

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Université de Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi – Bordj Bou Arreridj

Faculté des sciences et de la Technologie

Département de Génie de l'environnement.

Mémoire

Présenté pour obtenir

LE DIPLOME DE MASTER PROFESSIONNEL

FILIÈRE : Génie des procédés

Spécialité : Gestion des changements environnementaux en Méditerranée.

Par : **BARA AMEL** et **BOUTAHAR HADIL**

Intitulé

ÉTUDE DE L'EFFET DU TRAITEMENT THERMIQUE SUR LES PROPRIÉTÉS : MECANIQUE, PHYSIQUE ET SPECTROSCOPIQUE DU POLYÉTHYLÈNE BASSE DENSITÉ (PEBD).

Soutenu le : 24/06/2024

Devant le Jury composé de :

Nom et Prénom	Grade	Qualité	Établissement
Mr. Abdelahk HELLATI	Professeur	Président	Univ- BBA
Mme. Samia BOUFASSA	M.C.A	Examineur	Univ- BBA
Mr. Derradji DADACHE	M.C.A	Encadrant	Univ- BBA
Mr. Farid ROUABAH	Professeur	Co-encadrant	Univ-Sétif 1

Année Universitaire 2023 / 2024

REMERCIEMENTS

Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce Modeste travail.

Nos vifs remerciements vont également à notre directeur de mémoire, MR DADACHE, pour son encadrement, sa patience et sa confiance tout au long de ce travail de recherche.

Ses précieux conseils, son expertise et son soutien inébranlable ont été d'une aide inestimable et ont grandement contribué à l'aboutissement de ce projet.

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à tous les professeurs qui nous ont enseigné et qui par leurs compétences nous ont soutenu dans la poursuite de nos études.

Merci également aux membres du jury de notre soutenance de mémoire pour avoir accepté de faire partie du jury. Leurs remarques et suggestions ont été précieuses et permis d'en améliorer la qualité.

Enfin, nous tenons à remercier toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce mémoire. Que ce soit à travers des discussions enrichissantes, des conseils ou simplement par leur présence, leur contribution a été précieuse. Ce mémoire est le fruit d'un travail collectif autant que personnel.

DÉDICACE

« الحمد لله الذي هدانا و ما كنا لنهتدي لولا أن هدانا الله »

Tout d'abord, Je tiens à remercier DIEU De m'avoir donné la force et le courage de mener À bien ce modeste travail.

Je tiens à dédier cet humble travail à :

A Ma très chère mère SAIDA

Tous les mots du monde ne sauraient exprimer l'immense amour que je te porte, ni la profonde gratitude que je te témoigne pour tous les efforts et les sacrifices que tu n'as jamais cessé de consentir pour mon instruction et mon bien-être.

A mon cher père LAMRI

Qui m'a toujours soutenue moralement, ma encouragé et ma poussé à poursuivre mes études que Dieu le garde en bonne santé.

A mes chères sœurs : AMIRA et ASMA

A mes deux princes frères ABDESLAM et AMINE qui sont toujours là pour moi que Dieu vous garde pour moi.

A Tous mes amis d'enfance et du long parcours scolaire et universitaire :

Spécialement Aïcha, MAIMOUNA pour leurs aides et supports dans les moments difficiles.

A Ma chère binôme : AMEL BARA

A Toute ma famille

Tous ceux qui m'aiment et que j'aime HADIL

DÉDICACE

*Grâce à Dieu tout puissant qui m'a donné le courage, la volonté
et la force pour réaliser ce mémoire.*

Je dédie ce travail à :

MON CHÈR PÈRE MUSTAPHA

*Tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager,
ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consent pour mon
éducation et ma formation.*

MA CHÈRE MÈRE SORAYA

*Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour
éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez
consenti pour mon instruction et mon bien être.*

***MON TRÈS CHÈR FRÈRE AYMEN, ET MES SŒURS : AYA,
ALAA, ANFEL***

*Puisse Dieu vous donne santé, bonheur, courage, et surtout
réussite.*

MA CHÈRE BINÔME HADIL BOUTAHAR

*Pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au
long de ce projet.*

TOUTE MA FAMILLE BARA ET LA FAMILLE BAHFIR

*A tous ceux que ma plume n'a pas mentionnés et que mon cœur
n'a pas oubliés, à tous. AMEL*

RÉSUMÉ

Dans ce travail on a étudié les effets du traitement thermique :

Trempe 1 : refroidissement à partir de l'état fondu, et trempe 2 : refroidissement à partir de l'état viscoélastique, sur les propriétés mécaniques, physiques, et spectroscopiques du polyéthylène basse densité (PEBD).

Les résultats obtenus ont montré que les matériaux trempés à la température de trempe correspondent au mode de relaxation α du PEBD est qui se situe dans la gamme 30-40°C sont systématiquement plus rigides dans le cas de la première trempe. c.à.d. une trempe à partir de l'état fondu et qui simule le processus de refroidissement durant le moulage par injection.

Pour le même matériau un comportement tout à fait le contraire a été trouvé dans le cas d'une trempe à partir de l'état viscoélastique (trempe à partir de 90°C) qui simule le processus de refroidissement par extrusion. Cela est essentiellement lié aux différentes contraintes d'origine structurale liés au processus de refroidissement a la température correspond au mode de relaxation α du PEBD.

Mots clés : trempe, contraintes résiduelles, propriétés mécaniques et physique, polyéthylène base densité.

الملخص العام

في هذا العمل، درسنا تأثيرات المعالجة الحرارية: التبريد السريع 1: التبريد من الحالة المنصهرة، والتبريد السريع 2: التبريد من الحالة اللزجة، على الخصائص الميكانيكية والفيزيائية والطيفية للبولي إيثيلين عالي الكثافة (PEBD). أظهرت (PEBD) التبريد من الحالة اللزجة، على الخصائص الميكانيكية والفيزيائية والطيفية للبولي إيثيلين عالي الكثافة ، والتي تتراوح بين PEBD للـ α النتائج المحصلة أن المواد المبردة عند درجة حرارة المعالجة المقابلة لنمط الاسترخاء 30-40 درجة مئوية، تكون أكثر صلابة بشكل منتظم في حالة التبريد السريع الأول. أي تبريد من الحالة المنصهرة والذي يحاكي عملية التبريد أثناء عملية القولبة بالحقن. بالنسبة لنفس المادة، وجدنا سلوكًا تمامًا معاكسًا في حالة التبريد من الحالة اللزجة (تبريد من 90 درجة مئوية) والتي تحاكي عملية التبريد بالشدة. هذا مرتبط في الأساس بالتوترات الهيكلية المختلفة لـ PEBD. المرتبطة بعملية التبريد عند درجة الحرارة المقابلة لنمط الاسترخاء.

ABSTRACT

"In this work, the effects of heat treatment were studied: Quenching 1: cooling from the molten state, and quenching 2: cooling from the viscoelastic state, on the mechanical, physical, and spectroscopic properties of high-density polyethylene (HDPE). The results

obtained showed that materials quenched at the quenching temperature corresponding to the α relaxation mode of HDPE, which ranges from 30-40°C, are systematically stiffer in the case of the first quenching, i.e., quenching from the molten state simulating the cooling process during injection molding. For the same material, a completely opposite behavior was found in the case of quenching from the viscoelastic state (quenching from 90°C), which simulates the cooling process by extrusion. This is essentially related to the different structural stresses associated with the cooling process at the temperature corresponding to the α relaxation mode of HDPE."

