour une température de 30 et 80 °C. À 10 mois, la réduction était de 1% et plus de 9 %, pour 30 et 80 °C.

Cependant, la diminution de ces valeurs reste irrégulière le long de la période d'exposition, et ne suit pas un profil linéaire de décroissance.

Ces résultats impliquent une perte de la résistance de la géomembrane et de sa ductilité avec le vieillissement hydrolytique, accentué à haute température. Ils corroborent avec ceux enregistré par [80].

En fait, la perte possible des antioxydants dépend en le type, quantité, la température et le milieu d'exposition (Hsuan et Koerner 1998). Et à favoriser la dégradation du polyéthylène et la mise en place des réactions de recombinaison des chaînes ou de réticulation, même à la température de 30°C. Le mécanisme de dégradation est initié par la température et les résidus catalytiques mais aussi par les contraintes créés au sein de la matrice par les amas d'eau (agglomérat d'eau) s'infiltrant entre les chaînes du polyéthylène [78, 81]. Les radicaux ainsi formés peuvent conduire à la formation de certains produits inactifs (en présence d'oxygène), mais beaucoup plus, vont subir des réactions de transfert d'hydrogène intramoléculaire (Réaction IV.1), intermoléculaire (Réaction IV.2.) ou encore une rupture en B (réaction IV.3 et IV.4) suivant les réactions ci-dessous, suite à la faible quantité d'oxygène présente dans les bains en particulier à haute température [82, 83].



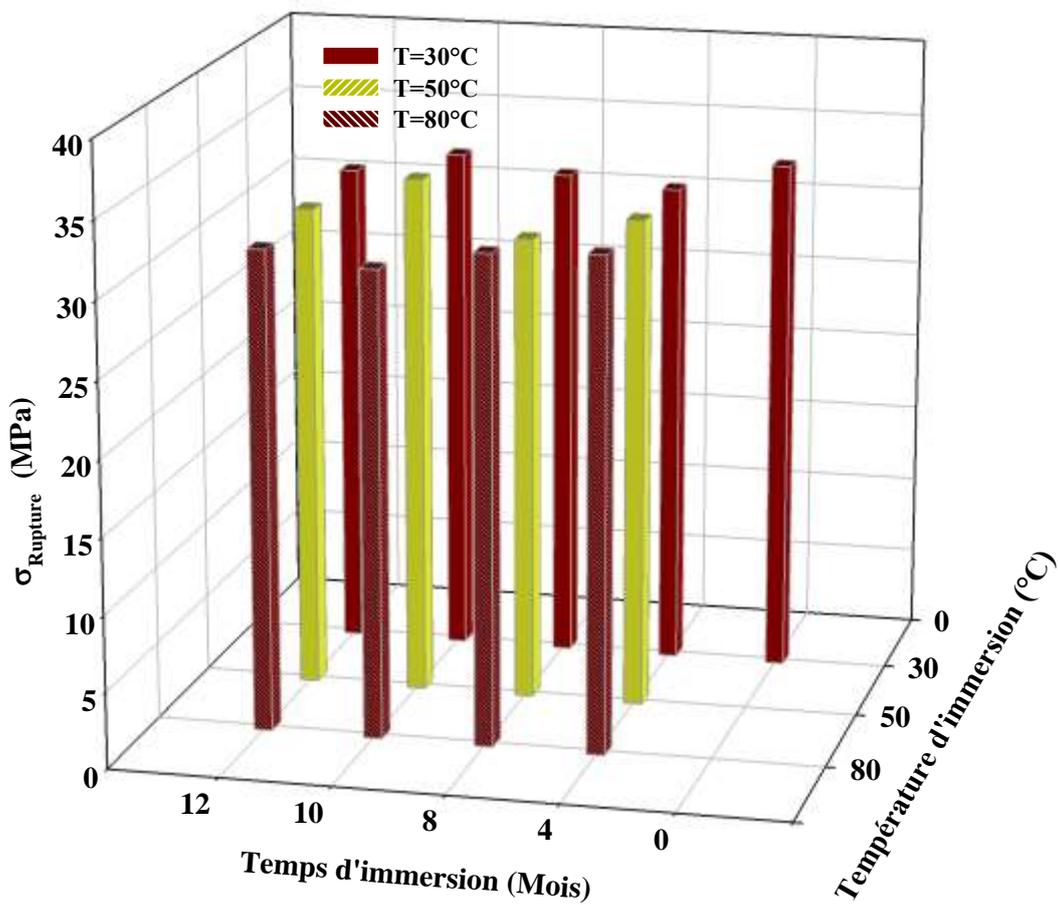
A 80 °C, l'occurrence des réactions en B (IV.3) fragilise d'avantage la géomembrane ce qui réduit son allongement et résistance à la rupture, tous les deux très sensible à la diminution de la masse moléculaire [83].

Ceci n'empêche pas la mise en place de réactions de recombinaison parallèlement aux réactions de scission en B, qui sont confirmé plus loin par la mesure de l'indice de fluidité. Ces deux phénomènes peuvent être en étroite compétition, lorsque la