Sommaire	Pages
INTRODUCTION GENERALE	1
I. Généralités sur les polymères	5
I.1. Notions sur les polymères :	5
I.2. Définition.....	5
I.3. Les procédés de fabrication d'un polymère :.....	7
I.3.1. La polymérisation :.....	7
I.3.2. Polycondensation :	7
I.3.3. Polyaddition :	7
I.4. Composition élémentaire :.....	7
I.5. Classification des polymères :	8
I.5.1. Selon leur nature chimique :.....	8
I.5.1.1. Polymères minéraux :.....	8
I.5.1.2. Polymères organiques :	8
I.5.1.3. Polymères mixtes :	8
I.5.2. Selon l'origine :.....	8
I.5.2.1. Polymères naturels :	8
I.5.2.2. Polymères artificiels :.....	9
I.5.2.3. Polymères synthétiques :.....	9
I.5.3. Selon l'architecture :	9
I.5.3.1. Les polymères d'architecture linéaire :	9
I.5.3.2. Les architectures ramifiées :	9
I.5.3.3. Les polymères réticulés :.....	9
I.5.3.4. Polymères amorphes et polymères cristallisés :.....	10
I.5.4. Selon leur comportement thermique :	10
I.5.4.1. Polymère thermoplastique :.....	10
I.5.4.2. Polymère thermodurcissable :.....	11
I.5.4.3. Les élastomères :.....	11
▫ Les élastomères thermodurcissables :.....	12
▫ Les élastomères thermoplastiques (TPE) :.....	12
I.5.5. Selon le mode de synthèse (les nombres de motifs) :	12
I.5.5.1. Homopolymère :.....	13
I.5.5.2. Copolymère :.....	13
I.6. Utilisation de quelques types des polymères :.....	13
I.7. Propriétés des polymères	14
I.7.1. Les propriétés mécaniques :	14
I.7.2. Les propriétés physiques :.....	15
I.7.3. Les propriétés chimiques :.....	15
I.7.4. Propriétés thermiques :.....	16

II. Le polyéthylène basse densité	18
II.1. Le polyéthylène :	18
II.1.1. Définition :	18
II.1.2. Structure	18
II.1.3. Les différents types du polyéthylène.....	18
II.2. Polyéthylène basse densité	19
II.2.1. Définition	19
II.2.2. Structure	19
II.2.3. Production du PEBD	20
II.2.3.1. Polymérisation :	20
II.2.3.2. Extrusions et façonnage :	20
II.2.4. Classification	20
II.2.4.1. Polyéthylène haute densité (PEHD) :	20
II.2.4.2. Polyéthylène basse densité linéaire(PEBDL) :	21
II.2.4.3. Polyéthylène basse densité- haute pression :	21
II.2.5. Propriétés du polyéthylène basse densité (PEBD)	21
II.2.5.1. Propriétés physico-chimiques	21
II.2.5.2. Propriétés thermiques.....	21
II.2.5.3. Propriétés chimiques	22
II.2.5.4. Propriétés électriques	22
II.2.5.5. Propriétés mécaniques.....	23
II.2.6. Inconvénients et avantages du polyéthylène basse densité (PEBD) :	23
III. Les contraintes résiduelles et les relaxations moléculaires dans les polymères semi-cristallins.....	25
III.1. Contraintes résiduelles.....	25
III.1.1. Introduction	25
III.1.2. Définition des contraintes résiduelles	25
III.1.3. Classification des contraintes résiduelles.....	26
III.1.3.1. Selon l'échelle :.....	26
a) Type I : Contraintes résiduelles macroscopiques :	26
b) Type II : Contraintes résiduelles méso-scopiques :	26
c) Type III : Contraintes résiduelles microscopiques (micro-contraintes) :	26
26	
III.1.3.2. Selon la cause :.....	27
□ Contraintes résiduelles thermiques	27
III.1.4. Mécanisme de formation de ces contraintes :	28
III.1.5. Inconvénients et avantages des contraintes résiduelles :.....	30
III.1.6. Traitements thermiques des polymères :	30
III.1.6.1. La trempe "Quenching" :	30
III.1.6.2. Le recuit "Annealing" :	31
III.1.7. Effet de la vitesse de refroidissement.....	31
III.1.8. Procédés des traitements thermiques :	31
III.2. Phénomènes de relaxation dans les polymères semi -cristallins	32
III.2.1. Transitions secondaires dans les polymères semi cristallins.....	32
III.2.1.1. La relaxation δ	32
III.2.1.2. La relaxation γ (à $T < T_g$).....	32

III.2.1.3. La relaxation β ($T < T_\beta$)	33
III.2.1.4. La relaxation α :.....	33
III.2.2. Relaxation dans le PE.....	34
III.2.3. Effet du traitement thermique sur les relaxations des polymères semi cristallins.....	35
IV. Méthodologie expérimentale - Résultat et discussion.....	38
IV.1. Organigramme de la méthodologie expérimentale	38
IV.1.1. Introduction	39
IV.1.2. Présentation de matériau d'étude :	39
IV.1.3. Elaboration des échantillons :	39
IV.1.3.1. Moulage par compression des échantillons :.....	39
IV.1.4. Traitement thermique :	40
IV.1.4.1. Recuit	40
IV.1.4.2. Trempe	40
IV.1.5. Techniques expérimentales :	41
IV.1.5.1. Etude spectroscopiques :.....	41
IV.1.5.1.2. Spectroscopie ultraviolet-visible (UV).....	41
IV.1.6. Etude physique :	42
IV.1.6.1. Mesure de la densité par la méthode d'immersion « Méthode A ».....	42
IV.1.7. Etude de comportement mécaniques :	42
IV.1.7.1. Essai de traction :	42
IV.1.7.2. Essai de choc :	43
IV.2. Résultat et Discussion.....	45
IV.2.1. Effet de la première trempe	46
IV.2.1.1. Contrainte à la rupture	46
IV.2.1.2. Module d'élasticité	47
IV.2.1.3. Allongement à la rupture	48
IV.2.1.4. Densité	48
IV.2.1.5. Spectroscopie infrarouge	49
IV.2.1.6. Spectroscopie UV-VIS	51
IV.2.2. Effet de la deuxième trempe.....	51
IV.2.2.1. Contrainte à la rupture	52
IV.2.2.2. Module d'élasticité	52
IV.2.2.3. Densité	53
IV.2.2.4. Allongement à la rupture	54
IV.2.2.5. Spectroscopie infrarouge	55
IV.2.2.6. Spectroscopie UV-VIS	55
IV.2.3. Test de choc.....	56
CONCLUSION GENERALE	58

Liste des abréviations

PEBD : Polyéthylène basse densité.

PEHD : Polyéthylène haute densité.

PEBDL : Polyéthylène basse densité linéaire.

PE : Polyéthylène.

PS : Polystyrène.

FTIR : Spectroscopie Infra Rouge à transformée de Fourier.

IR : Spectroscopie infrarouge.

UV : Ultra/Violet.

V : Visible.

E : Module d'Young (MPa).

TG : Transition vitreuse.

TF : Température de fusion.

Listes des tableaux	Pages
TABLEAU I. 1 : PRINCIPAUX ELEMENTS CHIMIQUES DES POLYMERES SYNTHETIQUES. [7].....	7
TABLEAU I .2 : UTILISATION DIFFERENTS TYPES DES POLYMERES. [21]	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
TABLEAU II. 3 : LES VALEURS DE CES PROPRIETES ELECTRIQUES POUR LE POLYETHYLENE BASSE DENSITE. ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.	
TABLEAU III. 4: ORIGINE ET NIVEAU DES CONTRAINTES INTERNES DANS LES POLYMERES.	22

Listes des figures	Pages
FIGURE I.1 : LA REPRESENTATION SCHEMATIQUE D'UN POLYMERE. [4].	5
FIGURE I.2 : MODELE SCHEMATIQUE DE LA SYNTHESE D'UN POLYMERE. [5]	6
FIGURE I.3 : ENSEMBLE DE MACROMOLECULAIRES FORMANT UN POLYMERES. [8]	6
FIGURE I.4 : POLYMERES LINEAIRES. [15]	9
FIGURE I.5 : HOMOPOLYMERE RAMIFIE (A) ET COPOLYMERE RAMIFIE (B). [15]	9
FIGURE I.6 : POLYMERE RETICULE AVEC PONTS DI SULFURE RELIANT DEUX CHAINES. [15]	10
FIGURE I.7 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE D'UN POLYMERE SEMI- CRISTALLISE. [16]	10
FIGURE I.8 : (A) ALEATOIRE (B) ALTERNE (C) SEQUENCE PAR BLOC (D) GREFFE. [20]	13
FIGURE I.9 : COMPORTEMENTS MECANIQUES DES POLYMERES. [23].....	15
FIGURE II.10 : POLYMERISATION DU POLYETHYLENE. [27].....	18
FIGURE II.11 : REPRESENTATION SEMI-DEVELOPPEE DE LA MOLECULAIRE DU POLYETHYLENE. [28].....	18
FIGURE II.12 : DIFFERENTS TYPE DE POLYETHYLENE(PE). [29]	19
FIGURE II.13 : STRUCTURE PEBD.	19
FIGURE III. 14 : CONTRACTION LORS DU REFROIDISSEMENT. [50]	28
FIGURE III. 15 : DEVELOPPEMENT DES CONTRAINTES RESIDUELLES THERMIQUES DANS UNE TREMPE.....	29
FIGURE III.16 : CYCLE DE TRAITEMENT THERMIQUE. [56].....	32
FIGURE IV.17 : LES DIFFERENTES RELAXATION DANS UN POLYMERE SEMI-CRISTALLIN. [60]	33
FIGURE IV.18 : COURBE DE RELAXATION DU PEBD (PAR RADIO THERMOLUMINESCENCE). [61]	35
FIGURE IV.19 : METHODOLOGIE EXPERIMENTALE.	38
FIGURE IV. 20 : SCHEMA DE LA TREMPE LIBRE	40
FIGURE IV.21 : DIFFERENTES MORPHOLOGIES DU PEBD.....	45

FIGURE IV.22 : VARIATION DE LA CONTRAINTE A LA RUPTURE TREMPEE A PARTIR DE L'ETAT FONDU DE PEBD EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE TREMPE.	47
FIGURE IV.23 : VARIATION DE MODULE D'ELASTICITE DE PEBD TREMPE A PARTIR DE L'ETAT FONDU EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE LA PREMIERE TREMPE.	47
FIGURE IV.24 : VARIATION DE L'ALLONGEMENT A LA RUPTURE DE PEBD EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE LA PREMIERE TREMPE.	48
FIGURE IV.25 : VARIATION DE LA DENSITE DU PEBD TREMPE A PARTIR DE L'ETAT FONDU EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE TREMPE.	49
FIGURE IV.26.A : SPECTRE IR DU PEBD TREMPE A PARTIR DE L'ETAT FONDU EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE TREMPE.	49
FIGURE IV.27.B : SPECTRE IR DU PEBD TREMPE A PARTIR DE L'ETAT FONDU EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE TREMPE.	50
FIGURE IV.28 : SPECTRE UV-VIS DU PEBD TREMPE A PARTIR DE L'ETAT FONDU EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.	51
FIGURE IV.29 : VARIATION DE LA CONTRAINTE A LA RUPTURE TREMPEE A PARTIR DE L'ETAT VISCOELASTIQUE (T=90°C) DU PEBD EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE TREMPE.	52
FIGURE IV.30 : VARIATION DU MODULE D'ELASTICITE A PARTIR DE L'ETAT VISCOELASTIQUE (T=90°C) DU PEBD EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE TREMPE.	52
FIGURE IV. 31 : VARIATION DE LA DENSITE A PARTIR DE L'ETAT VISCOELASTIQUE (T=90°C) DU PEBD EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE TREMPE.	53
FIGURE IV. 32 : VARIATION DE L'ALLONGEMENT A LA RUPTURE DU PEBD TREMPEE A PARTIR DE L'ETAT VISCOELASTIQUE (T=90°C) DU PEBD EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE TREMPE.	54
FIGURE IV. 33.A : SPECTRE IR DU PEBD TREMPE A PARTIR DE L'ETAT VISCOELASTIQUE (T=90°C) EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE TREMPE.	55

FIGURE IV. 34.B : SPECTRE IR DU PEBD TREMPE A PARTIR DE L'ETAT VISCOELASTIQUE (T=90°C) EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE TREMPE.	55
FIGURE IV.35 : SPECTRE UV-VIS DU PEBD TREMPE A PARTIR DE L'ETAT VISCOELASTIQUE (T=90°) EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE TREMPE.	56

Introduction général

Introduction générale

De nos jours, les matières plastiques imprègnent tous les aspects de la vie quotidienne, dans divers domaines d'application. Elles ont supplanté d'autres matériaux tels que le métal, le carton, le bois, le verre, la céramique, et bien d'autres. Leur utilisation s'est généralisée grâce à leurs multiples applications, que ce soit dans la construction, l'automobile, l'aéronautique, et bien d'autres secteurs. Bien que l'utilisation des matières plastiques dans la vie quotidienne et domestique soit relativement récente, elles gagnent en importance de jour en jour.

Les propriétés des matières plastiques diffèrent considérablement de celles des matériaux structuraux traditionnels. Toutefois, l'augmentation progressive du prix de certaines matières premières, devenues plus rares, souligne la nécessité de la prévention.

Le polyéthylène est l'un des polymères les plus utilisés sur le marché. En 2019, sa production mondiale s'élevait à 114,43 millions de tonnes par an, avec en tête les États-Unis, le Canada et la Chine.

Il existe différents types de polyéthylène classés en fonction de leur densité, qui dépend du nombre et de la longueur des ramifications présentes dans le matériau. On distingue principalement deux familles :

- Les polyéthylènes basse densité (PEBD), principalement utilisés pour l'emballage alimentaire et industriel, la câblerie, les géo-membranes, les films et les tuyaux.
- Les polyéthylènes haute densité (PEHD), utilisés pour la fabrication de bacs en plastique, d'emballages pour produits détergents, de bidons d'huile moteur, de bouteilles de lait, de shampoing, ainsi que de bouchons de boissons gazeuses.

L'objectif de ce travail est donc d'étudier l'effet du traitement thermique (recuit et trempe) sur les propriétés mécaniques, physiques, thermiques d'un polyéthylènes basse densité (PEBD).

Pour mener à bien cette étude, ce mémoire sera subdivisé en quatre chapitres.

Le premier chapitre est consacré aux généralités sur les polymères.

Dans le deuxième chapitre, sera focalisé sur le polyéthylène et polyéthylène basse densité (PEBD).

Le troisième chapitre est tout d'abord consacré à une étude bibliographique abordant en préambule la notion, le classement et le mécanisme de formation des contraintes résiduelles ainsi que leurs avantages, inconvénients et leurs traitements thermiques. Dans une deuxième partie nous avons décrit les phénomènes de relaxation dans les polymères semi-cristallins en particulier la relaxation dans le polyéthylène (PE).

Le quatrième chapitre sera consacré à la description de matériau étudié et aux techniques expérimentales utilisées pour les caractériser : FTIR, UV-visible, choc, traction, densité.

En fin, nous terminons ce travail par les résultats. Les conclusions et les perspectives issues de ce travail sont finalement développées.

Partie théorique

Chapitre I

Généralités sur les polymères

I. Généralités sur les polymères

I.1. Notions sur les polymères :

Ce n'est que dans les années 1920 que la notion de macromolécule a commencé à être largement acceptée par la communauté scientifique. [1]

Herman Staudinger, professeur de chimie à l'Ecole polytechnique fédérale de Zurich entre 1912 et 1926, ensuite professeur à Fribourg-En-Brigau et notamment Prix Nobel de chimie en 1953, en a été l'un des principaux artisans.

Il a démontré que les matières polymères comme la cellulose, la soie et le caoutchouc étaient formées de longues chaînes moléculaires, qualifiées de macromolécules. Cette idée a ouvert la voie à une recherche plus systématique, tant chimique que physique, sur la synthèse, la structure et le comportement des polymères solides. [2]

I.2. Définition

Le terme polymère vient du grec "polus" plusieurs et "meros" parties, Le terme polymère désigne généralement tout matériau formé par la répétition d'un grand nombre de petites molécules de faible masse moléculaire appelées monomères. Ces monomères sont liés entre eux par des liaisons primaires (liaisons covalentes). [3]

La structure de polymère dans la figure suivante :

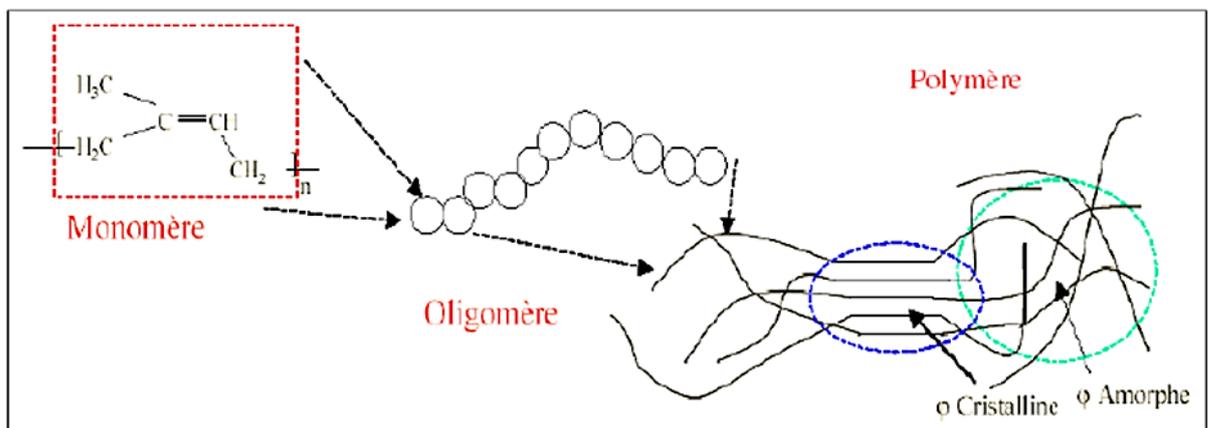


Figure I.1 : La représentation schématique d'un polymère. [4]

Les longues chaînes de polymères peuvent présenter des domaines Cristallins et/ou amorphes selon les cas.