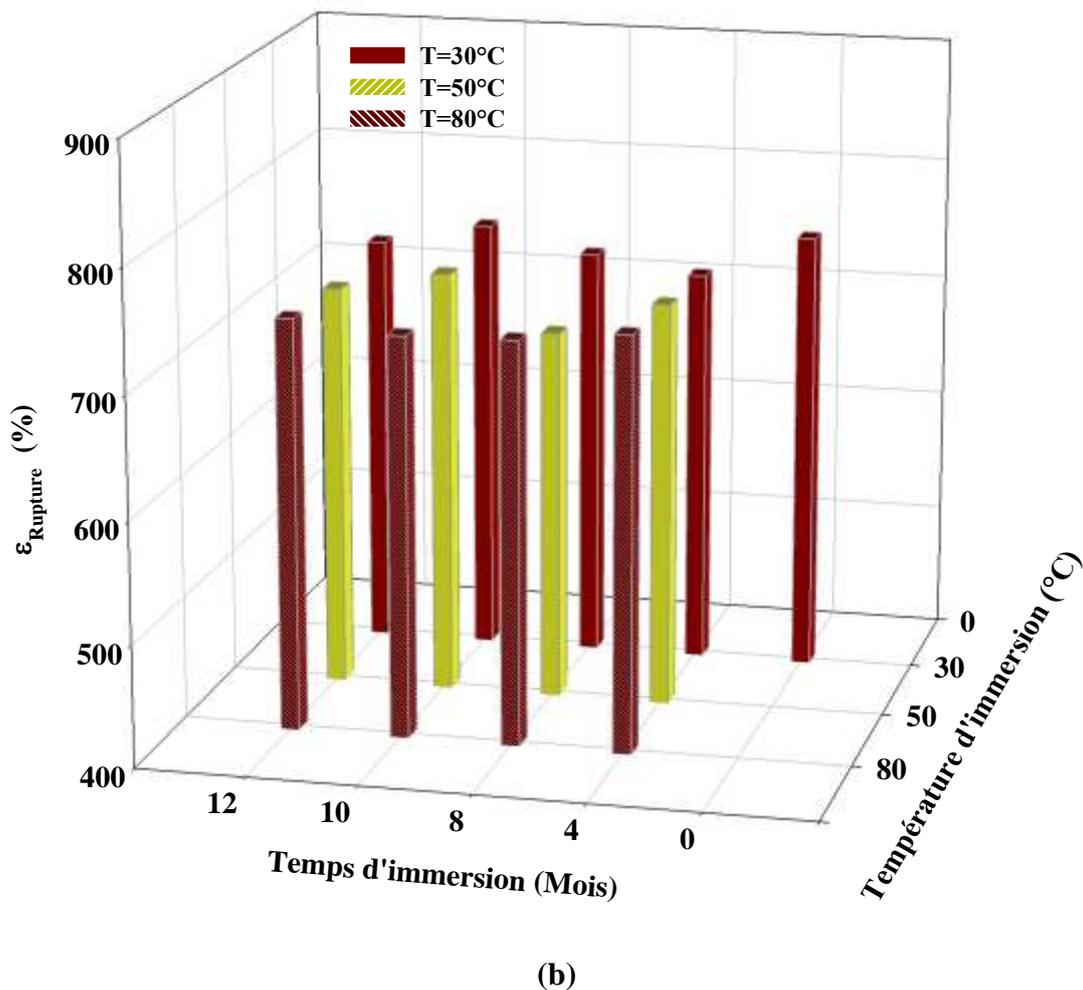
géomembrane est en immersion à des températures de 30 et 50°C. Ceci peut expliquer, en partie, la tendance irrégulière de la variation des propriétés à la rupture.

D'une autre part, la mise en place du phénomène de plastification peut, également, jouer un rôle important.

Ces trois phénomènes sont tous affectés par la température du milieu vu qu'une différence est enregistrée entre les propriétés (module ou propriétés à la rupture) des géomembranes. La prépondérance d'un des phénomènes, va déterminer dans quelque sens vont évoluées préférentiellement.



(a)



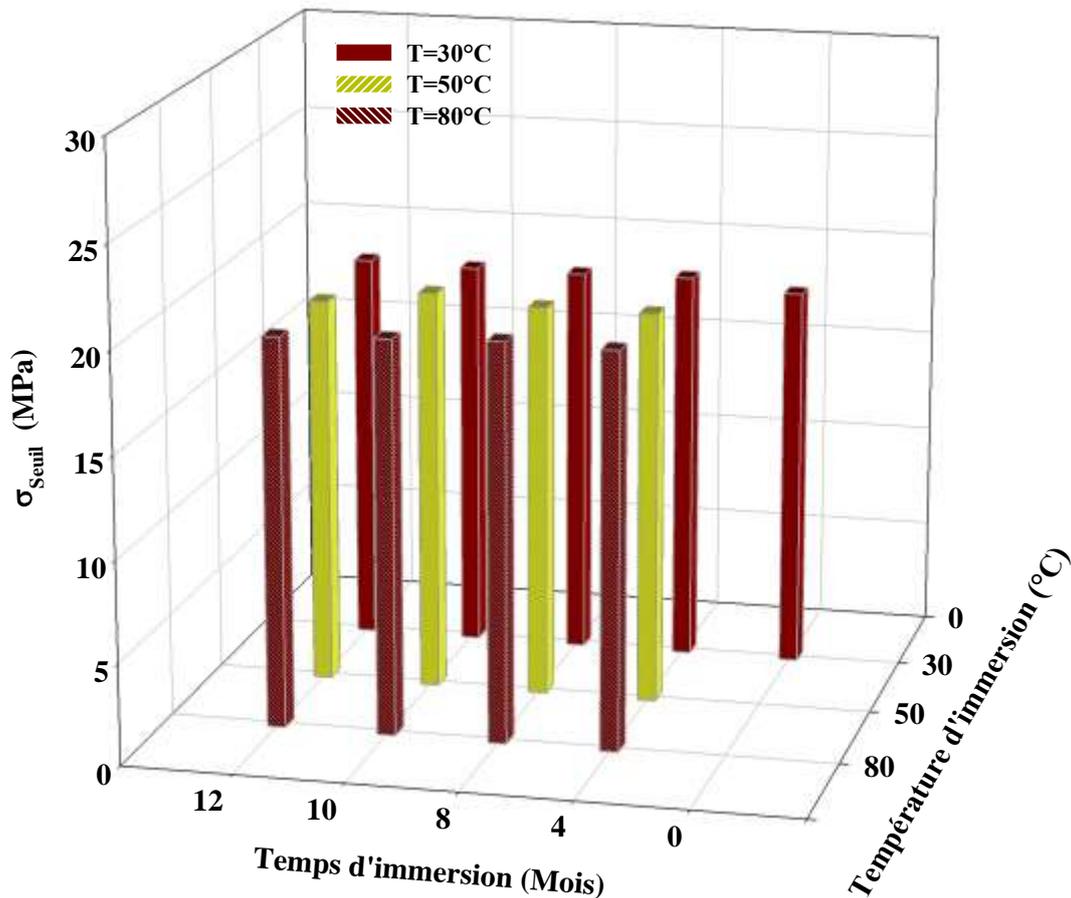
**Figure IV.2 :** Évolution de : (a) la contrainte et (b) l'allongement à la rupture de la géomembrane exposé à variables températures.

### IV.1.3. La contrainte au seuil

La Figure IV.3-a et IV.2-b montre l'évolution de la contrainte au seuil d'écoulement, de la géomembrane étudiée à diverses températures (30, 50 et 80 °C), en fonction de la période d'immersion dans un bain hydrolytique.

A partir de la figure, une légère variation (de l'ordre de 2%) des valeurs de la contrainte au seuil, est enregistrée avec le temps d'immersion et pour les diverses températures.

A travers ces résultats, on peut dire que ce milieu d'immersion ainsi que variation de la température n'ont pas eu un effet, statiquement remarquable sur la contrainte au seuil d'écoulement.



**Figure IV.3 :** Évolution de la contrainte au seuil d'écoulement de la géomembrane exposé au vieillissement hydrolytique à  $T=30, 50$  et  $80^{\circ}\text{C}$ .

#### IV.1.4. La déformation au seuil

La **figure IV.4** présente l'évolution des valeurs de déformation au seuil d'écoulement de la géomembrane, en fonction du temps d'immersion à différentes températures.

Contrairement à la contrainte au seuil, les résultats de la figure IV.4 montre que la déformation au seuil est affectée par le vieillissement. En effet, à une température de  $30^{\circ}\text{C}$ , une augmentation de 18%, est enregistré après juste 4 mois d'immersion, par rapport à la

---

déformation initiale au seuil d'écoulement. Cette valeur augmente légèrement pour atteindre les 20 % au bout de 12 mois.

Avec l'augmentation de la température du milieu d'exposition, le gain dans ces propriétés est plus important. Pour illustration, on a obtenu une augmentation de déformation au seuil, de 22% et 26%, après 12 mois d'exposition, respectivement, à 50 et 80°C.

Ce résultat est en agrément avec celui trouvé par santosh Rimal [84, 85]

La déformation au seuil de la géomembrane peut dépendre de la longueur des chaînes entre nœud, de la densité de réticulation ainsi que de l'enchevêtrement des chaînes macromoléculaires [74]. Ce comportement viscoélastique est affecté par la mobilité des chaînes dans la phase amorphe. En effet, lors de l'immersion des géomembranes, cette mobilité est augmentée par la pénétration de l'eau à l'intérieur du matériau, ce qui favorise un ramollissement de la matrice [86].

Avec l'avancée du temps d'immersion, les amas d'eau formé deviennent plus importants, ce qui augmente davantage, la plastification des chaînes macromoléculaires du polyéthylène.

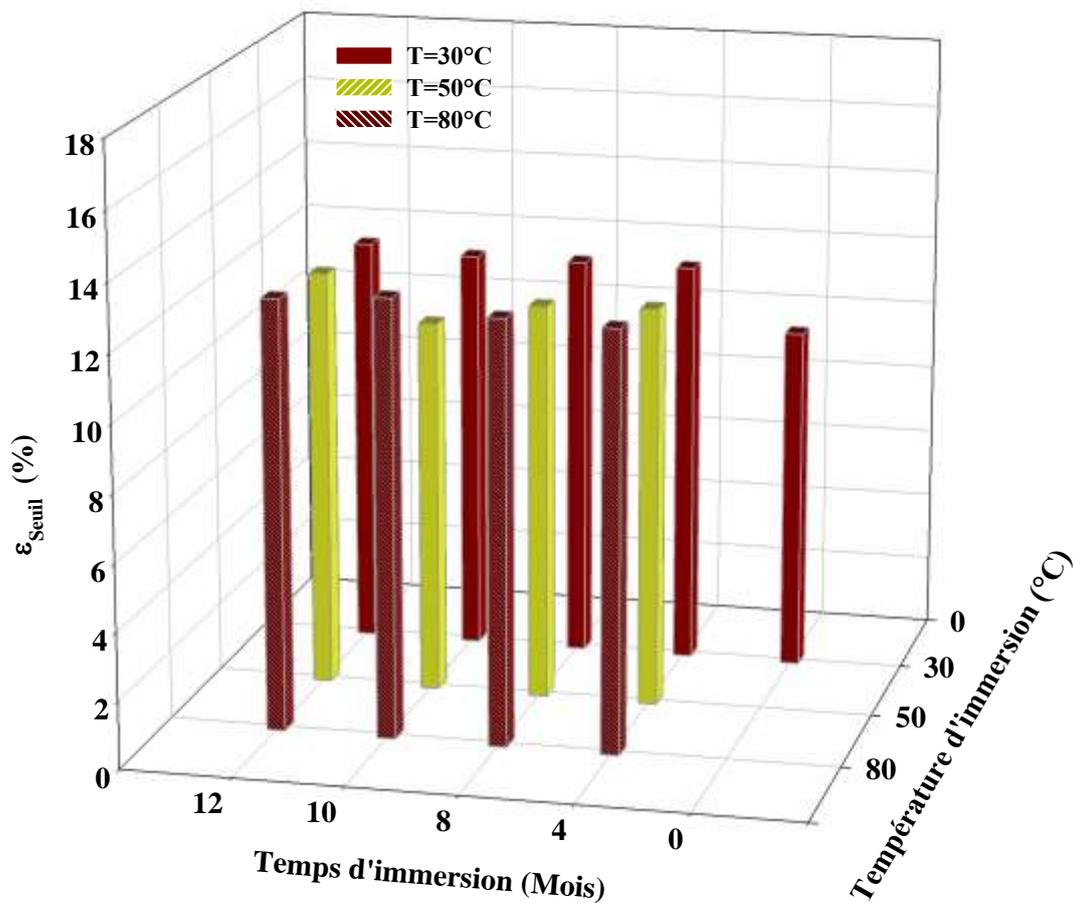


Figure IV.4 : Évolution de la déformation au seuil de la géomembrane.