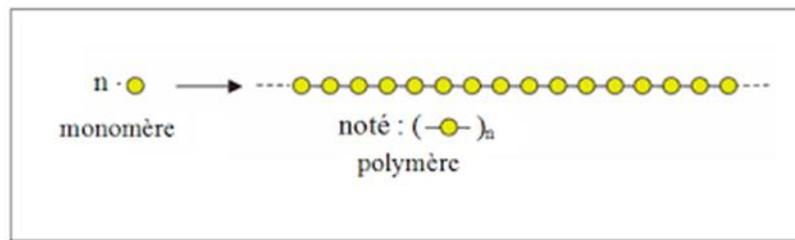


Figure I.2 : Modèle schématique de la synthèse d'un polymère. [5]

Le paramètre n désigne le « degré de polymérisation » ou « l'indice de polymérisation ». Lorsque sa valeur dépasse 100 ($n > 100$), nous faisons référence à des macromolécules. Typiquement, les macromolécules synthétiques se manifestent sous une forme similaire, se présentant comme des fils longs et souples. [6]

-Le monomère

Un monomère est un composé constitué de molécules simples pouvant réagir avec d'autres monomères par la polymérisation pour donner un polymère. Contrairement au polymère, un monomère a une faible masse moléculaire. [6]

-Le terme macromolécule

Les propriétés des polymères sont conditionnées par les types de monomères utilisés, leurs poids moléculaires ainsi que les liaisons chimiques présentes au sein des macromolécules. Le mot macromolécule est souvent employé en remplacement du terme "polymère". [7]

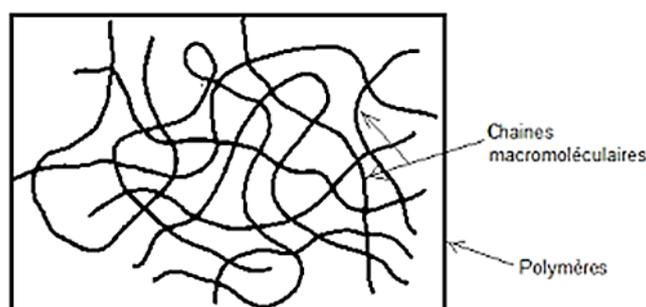


Figure I.3 : Ensemble de macromoléculaires formant un polymères. [8]

I.3. Les procédés de fabrication d'un polymère :

Les monomères sont les molécules de base qui sont assemblées pour former les polymères.

Il existe trois principales façons de passer du monomère au polymère :

I.3.1. La polymérisation :

Cette opération consiste en la conversion de molécules de base identiques en polymères, un processus caractérisé par sa rapidité et son absence de résidus. Elle se déroule sous pression et température, pouvant être initiée par un mécanisme d'amorçage radical ou ionique, par exposition au rayonnement, ou encore par l'utilisation judicieuse de catalyseurs. Parfois, ces différents facteurs peuvent agir de manière combinée. Le résultat final est la formation d'un polymère se présentant sous la forme d'une macromolécule à chaîne linéaire, où le motif structural de la molécule de base est répété de manière récurrente des milliers de fois. En cas d'utilisation de monomères différents, le produit obtenu serait un copolymère, présentant une structure polymérique où plusieurs types d'unités monomériques coexistent dans la chaîne. [9]

I.3.2. Polycondensation :

Dans ce cas, le processus démarre par une réaction qui ne nécessite pas d'amorçage et implique des molécules de base différentes. Cette réaction est généralement plus lente que celle précédemment décrite et conduit à la formation d'un résidu, typiquement de l'eau. Le produit final est un polycondensat qui adopte une structure en réseau linéaire ou tridimensionnel, où le motif structural de la molécule est répété seulement quelques centaines de fois. Par conséquent, le produit obtenu est une macromolécule de taille réduite par rapport à celle obtenue par polymérisation.

I.3.3. Polyaddition :

Dans cette situation, nous avons affaire à une réaction initiée avec amorçage et qui ne produit pas de résidu. Elle implique l'addition progressive de molécules monomères sur une molécule initiatrice. [10]

I.4. Composition élémentaire :

Tableau I. 1 : Principaux éléments chimiques des polymères synthétiques. [7]

Elément	Masse atomique	Symbole	Valence	Rayon de van der waals A
Hydrogène	1	H	1	1.2
Carbone	12	C	2,3 ou 4	1.7
Azote	14	N	3 ou 5	1.55
Oxygène	16	O	2	1.5
Fluor	19	F	1	1.47
Silicium	28	Si	4	2.1
Phosphore	31	P	3 ou 5	1.8
Soufre	32	S	2, 4 ou 6	1.8
Chlore	35.5	Cl	1, 3, 5 ou 7	1.75

I.5. Classification des polymères :

Les polymères représentent une classe de matériaux de plus en plus importante. Il existe différents types des polymères que peuvent être classés selon divers critères :

I.5.1. Selon leur nature chimique :

On distingue :

I.5.1.1. Polymères minéraux :

Diamant, graphite, phosphore, soufre, etc. [11]

I.5.1.2. Polymères organiques :

Les poly-diène, les polyacryliques, les polyamides, les polyvinyles. Polymères mixtes Doués de propriétés intéressantes dont une bonne résistance thermique (~300°C - 350°C) comme les silicones. [12]

I.5.1.3. Polymères mixtes :

Doués de propriétés intéressantes dont une bonne résistance thermique (~300°C - 350°C) comme les silicones. [13]

I.5.2. Selon l'origine :

On peut classer les polymères en trois groupes :

I.5.2.1. Polymères naturels :

Cellulose, caoutchouc naturel, etc.

I.5.2.2. Polymères artificiels :

Nitrate et acétate de cellulose, ébonite.

I.5.2.3. Polymères synthétiques :

Totalement issus du génie de l'Homme. [14]

I.5.3. Selon l'architecture :

L'organisation des polymères peut être catégorisée en diverses familles fondamentales : les polymères linéaires, ramifiés et réticulés. [15]

I.5.3.1. Les polymères d'architecture linéaire :

Sont principalement obtenus par des procédés de polymérisation en chaîne ou par étapes.

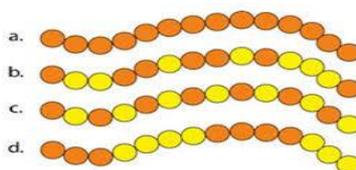


Figure I.4 : Polymères linéaires. [15]

I.5.3.2. Les architectures ramifiées :

Se caractérisent par la greffe de chaînes homo-polymériques ou Co-polymériques sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation. Au-delà de la température de transition vitreuse, ces matériaux présentent un comportement visqueux plus prononcé que les polymères linéaires.

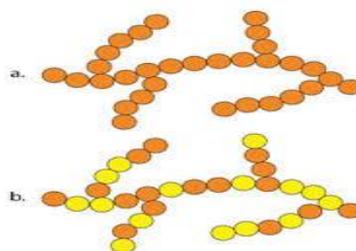


Figure I.5 : Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b). [15]

I.5.3.3. Les polymères réticulés :

Impliquent la formation de liaisons chimiques diverses (par exemple, polymérisation par condensation ou par addition), aboutissant à la création d'un réseau tridimensionnel.