#### IV.5. La dureté Shore D

Le **Tableau IV.1** présente l'évolution de la dureté shore D de la géomembrane à diverses températures (30°C, 50°C et 80°C) en fonction de la période de vieillissement (4 mois, 8 mois, 10 mois et 12 mois).

Pour la géomembrane non vieillie, on constate qu'elle présente une dureté de pratiquement 54.15. Avec l'augmentation du temps d'immersion, cette valeur augmente par rapport à la celle avant immersion. Cependant, cette augmentation est irrégulière. Avec l'augmentation de la température du bain d'immersion, la variation est plus importante que pour la faible température.

On peut expliquer l'augmentation des valeurs par une variation de la dispersion du noir de carbone dans la matrice polyéthylène, après immersion dans l'eau et à diverses

températures. La mobilité des chaînes après diffusion de l'eau a augmenté ce qui peut engendrer un changement de cette dispersion ou une agglomération des particules du noir de carbone.

L'augmentation de la dureté, peut être aussi due à l'augmentation de la cristallinité et à la réticulation des chaînes macromoléculaire.

Dans plusieurs études [83, 85-87] les auteurs ont constaté une augmentation de la cristallinité des échantillons vieillis dans divers milieux et à diverses températures (lixiviat, eau salée).

**Tableau IV.1** : Les valeurs de la dureté Shore D de géomembrane immergée à diverses T.

Durée d'immersion	Température d'immersion		
	A-T30	A-T50	A-T80
V0	54,1500±0.3179	54,1500 ±0.3719	54,1500±0.3719
V4	52,7000 ±0.6650	53,7714 ±0.4889	54,5000±0.7183
V8	54,7250 ±0.5058	55,4875±0.5643	56,1900±0.2923
V10	58,3000 ±0.2098	58,2000 ±0.5967	58,2800±0.9484
V12	55,4875±0.5194	56,1250±0.4193	57,1000±0.7303

#### IV.7. La Densité

Le Tableau IV.2 présente l'évolution de la densité de la géomembrane en fonction de la période de vieillissement à des températures diverses.

Avec l'exposition de la géomembrane à des températures de 30°C, 50°C et 80°C, on a observé aucun changement des valeurs de la densité.

**Tableau IV.2** : Les valeurs de la densité (g/m<sup>3</sup>).

M \ T	T=30°C	T=50°C	T=80°C
V0	0.955	0.955	0.955
V4	0.948	0.950	0.953
V8	0.953	0.949	0.949
V10	0.950	0.951	0.950
V12	0.953	0.951	0.953

#### IV.6. Indice de fluidité (IF)

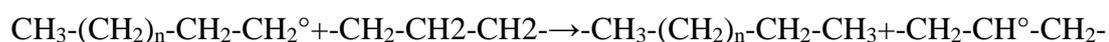
La figure IV.6 présente l'évolution de l'indice de fluidité à 2.16 kg des géomembranes immergée à variables températures.

D'après la **figure IV.6**, on observe une diminution de l'indice de fluidité dès les 4 premiers mois d'immersion. Ce comportement est observé dans le cas des trois températures étudiées avec une réduction un peu plus importante pour les géomembranes exposées à 50 et 80 °C, plus visible à partir du 8<sup>ème</sup> mois.

A titre d'exemple, pour un temps d'immersion de 8 mois, on a observé une diminution des valeurs de l'indice de fluidité des géomembranes de, 6, 10 et 12 % pour, respectivement, des températures de 30, 50 et 80 °C.

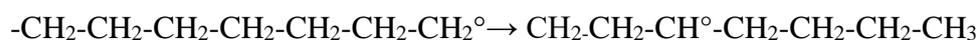
Au bout de 12 mois de vieillissement, la réduction est pratiquement la même à 30 °C, alors qu'elle a atteint les 14% pour les températures plus importantes 50 et 80°C.

La réduction des valeurs de l'indice de fluidité supporte l'hypothèse de l'existence des réactions de réticulation et de la recombinaison des radicaux de chaines. Ces phénomènes sont plus importants à haute température car il y a une formation d'un nombre très importants de radicaux libres suivant la réaction [74] :

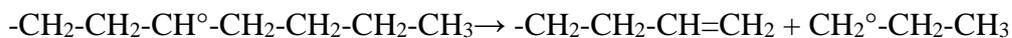
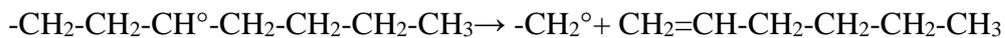


La recombinaison de ces radicaux intervient à augmentation du poids moléculaire des chaines. Parfois un nombre important de chaines plus ramifiées se forme ainsi, la mobilité des chaines diminue.

A faible température de 30°C, une possibilité de la mise en place de réactions de transfert d'hydrogène, intramoléculaire, dans la phase propagation suivant :



Le nouveau radical formé, va ensuite subir des réactions de scissions de chaines, comme le montre les réactions ci-dessous [74].



La prédominance des scissions va diminuer le poids moléculaire et de là faire augmenter l'indice de fluidité comme on l'a constaté pour les faibles températures.

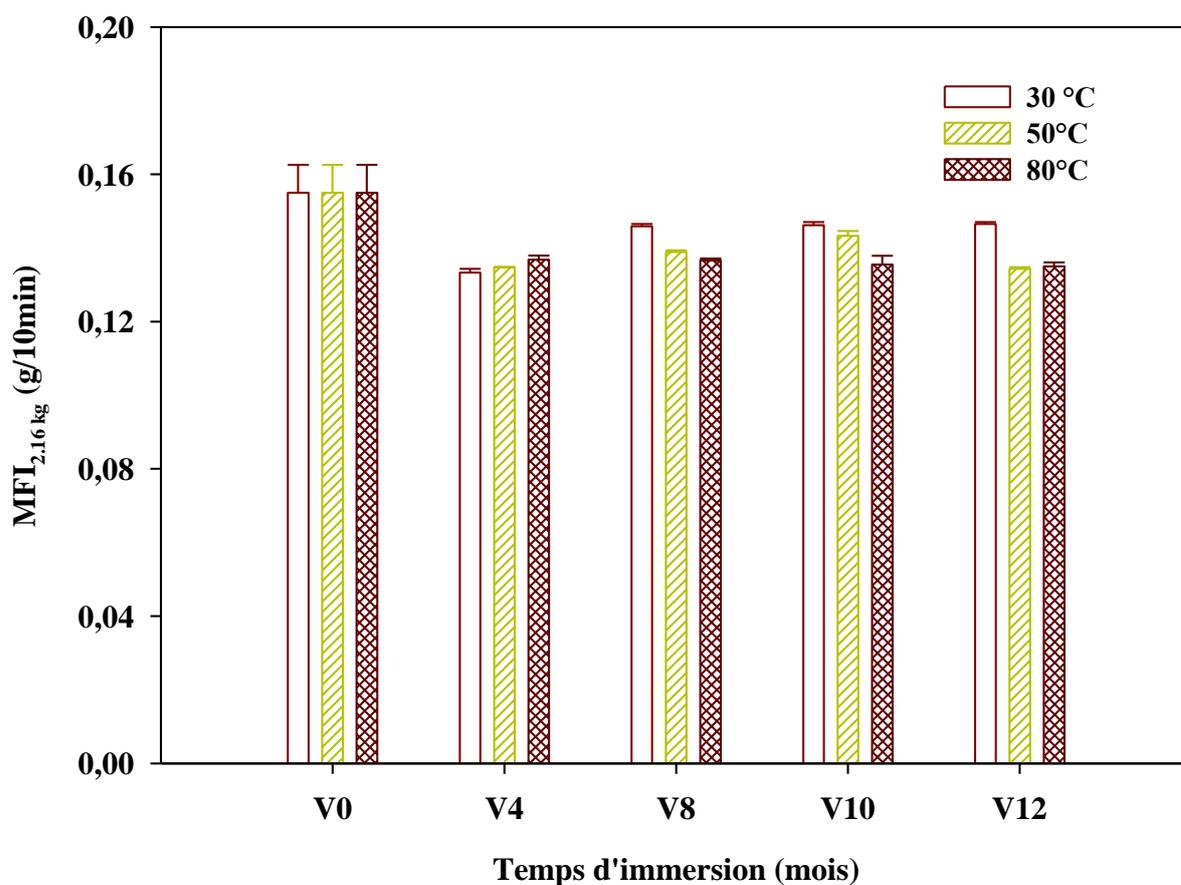


Figure IV.6 : Évolution de l'Indice de fluidité de GME.

## CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans cette étude, un vieillissement accéléré d'une géomembrane industrielle a été réalisé dans un bain hydrolytique contenant de l'eau distillée, à trois températures différentes, à savoir : 30, 50 et 80°C. Les prélèvements effectués à 4 , 8, 10 et 12 mois, ainsi que la géomembrane témoin (avant immersion), ont permis le suivi de l'évolution des propriétés mécaniques en traction, de la dureté Shore D, de l'indice de fluidité ainsi que la variation de la densité de cette géomembrane, soumise aux différentes conditions de vieillissement.

Les résultats obtenus ont montré que :

- La rigidité de la géomembrane a augmenté pour les faibles périodes d'immersion en raison de la variation de la cristallinité du polymère ou de la réticulation des chaînes observée au cours de l'exposition, alors que pour les plus longues périodes, la mise en place du phénomène de plastification par l'eau a diminué la rigidité des géomembranes.

- Les phénomènes mise en place sont de plus en plus accentués à hautes températures.

- Une diminution de la contrainte et de l'allongement à la rupture plus accentué pour la géomembrane immergée à 80 °C.

- Le mécanisme de dégradation des géomembranes s'est mis en place après perte des antioxydants, favorisée à haute température et dans le milieu liquide.

- La diminution irrégulière le long de la période d'exposition des propriétés de rupture, à faible température, implique différentes réactions de dégradation à faible température (30, 50 °C) et à hautes températures, par réticulation ou par scission des chaînes.

- La dureté shore D a montré une augmentation durant la durée de vieillissement, plus accentuée à 80 °C, pour les longues durées d'immersion. Ceci peut impliquer une variation de la dispersion du noir de carbone dans la matrice utilisée ou une modification du taux de cristallinité, ou encore induit par la réticulation des chaînes macromoléculaires.

- Une diminution de l'indice de fluidité dans les premiers mois d'immersion à la température 30°C, 50°C et 80°C supporte l'hypothèse de l'existence des réactions de réticulations et de la recombinaison des radicaux des chaînes. Par contre, pour les longues périodes, les réactions prédominantes change à basse température.

Enfin, on peut dire que la géomembrane étudiée a subi une dégradation une fois la quantité d'antioxydants contenue n'est plus suffisante pour la protéger. Le phénomène de dégradation est accéléré à haute température ce qui va réduire les performances de la géomembrane, d'où sa durée de vie dans un milieu similaire.