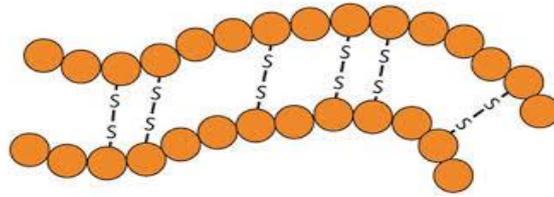


Figure I.6 : Polymère réticulé avec ponts de sulfure reliant deux chaînes. [15]

I.5.3.4. Polymères amorphes et polymères cristallisés :

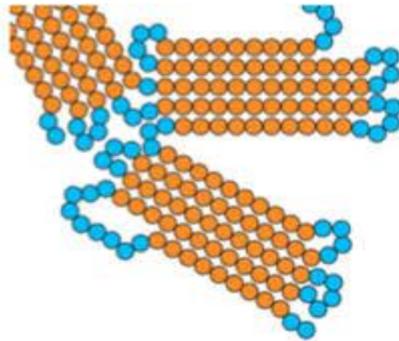


Figure I.7 : Représentation schématique d'un polymère semi-cristallisé. [16]

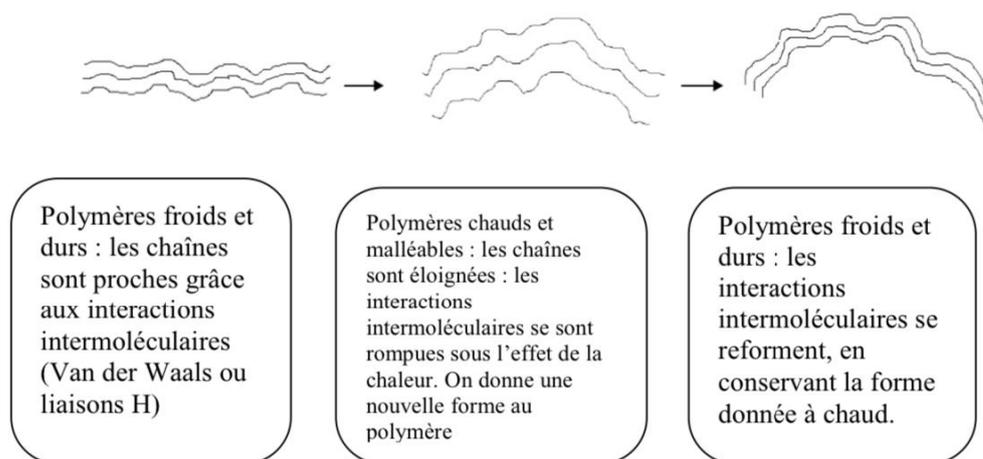
I.5.4. Selon leur comportement thermique :

Les propriétés des polymères permettent des usages très variés. On distingue :

- ❖ Les polymères thermoplastiques.
- ❖ Les polymères thermodurcissables.
- ❖ Les élastomères : -Élastomères thermodurcissables
-Les élastomères thermoplastiques (TPE).

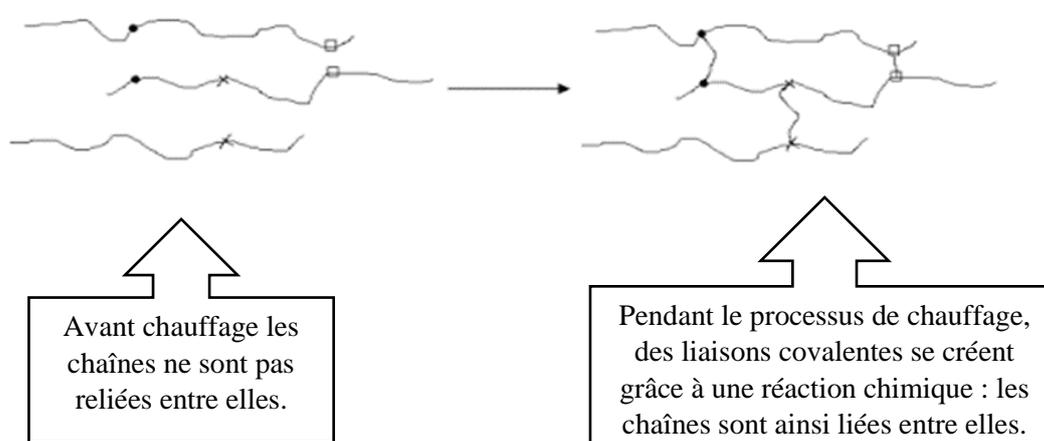
I.5.4.1. Polymère thermoplastique :

Lorsqu'exposés à la chaleur, les polymères thermoplastiques subissent un ramollissement, ce qui les rend malléables et susceptibles d'être façonnés. En refroidissant, ils retrouvent leur rigidité tout en conservant la forme qui leur a été donnée lorsqu'ils étaient chauds. [17] Parmi les exemples de polymères thermoplastiques, on retrouve le polyéthylène (PE), le polystyrène (PS), et les polyamides. Il est à noter que les polymères thermoplastiques peuvent être de structure linéaire ou ramifiée. [8]



I.5.4.2. Polymère thermodurcissable :

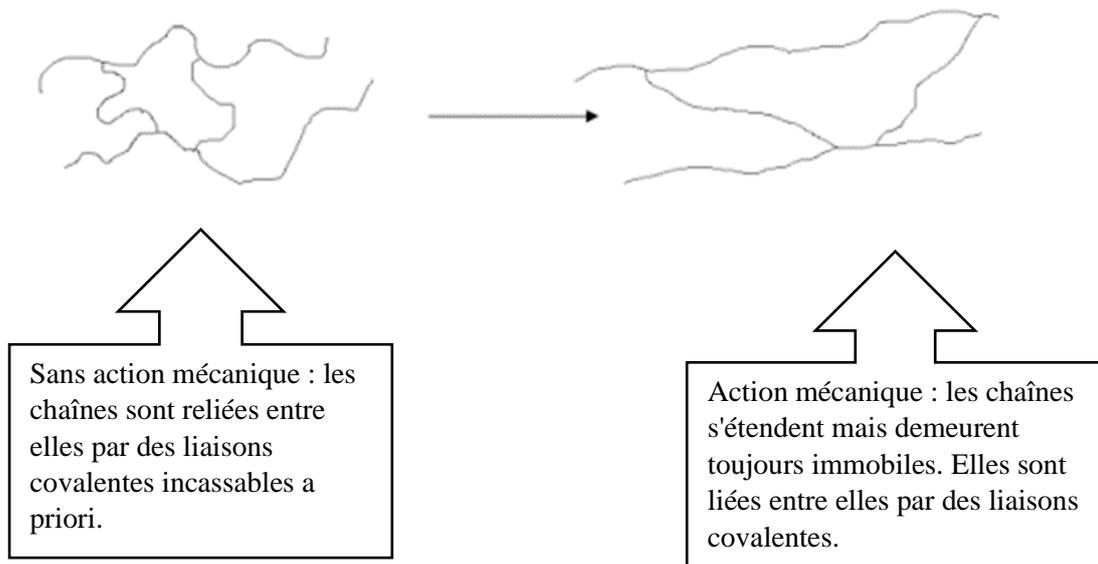
Lorsqu'ils sont exposés à la chaleur, les polymères thermodurcissables subissent un durcissement irréversible et ne peuvent plus fondre. Une augmentation ultérieure de la température pourrait conduire à la décomposition du polymère plutôt qu'à une nouvelle phase de fusion. Cette transformation est attribuée à la réticulation, où des liaisons covalentes sont formées entre les chaînes polymères pendant le processus de chauffage. Ces liaisons réticulaires sont permanentes et ne peuvent pas être rompues, conférant ainsi au matériau sa résistance et sa stabilité thermique. [18]



I.5.4.3. Les élastomères :

Certains matériaux, tels que le caoutchouc et le polyester, démontrent une propriété remarquable d'élasticité. Lorsqu'ils sont soumis à une contrainte mécanique, ils s'étirent pour accommoder cette force, mais une fois que la contrainte cesse, ils retrouvent spontanément leur forme initiale. Cette capacité à subir des déformations réversibles est caractéristique des élastomères, une classe de polymères qui sont réticulés. En d'autres termes, les chaînes

polymères de ces matériaux sont interconnectées par des liaisons chimiques permanentes, ce qui leur confère leur capacité à revenir à leur forme d'origine après avoir été étirés. [17]



Les élastomères sont classés en deux familles :

▫ **Les élastomères thermodurcissables :**

Sont caractérisés par une réticulation limitée impliquant des liaisons covalentes, telles que celles observées dans les silicones caoutchoutiques. [7]

▫ **Les élastomères thermoplastiques (TPE) :**

Se situent à mi-chemin entre les caoutchoucs et les thermoplastiques, combinant les propriétés élastiques des premiers avec le caractère thermoplastique des seconds. Cette dualité leur confère la capacité de fondre et de durcir de manière réversible sous l'effet de la chaleur. Un exemple notable est le copolymère styrène-butadiène-styrène (SBS). [19]

I.5.5. Selon le mode de synthèse (les nombres de motifs) :

Il existe deux types de polymères :

- Les homopolymères.
- o Les copolymères.

I.5.5.1. Homopolymère :

Un polymère constitué de motifs monomères, tous identiques et fabriqués à partir d'un seul type de monomère, est appelé un homopolymère. Par exemple, le polyéthylène et le polystyrène sont des exemples d'homopolymères.

Comme : -A-A-A-A-A-A-A-A-A-A [14]

I.5.5.2. Copolymère :

Un polymère contient des motifs monomères provenant d'au moins deux sortes différentes (lorsque au moins deux types de monomères contribuent à la formation des macromolécules).

Dans la figure suivante, on distingue quatre types de copolymères. [7]

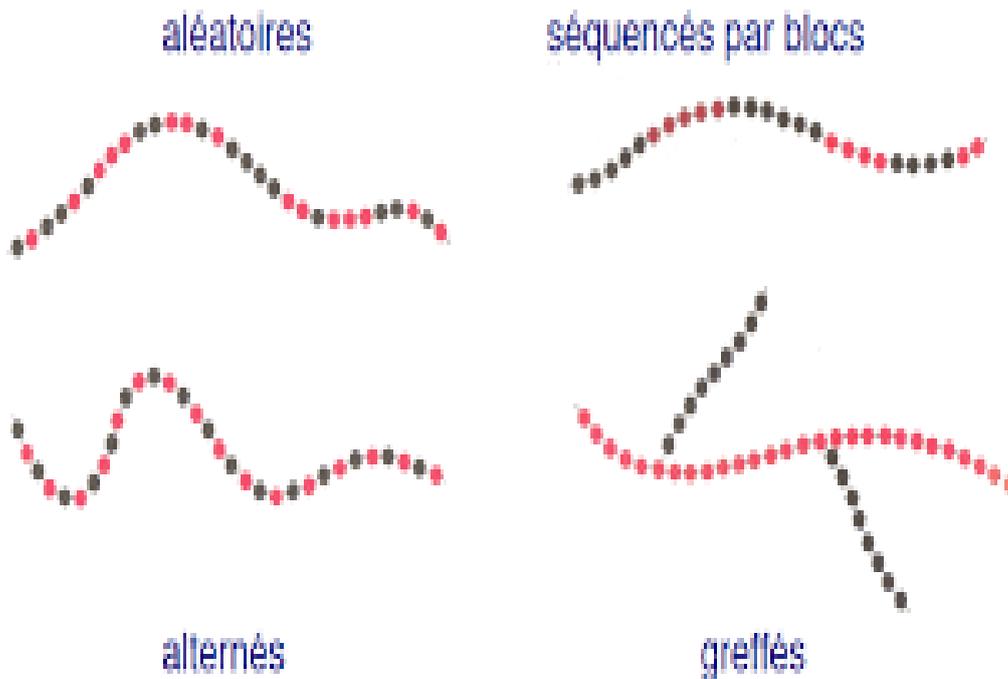


Figure I.8 : (a) aléatoire (b) alterné (c) séquence par bloc (d) greffé. [20]

I.6. Utilisation de quelques types des polymères :

Tableau I .2 : Utilisation différents types des polymères. [21]

Polymère <i>Autres noms</i>	Monomère	Utilisations du polymère	Propriété utile
Poly(éthène) <i>Polyéthylène, polythène, PE</i>	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \backslash & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \backslash \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$	Sacs plastiques Bouteilles en plastique Gants jetables	Souple et résistant aux produits chimiques
Poly(propène) <i>Polypropylène, PP</i>	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \backslash & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \backslash \\ \text{H} & & \text{CH}_3 \end{array}$	Contenants alimentaires Emballages Tissus Jouets	Fort et dur
Poly(chloroéthène) <i>Chlorure de polyvinyle, vinyle, PVC</i>	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{Cl} \\ & \backslash & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \backslash \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$	Tuyaux de plomberie Isolation de câbles électriques Cadres de fenêtres	Fort mais souple
Poly(tétrafluoroéthène) <i>Polytétrafluoroéthylène, PTFE</i>	$\begin{array}{c} \text{F} & & \text{F} \\ & \backslash & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \backslash \\ \text{F} & & \text{F} \end{array}$	Revêtements antiadhésifs Joints mécaniques Isolation électrique	Résistant à la chaleur, isolant électrique antiadhésif, et inerte

I.7. Propriétés des polymères

Les propriétés des matériaux polymères sont sensiblement plus influencées par divers facteurs externes que celles des métaux. Parmi ces influences, nous pouvons citer la température, la dureté, l'intensité de la contrainte appliquée, les rayonnements UV et les agents chimiques. Les variations dans les caractéristiques de résistance peuvent parfois différer d'un ordre de grandeur. Outre les paramètres intrinsèques des matériaux tels que la masse molaire, le taux de ramification, la mobilité des chaînes et le taux de réticulation, les conditions environnementales comme l'humidité, les agents chimiques, la température, la vitesse de sollicitation et le type ainsi que l'intensité des contraintes appliquées jouent un rôle déterminant. [22]

I.7.1. Les propriétés mécaniques :

Le comportement mécanique des polymères présente une diversité remarquable. En effet, dans des conditions d'utilisation similaires et d'un point de vue technologique, on peut observer des polymères qui se manifestent soit par leur rigidité et leur fragilité, soit par leur ductilité, soit encore par leur caractère caoutchouteux. [22]

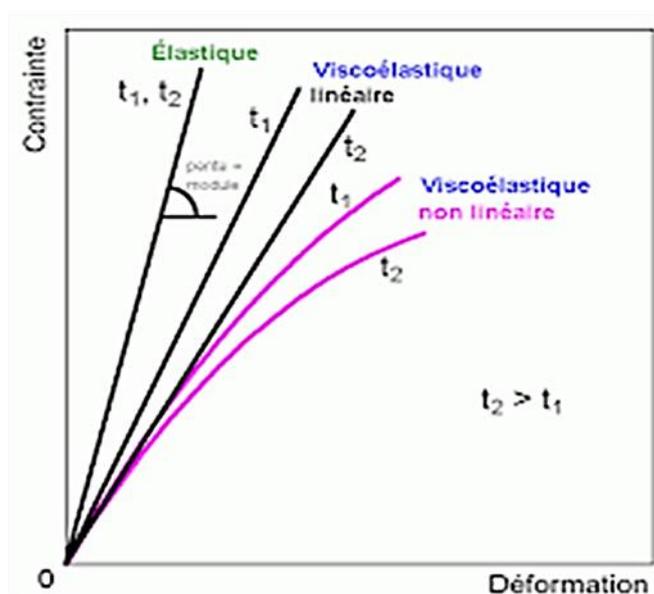


Figure I.9 : Comportements mécaniques des polymères. [23]

I.7.2. Les propriétés physiques :

Dans le domaine des matériaux polymères, une distinction peut être établie entre deux catégories principales : les polymères techniques et les polymères à usage structural. Les polymères techniques sont généralement fabriqués en petites quantités en raison de leurs propriétés spécifiques, telles que leurs caractéristiques optiques, électroniques, physico-chimiques, pharmaceutiques, et autres.

En revanche, les polymères à usage structural sont conçus pour répondre à des besoins mécaniques précis, en mettant l'accent principalement sur des aspects comme la rigidité et l'amortissement. Toutefois, dans certains cas, plusieurs propriétés peuvent être recherchées simultanément, comme c'est le cas pour les polymères transparents où une bonne propriété optique et une résistance accrue sont requises. Il convient également de noter que les polymères sont généralement d'excellents isolants électriques et thermiques, à condition qu'ils ne forment pas de mousse. [24]

I.7.3. Les propriétés chimiques :

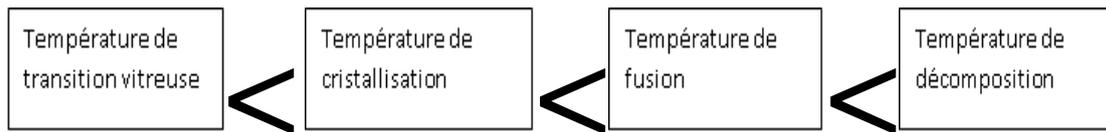
Le comportement chimique d'un matériau dépend à la fois de la nature chimique de sa composante polymère et de son exposition aux agents extérieurs. L'irradiation par des rayonnements ionisants entraîne une rupture "homolytique" des liaisons chimiques, formant ainsi des radicaux libres hautement réactifs. Ces radicaux peuvent induire des réticulations ou des réarrangements moléculaires, parfois accompagnés de la libération de petites molécules. Les macromolécules aromatiques présentent généralement une résistance

supérieure à celle des molécules aliphatiques. De même, l'exposition aux rayons ultraviolets en présence d'oxygène atmosphérique peut entraîner des processus d'oxydation dommageables, ce qui justifie souvent l'ajout d'agents de protection spécifiques dans les formulations. Il est également important de noter que les polymères fluorescents sont peu sensibles aux effets des rayons ultraviolets. [10]

I.7.4. Propriétés thermiques :

La température de transition vitreuse (T_g) et la température de fusion (T_f) sont deux paramètres essentiels dans l'analyse des matériaux polymères. La T_g revêt une importance particulière pour les polymères amorphes, en particulier les thermoplastiques amorphes, où aucune force de cohésion significative autre que l'enchevêtrement moléculaire n'est présente.