Pour confirmer certains résultats et les approfondir, il sera intéressant :

- D'évaluer le taux de gel, pour confirmer la réticulation des chaînes ;
- D'évaluer le taux de cristallinité ;
- D'étudier le changement de la stabilité thermique de ces géomembranes ;
- D'effectuer les analyses FTIR-ATR pour voir les changements structuraux.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] F.L. Lavoie, C.A. VALENTIN, M. KOBELNIK, J.L.D. SILVA, M.D.L. LOPES, HDPE Geomembranes for Environmental Protection: Two Case Studies, *sustainability*, 12 (2020) 8701.
- [2] D.A.L. ROLLIN, L. STÉPHANE, P. PIERSON, *Géomembranes: guide de choix sous l'angle des matériaux*, presses internationales polytechnique ed., Canada, 2002.
- [3] G. DUBART, D. FAYOUX, G. MATHIEU, D. SAVOYE, Application des géomembranes aux ouvrages hydrauliques en béton, *Ingénieries – EAT* 1999, (1999) 61-69.
- [4] R.K. ROWE, F.B. ABDELAAL, R.W.I. BRACHMAN, Antioxidant depletion of HDPE geomembrane with sand protection layer, 20 (2013).
- [5] ROWE. R.K, SANGAM. H.P, Durability of HDPE Geomembranes, *Geotextiles and Geomembranes*, 20 (2002) 77-95.
- [6] G.R. KOERNER, Y.G. HSUAN, R.M. KOERNER, The durability of geosynthetics. In *Geosynthetics in Civil Engineering*, 1st ed., Woodhead Published Limited, Cambridge, uk, 2007.
- [7] R. M. KOERNER, *Designing with Geosynthetics*, 5th Edition ed., Pearson Prentice Hall, New jersey , United States of America 2005.
- [8] F.L. LAVOIE, M. KOBELNIK, C.A. VALENTIN, J.L.D. SILVA, Durability of HDPE Geomembranes an overview, *Quim. Nova*, 43 (2020) 656-667.
- [9] T.E.W. GROUP, *Geomembrane sealing systems for Dams*, CIGB ICOLD ed., Paris, france 2010.
- [10] A. ROLLIN, J.M. RIGO, *Geomembranes Identification and Performance Testing*, Chapman and hall ed., 2005.
- [11] M. STEINBERG, *Geomembranes and the Control of expansive soils in construction*, McGraw-hill ed., 1998.
- [12] S. Lambert, les géomembranes *Ingénieries – EAT*, (1997) 27-40.
- [13] A. M. CHATTERJEE, M.A. SPALDING, *Handbook of industrial polyethylene and technology*, John Wiley & Sons ed., New jersey, USA, 2017.
- [14] W. W. MULLER, *HDPE Geomembranes in Geotechnics* Springer ed., Germany, 2007.
- [15] T.S. INGOLD, *The Geotextiles And Geomembranes Manual*, Elsevier Advanced Technology ed., Oxford, UK, 1994.
- [16] A. KIERSNOWSKA, W. FABIANOWSKI, E. KODA, The influence of the accelerated aging conditions on the properties of polyolefin geogrids used for landfill slope reinforcement, *Polymers* 12 (2020) 1885.
- [17] R. K. ROWE, S. RIMAL, H. SANGAM, Ageing of HDPE geomembrane exposed to air, water and leachate at different temperatures, *Geotextiles and Geomembranes*, 27 (2009) 137-151.
- [18] J. SCHEIRS, *A Guide to Polymeric Geomembranes* A John Wiley and Sons ed., United Kingdom, 2009.
- [19] R.M. PATEL, *Handbook of Industrial Polyethylene and Technology*, Scrivener ed., Texas, USA, 2017.
- [20] A.C. Mark A. Spalding, *Industrial Polyethylene and Technology* Wiley-Scrivener, 2017.
- [21] ZHAO. B, ZHANG. S, SUN. C, GUO. J, Y. Y. X, Xu. T, Aging behaviour and properties evaluation of high-density polyethylene (HDPE) in heating-oxygen environment, in: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Edition IOP, 2018.
- [22] C. VASILE, M. PASCU, *Practical Guide to Polyethylene*, Rapra Technology Limited ed., UK, 2005.
- [23] T.E. NOWLIN, *Business and Technology of the Global Polyethylene Industry: An In-depth Look at the History, Technology, Catalysts, and Modern Commercial Manufacture of Polyethylene and Its Products*, Wiley-Scrivener ed., 2014.