Les différentes températures spécifiques d'un matériau unique peuvent être organisées selon la méthode suivante : [25]



Chapitre II

Le polyéthylène basse densité

(PEBD)

- Polyéthylène haute densité ou PEHD. (Densité >0.955).
- Polyéthylène moyenne densité ou PEMD. (Densité $0.935 < d < 0.955$).

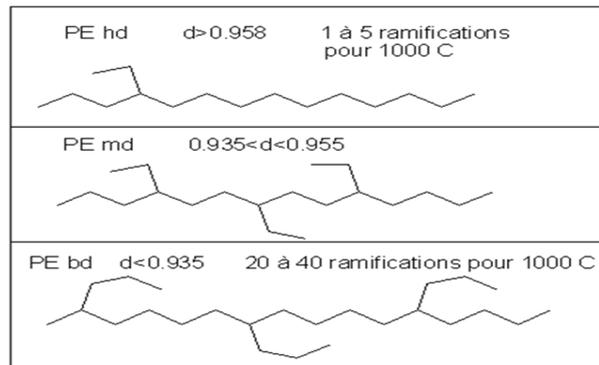


Figure II.12 : Différents type de polyéthylène(PE). [29]

II.2. Polyéthylène basse densité

II.2.1.Définition

Polyéthylène Basse Densité, LDPE, est un polymère thermoplastique fabriqué à partir du monomère éthylène. C'est un plastique fortement ramifié, ce qui lui confère une faible densité, ainsi qu'une moindre dureté, rigidité et point de fusion.

Le PEBD est populaire en raison de sa flexibilité, de sa faible cristallinité, de sa résistance à l'humidité et à la corrosion. C'est un polymère transparent, inodore et 100% recyclable utilisé dans des produits tels que sacs alimentaires et poubelles, films, emballages, plateaux, anneaux pour packs de six canettes, tuyaux, prothèses, bouteilles de lavage, bacs à glaçons et pièces moulées par extrusion. [30]

II.2.2.Structure

Le PEBD est très ramifié, sa structure est fortement ramifiée ce qui lui donne une structure plus compliquée, cette structure se traduit par une densité moindre et une flexibilité accrue par rapport au polyéthylène haute densité (PEHD). [31]



Figure II.13 : Structure PEBD.

II.2.3. Production du PEBD

La production du PEBD se déroule en deux étapes principales :

II.2.3.1. Polymérisation :

Deux méthodes de polymérisation de l'éthylène ont été identifiées :

-La polymérisation par voie radicalaire, développée par Imperial Chemical Industries (I.C.I), qui donne naissance au polyéthylène basse densité.

-La polymérisation par voie ionique, opérant à basse pression, qui conduit soit au polyéthylène haute densité, soit au polyéthylène basse densité linéaire. [32]

L'éthylène subit une réaction de polymérisation sous l'effet de la chaleur et de la pression (1000 à 1500 bars), en présence de faibles quantités d'oxygène (0,01%) agissant en tant que catalyseur. Ce processus de polymérisation relève du type radicalaire. L'oxygène se fixe sur la double liaison, formant ainsi des peroxydes instables qui libèrent des radicaux libres par dissociation, assurant ainsi la propagation des chaînes. Cependant, la probabilité de ramification, due à la fixation d'une molécule d'éthylène, demeure élevée. En moyenne, tous les 20 à 100 atomes de carbone de la chaîne principale présentent une ramification, souvent de taille significative. [33]

II.2.3.2. Extrusions et façonnage :

Le polyéthylène fondu est extrudé sous différentes formes, telles que des films, des feuilles, des tubes ou des granules.

II.2.4. Classification

II.2.4.1. Polyéthylène haute densité (PEHD) :

Le polyéthylène haute densité, également connu sous le nom de "basse pression", est produit par polymérisation dans des conditions moins rigoureuses que celles du PEBD. La pression de polymérisation est maintenue en dessous de 50 bars et la température avoisine les 100°C. Avec une densité de 0,96 g/cm³ et un taux de cristallinité de 93%, le PEHD présente une température de fusion située entre 130°C et 145°C. [34]

Les chaînes moléculaires du PEHD sont nettement plus alignées que celles du PEBD, ce qui explique la densité plus élevée de ce matériau.

II.2.4.2. Polyéthylène basse densité linéaire(PEBDL) :

Les polyéthylènes basse densité linéaires sont obtenus par copolymérisation de l'éthylène avec une ou plusieurs oléfines telles que le butène-1, l'hexène-1, l'octène-1 ou le tétraméthyl-4-pentène-1. Cette copolymérisation est réalisée sous une pression inférieure à 107 Pa, en utilisant des catalyseurs du type Ziegler ou Phillips. [35]

Ces produits présentent des caractéristiques similaires à celles des polyéthylènes basse densité haute pression, avec une densité variant généralement entre 0,9 et 0,94, et un point de fusion compris entre 115°C et 128°C.

II.2.4.3. Polyéthylène basse densité- haute pression :

Les polyéthylènes basse densité haute pression se caractérisent par leur structure polymérique ramifiée, comportant à la fois des branches longues et courtes. Ces polymères sont produits par amorçage radicalaire à l'aide de procédés haute pression, ce qui confère une masse volumique généralement comprise entre 0,910 et 0,935 g/cm³. [35]

II.2.5. Propriétés du polyéthylène basse densité (PEBD)

II.2.5.1. Propriétés physico-chimiques

Le polyéthylène basse densité (PEBD) est un type de polymère qui possède une structure semi-cristalline. Sa densité varie généralement entre 0,910 et 0,925 g·cm⁻³, tandis que sa température de fusion cristallin ne se situe dans la plage de 105°C à 115°C. Sur le plan de la résistance chimique, le PEBD présente plusieurs caractéristiques notables :

- Sa température de fusion cristalline se trouve entre 105°C et 115°C.
- Son degré de cristallinité est d'environ 65-70%.
- Il démontre une résistance significative aux acides faibles.
- Il est également résistant aux acides forts non oxydants.
- De plus, il fait preuve d'une grande résistance aux bases, qu'elles soient faibles ou fortes.

[36]

II.2.5.2. Propriétés thermiques

La température à laquelle les polyéthylènes fondent est étroitement liée à leur densité et par conséquent à leur degré de cristallinité. Elle se situe généralement dans la plage de 105 à 115°C.

II.2.5.3. Propriétés chimiques

Les polyéthylènes présentent une stabilité chimique remarquable :

- Ils sont hautement résistants à l'attaque par les acides, les bases et les solutions salines, ce qui explique leur utilisation courante dans la fabrication de la vaisselle de laboratoire.
- Ils restent insolubles dans l'eau, même lorsqu'ils sont sous forme de films utilisés dans l'emballage.
- Toutefois, ils peuvent être sensibles à la fissuration sous contrainte en présence de substances telles que le savon, les alcools, les détergents, etc.
- Naturellement, les polyéthylènes sont très sensibles aux rayons ultraviolets en présence d'oxygène, ce qui peut conduire à leur dégradation. Pour remédier à ce problème, on ajoute souvent des charges à base de carbonate. [37]

II.2.5.4. Propriétés électriques

Le polyéthylène basse densité (PEBD) est un matériau non polaire qui se distingue par les caractéristiques suivantes :

- Une permittivité relative faible, généralement autour de 2 à 3, ce qui restreint le courant de déplacement.
- Un facteur de pertes diélectriques relativement bas.
- Une haute rigidité diélectrique.

Le tableau ci-dessous présente les valeurs de ces propriétés électriques pour le polyéthylène basse densité :

Tableau III. 3: Origine et niveau des contraintes internes dans les polymères.

Propriétés	Unités	PE-BD
Masse volumique	g/cm ³	0.915 - 0.940
Permittivité de relative	-	2 - 3

Facteur de perte diélectrique	-	2.104
Rigidité diélectrique	kV/mm	30 ≥ pour épaisseur de 1 mm
Résistance transversale²	Ω.cm	1.1018

II.2.5.5. Propriétés mécaniques

Les caractéristiques mécaniques du polyéthylène basse densité (PEBD) sont principalement influencées par sa masse molaire et son degré de cristallinité. Parmi ces propriétés, on peut notamment mentionner :

- La résistance à la traction, qui varie typiquement entre 9 et 23 MPA.
- L'allongement à la rupture, qui peut varier de 150% à 1000%.
- Le module d'élasticité en traction, qui peut varier entre 200 et 500 MPA. [38]

II.2.6. Inconvénients et avantages du polyéthylène basse densité (PEBD) :

➤ Avantages

- Résistance aux chocs et à l'abrasion, même avec des frictions.
- Composé chimique inerte et non nocif pour l'alimentation. Élasticité contre la corrosion et l'oxydation.
- Capacité d'adaptation.
- Protection.