- [24] F.L. LAVOIE, M. KOBELNIK, C.A. VALENTIN, E.F.D.S. TIRELLI, M.D.L. LOPES, J.L.D. SILVA, Laboratory study of the ultraviolet radiation effect on an hdpe geomembrane membranes 11 (2021).
- [25] R.K. ROWE, S. MOHAMAD, Durability of HDPE Geomembrane Seams Immersed in Brine for Three Years, *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 144 (2017).
- [26] F.L. LAVOIE, M. KOBELNIK, C.A. VALENTIN, E.D.S. TIRELLI, M.D.L. LOPES, J.L.D. SILVA, Laboratory Study of the Ultraviolet Radiation Effect on an HDPE Geomembrane., *membranes*, (2021).
- [27] V.P. M., S. Lüft, Polyethylene-based biocomposites and bionanocomposites, in, John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, and Scrivener Publishing LLC, Beverly, Massachusetts., 2016.
- [28] Y. V. KISSIN, Polyethylene. End-Use Properties and their Physical Meaning, Hanser ed., Germany, 2013.
- [29] Hert, (1982).
- [30] S.K. Jebur, Carbon black production analyzing and characterization, in, MISSOURI UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY, 2018.
- [31] P. BARTOLOMEO, Vers une prévision de la durée de vie des polymères géosynthétiques Principes de base, (2003).
- [32] J.-P. GIROUD, Composition et production des Géomembranes, in: Construction et travaux publics/Travaux publics et infrastructures, Université de Lille 2015.
- [33] Guide de l'utilisateur du noir de carbone, in.
- [34] C. D, ZAPPIELO, D. M, W.N.L.D. SANTOS, D.L.F.D. SILVA, L. H. DALL'ANTONIA, F.M.D. OLIVERIA, D. N. CLAUSEN, C.R.T. TARLEY, Solid Phase Extraction to On-Line Preconcentrate Trace Cadmium Using Chemically Modified Nano-Carbon Black with 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane *J. Braz. Chem. Soc.*, 27 (2016) 1715-1726.
- [35] T. Gupta, Carbon, The Black, the Gray and the Transparent Springer International Publishing, 2018.
- [36] K.K.S. R. Alex, T. Kurian and A. K. Chandra, Carbon black master batch from fresh natural rubber latex, (2011).
- [37] R.K.R.a. al, Antioxidant Depletion from a High Density Polyethylene Geomembrane under Simulated Landfill Conditions, *GEOTECHNICAL AND GEOENVIRONMENTAL ENGINEERING*, (2010).
- [38] K.R. Fady B. Abdelaal Effect of high temperatures on antioxidant depletion from different PEHD, *Geotextiles et Géomembranes*, (2014).
- [39] H.F. Mark, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Wiley & Sons.
- [40] H. Koerner, (1998).
- [41] M.K. Fernando Luiz Lavoiea , Clever Aparecido Valentin and Jefferson Lins da Silvab, DURABILITY OF HDPE GEOMEMBRANES AN OVERVIEW (2020).
- [42] R.K. Rowe, Durability of HDPE GMs Elsevier Science Ltd, (2002).
- [43] J.V. J-P. Trotignon, A. DObracinsgy, M. Pipraud, , Précis de matière plastique, (1996) 53-148. .
- [44] C. HEDESIU, D.E. DEMCO, R. KLEPPINGER, A.A. BUDA, B. BLUMICH, K. REMERIE, V.M. LITVINOV, The effect of temperature and annealing on the phase composition, molecular mobility and the thickness of domains in high-density polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*, 48 (2007) 763-777.
- [45] A. Rgazzi, contribution à l'étude du vieillissement couplé thermo-hydro-mécanique de biocomposites PLA/LIN, in, école nationale supérieure de mines de paris 2013.
- [46] J.V. J-P. Trotignon, A. bracinsgy, M. Pipraud, , Précis de matière plastique (1996) 53-148.
- [47] R. Li., *Polymer Degradation and Stability* (2000) 135-145.
- [48] Rongzhi Li 70, . *Polymer Degradation and Stability*, (2000.) 135-145.
- [49] E.E. K. Nagy, P. Staniek, B. Pukanszky, Hydrolytic stability of phenolic antioxidants and its effect on their performance in high-density polyethylene. , (2003. ).
- [50] Benmerad Chadia, Etude de la Durabilité des Matériaux Composites Polyéthylène Haute Densité / Farine de Grignons d'Olive, in: Génie des Procédés, A. MIRA DE BEJAIA, 2013.

- [51] M.J.J. Sabu Thomas, Bejoy Francis, K.T. Varughese., Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Vol 39 (2) (2008) 352-363.
- [52] E.S.R. L.C. Mendes, F.O.C. De Paula A.C. Torres, ,, « Mechanical, thermal and microstructure evaluation of HDPE after weathering in Rio De Janeiro city Polymer Degradation and Stability, (2003) 371 383.
- [53] A. Valadez-Gonzalez, Mineral filler influence on the photo-oxidation mechanism degradation of high density polyethylene. Part ii: natural exposure test Polymer Degradation and Stability (2004) 139 148. .
- [54] U.W. Gedde Molecular structure and morphology of crosslinked polyethylene in an aged hot-water pipe Polym, ( 1990, ) 202 -210
- [55] E.A.L. S.A. Jabarin « Photooxidative effects on properties and structure of high density polyethylene, Applied Polymer Science, (2003) 411 423.
- [56] J.L.S. H.D. Hoekstra, J. Breen, L. Audouin, , UV-exposure of stabilized and non-stabilized HDPE films: physico- Polymer degradation and stability, (1995) P251 262.
- [57] E.A.L. S.A. Jabarin Photooxidative effects on properties and structure of high density polyethylene Applied Polymer Science, ( 2003) P411- 423. .
- [58] R. Dossogne, Polyéthylène haute densité ,, (1996) P1-10.
- [59] P. Bartolomeo, Vers une prévision de durée de vie des polymères géosynthétiques , Bulletin Des Laboratoires des Ponts et Chaussées, (MARS-AVRIL 2003) P47-69.
- [60] M.A. M. Zahirul Islam, Ph.D.,P.Eng., Beth A. Gross, M.ASCE, Ph.D., P.E., and R. Kerry Rowe, F.ASCE, Ph.D.,P.Eng. , Degradation of Exposed LLDPE and HDPE Geomembranes, Geo-Frontiers, (2011).
- [61] P. Bartolomeo, Vers une prévision de durée de vie des polymères géosynthétiques , Bulletin Des Laboratoires des Ponts et Chaussées, (MARS-AVRIL 2003).
- [62] L. Hubert., in, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2001.
- [63] J.V. J-P. Trotignon, A. DObracinsgy, M. Pipraud, , Précis de matière plastique (1996) p 53-148.
- [64] J. Mercier., Thèse doctorat, in, Ecole des Mines de Paris, 2006.
- [65] J. Verdu., Action de l'eau sur les plastiques Techniques de l'ingénieur,, vol.AM3-165, ( 2000.) p.1-8,.
- [66] A.D. Bhabani K. Satapathy, Materials and Design., (2011) 1477-1484, .
- [67] R.K.R.a.F.B. Abdelaal, Antioxidant depletion in HDPE Geomembrane with HALS in low pH heap leach environment. (2016).
- [68] R.N.W. R.E. Lyon, Analytical and Applied Pyrolysis, ((2004)).
- [69] G.G. Bolland J.L, inetics studies in the chemistry of rubbers and related materials II (1946 ) p. 236-243. .
- [70] G.G. Bolland J.L, Kinetics studies in the chemistry of rubbers and related materials II , The kinetics of oxidation of unconjugated olefins TransFaraday Society, 42, , (1946) p. 236-243.
- [71] N.L. Gal O, Markovic V, Stannett VT., Thermogravimetric studies of the thermooxidative stability of irradiated and unirradiated polyethylene part I.effect of antioxidant., (1977).
- [72] E.M. A. Ritter, M. Schmid and S, Affolter, Polymers Test, 2005.
- [73] Catherine Maisonneuve, Patrick Pierson, C. Duquennoi, A. Morin, Accelerated aging tests for geomembranes used in landfills, (2014).
- [74] F.B. Abdelaal, R.K. Rowe, Y.G. Hsuan, R. Awad, Effect of high temperatures on the physical and mechanical properties of HDPE geomembranes in air, Geosynthetics International, 22 (2015).
- [75] D.W.a.A. McCall, E.W. , Molecular motion in polyethylene Polymer Science Part A, III (1963) 1175-1184.
- [76] S. MARAIS, Q.T. NGUYEN, C. DEVALLENCOURT, M. ETAYER, T.U. NGUYEN, P. SCHAEZEL, Permeation of Water through Polar and Nonpolar Polymers and Copolymers: Determination of

- the Concentration-Dependent Diffusion, *Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 38 (1998-2008).
- [77] J. Mercier, Thèse doctorat, in, Ecole des Mines de Paris, 2006.
- [78] S. MARAIS, Q.T. NGUYEN, C. DEVALLENCOURT, M. ETAYER, T.U. NGUYEN, P. SCHAEZEL, Permeation of Water through Polar and Nonpolar Polymers and Copolymers: Determination of the Concentration-Dependent Diffusion, , *Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 38 (1998-2008).
- [79] P. SIGWALT, *Chimie macromoléculaire*, Technip ed., Paris, 1967.
- [80] K.R. F.B. Abdelaal, *Geotextiles and Geomembranes*, 18 (2014).
- [81] S. Rimal, Ageing of HDPE geomembranes used to contain landfill leachate or hydrocarbon spills., in, Canada, 2009.
- [82] F.B.a.K.R. Abdelaal, Effect of high temperatures on antioxidant depletion from different HDPE geomembranes. , *Geotextiles and Geomembranes*, (2014.) 284-301.
- [83] M.Z. Islam, LONG-TERM PERFORMANCE OF HDPE GEOMEMBRANES AS LANDFILL LINERS, in: Department of Civil Engineering Queen's University 2009.
- [84] s. Rimal, AGEING OF HDPE GEOMEMBRANES USED TO CONTAIN LANDFILL LEACHATE OR HYDROCARBON SPILLS, in.
- [85] R.K. Rowe, M.Z. Islam, Y.G. and Hsuan, Effects of thickness on the ageing of HDPE geomembranes., *Geotech. Geoenviron*, (2010) 299-309.
- [86] s. Rimal, AGEING OF HDPE GEOMEMBRANES USED TO CONTAIN LANDFILL LEACHATE OR HYDROCARBON SPILLS, in, Queen's university, Canada, 2009.
- [87] H. P., S. and, R.K. Rowe, Effects of exposure conditions on the depletion of antioxidants from high-density polyethylene (HDPE) geomembranes, *Can. Geotech*, vol. 39 (2002).

## Résumé

Dans cette étude, un vieillissement accéléré d'une géomembrane industrielle a été réalisé dans un bain hydrolytique contenant de l'eau distillée, à trois températures différentes, à savoir : 30, 50 et 80°C. Le suivi de l'évolution des propriétés mécaniques en traction, de la dureté Shore D, de l'indice de fluidité ainsi que la variation de la densité de cette géomembrane, soumise aux différentes conditions de vieillissement, a été effectué.

Les résultats obtenus ont montré la perte des antioxydants de la géomembrane immergée même à faible température. Ce qui a induit la GM à subir une dégradation. Celle-ci est traduite par un changement des propriétés à la rupture, de l'IF, de la dureté ainsi que de la rigidité. Un phénomène de plastification par l'eau a aussi affecté cette dernière. Il s'est avéré que les phénomènes mise en place sont de plus en plus accentués à hautes températures ce qui va réduire les performances de la géomembrane, d'où sa durée de vie dans un milieu similaire.

## Abstract

In this study, an accelerated aging of an industrial geomembrane was carried out in a hydrolytic bath containing distilled water, at three different temperatures, namely: 30, 50 and 80°C. The monitoring of the evolution of tensile mechanical properties, Shore D hardness, melt index as well as the geomembrane density, was carried out.

Results obtained showed loss of antioxidants after geomembrane immersion, even at low temperature. Thus induced the GM to undergo degradation. This is reflected by a change in the break properties, melt index, Shore D hardness and geomembrane stiffness. In addition to that, a plasticization phenomenon by water also affected the latter. Phenomenon has taken place are more and more accentuated at high temperatures. This will reduce geomembrane performances when subjected to similar environment, thus reduces their durability.

## ملخص

في هذه الدراسة ، تم إجراء تقادم سريع لأغشية التبتين الصناعية في حمام مائي يحتوي على ماء مقطر ، عند ثلاث درجات حرارة مختلفة ، وهي: 30 و 50 و 80 درجة مئوية. تم إجراء مراقبة لتطور الخواص الميكانيكية في التوتر ، وصلابة Shore D ، ومؤشر الذوبان وكذلك تغير كثافة هذه الأغشية الأرضية ، والتي تخضع لظروف التقادم المختلفة. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها فقدان مضادات الأكسدة من الغشاء الأرضي المغمور حتى في درجات الحرارة المنخفضة. مما تسبب في تدهور الآلية المعدلة وراثيًا. ينعكس هذا من خلال تغيير في الخصائص عند الكسر ، في FI ، في الصلابة والصلابة. كما أثرت ظاهرة التلدين بالمياه على الأخير. اتضح أن الظاهرة التي تم وضعها تتزايد أكثر فأكثر في درجات الحرارة المرتفعة ، مما سيقلل من أداء الأغشية الأرضية ، ومن ثم عمرها الافتراضي في بيئة مماثلة.