➤ Inconvénient

- Une résistance limitée à la température de l'eau.
- Une propagation rapide des fissures.
- Les extrémités sont susceptibles de se refermer.
- Il n'est pas possible de le coller ou de le visser et il n'est pas résistant au feu. [39]

Chapitre III

Contraintes résiduelles et phénomènes de relaxation dans les polymères semi-cristallins

III. Les contraintes résiduelles et les relaxations moléculaires dans les polymères semi-cristallins

III.1. Contraintes résiduelles

III.1.1. Introduction

Les thermoplastiques produits par moulage par injection présentent des contraintes résiduelles qui sont présentes dans l'objet avant son utilisation, et qui résultent du taux de refroidissement variable (profil de température inégal). Bien que ces contraintes soient couramment observées dans les polymères, leur magnitude peut être très difficile à prédire car elles dépendent de nombreux facteurs, tels que la conception du moule, le matériau et les paramètres de traitement. Ces contraintes peuvent considérablement réduire la durée de vie des produits en polymère, augmentant ainsi le risque de déformations dimensionnelles et de fissuration sous contrainte en service. [40 ,41]

III.1.2. Définition des contraintes résiduelles

Les contraintes résiduelles se réfèrent aux contraintes qui persistent dans un matériau après sa fabrication et sa transformation, en l'absence de forces externes ou de gradients thermiques. Elles se trouvent en équilibre sur toute la section transversale du matériau et contribuent à son énergie potentielle. De plus, les contraintes résiduelles peuvent résulter également des charges appliquées en service, entraînant ainsi une déformation plastique non uniforme dans la pièce ou l'échantillon. On distingue généralement les contraintes résiduelles en macro- et micro-contraintes, qui peuvent toutes deux être présentes simultanément dans un composant. [42,43]

L'origine et le niveau des contraintes résiduelles sont résumés dans le tableau :

Tableau III. 4: Origine et niveau des contraintes internes dans les polymères.

Source	Origine	Paramètre	Niveau
Propriétés intrinsèques du matériau			
Anisotropie	Expansion thermique	dl/dT	méso
Hétérogénéité	Expansion volumique	dV/dT	micro

Conditions de mise en œuvre			
Gradient thermique Peau- coeur	Volume change avec le temps	dV/dT	macro
Morphologie Peau-cœur	Changement du volume total	$(dV/dT)_{total}$	macro
Conditions environnementales			
Expansion thermique	Gradient de température	dT/dz	macro

III.1.3. Classification des contraintes résiduelles

Les contraintes résiduelles peuvent être catégorisées selon l'échelle à laquelle elles s'équilibrent naturellement (type I, II ou III), ou par la cause, telles que la variation thermique, l'écoulement ou l'élasticité.

III.1.3.1. Selon l'échelle :

a) Type I : Contraintes résiduelles macroscopiques :

Ce type de contraintes se développe sur des zones étendues d'un même corps, à une échelle plus grande que la taille de grain du matériau. Elles sont également désignées sous le terme de "contraintes résiduelles de premier ordre", notées σ_I . [44]

b) Type II : Contraintes résiduelles méso-scopiques :

Ces contraintes varient à l'échelle d'un grain individuel. Elles sont observées à une échelle intermédiaire entre les contraintes macroscopiques et les contraintes microscopiques. [44]

c) Type III : Contraintes résiduelles microscopiques (micro-contraintes) :

Ce type de contraintes existe à l'échelle du grain et est appelé "contraintes résiduelles du troisième ordre". Elles sont présentes au niveau microscopique à l'intérieur des grains constitutifs du matériau. [44]

III.1.3.2. Selon la cause :

- **Contraintes résiduelles thermiques**

Les contraintes résiduelles thermiques se produisent lorsque la dilatation ou la contraction thermique d'une pièce est restreinte. Dans le cas des matériaux polymères, ces contraintes ont plusieurs origines :

- Une répartition inégale de la température pendant le refroidissement du matériau fondu.
- Des variations de température appliquées à la pièce finie.
- Une incapacité à atteindre un équilibre entre la dilatation et la contraction thermique.

[45,46]

-Des différences de coefficients de dilatation thermique lors de l'utilisation de matériaux combinés. [44]

Lors de la mise en forme des thermoplastiques, la pièce finie est refroidie depuis une température bien supérieure à la température de ramollissement jusqu'à la température ambiante. La couche externe, ou "zone de peau", qui est proche de la paroi du moule ou en contact avec l'air après le démoulage, se refroidit rapidement, atteignant en premier lieu la zone de vitrification. Cela entraîne une augmentation du module d'élasticité de cette zone, la rendant plus rigide et retardant ainsi sa relaxation. [47,48]

Pendant ce temps, la contraction thermique de la zone centrale, dont le refroidissement est plus lent, est également ralenti. Cela explique l'apparition de contraintes résiduelles de tension dans la zone centrale et de contraintes résiduelles de compression dans la zone de peau. [44]

- **Contraintes résiduelles d'écoulement :**

Dans le processus de moulage par injection, les contraintes d'écoulement surviennent principalement lors du remplissage sous pression de la cavité du moule. En avant de la masse fondue, une extension du polymère se produit, entraînant l'apparition de contraintes d'extension. En revanche, en aval, un phénomène de fluage se produit, donnant naissance aux contraintes de rupture. Les contraintes d'extension se forment dans les zones du moule où la forme change de manière graduelle ou soudaine après le remplissage de la cavité. Après le refroidissement rapide de la masse fondue, les contraintes se relâchent et se concentrent au cœur de la pièce.

En général les contraintes résiduelles d'écoulement ne sont pas mesurées directement, mais, si elles donnent naissance à une orientation moléculaire, la mesure de la biréfringence tridimensionnelle est une indication qui permet d'estimer la grandeur de ces contraintes. [49,48]

III.1.4. Mécanisme de formation de ces contraintes :

La formation des contraintes résiduelles est attribuable à deux conditions principales :

1. La présence d'un gradient de température à travers la pièce lors du processus de refroidissement.

2. Des variations de la rhéologie du matériau en fonction de la température, ce qui se traduit par un comportement non uniforme dans l'épaisseur de la pièce lors du refroidissement.

Lorsque la température diminue, les différentes zones de l'objet subissent une rétraction. Cependant, cette rétraction n'est pas uniforme dans toutes les parties de la pièce, ce qui empêche une contraction libre et engendre ainsi des contraintes internes. Pour mieux comprendre l'apparition de ces contraintes résiduelles, prenons en considération un corps continu constitué de petits éléments cubiques de taille égale.

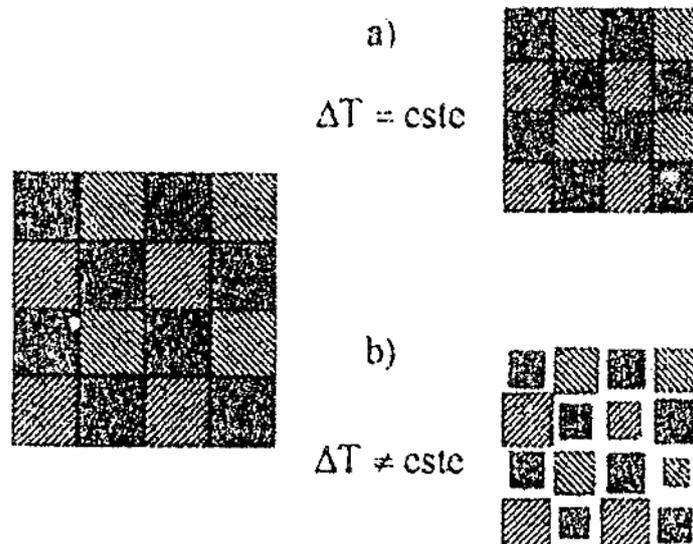


Figure III. 14 : Contraction lors du refroidissement. [50]

Lorsque la température corporelle diminue de manière uniforme et que les surfaces externes restent libres, chaque élément subit une contraction égale. Ces éléments, toujours des cubes de dimensions égales, s'ajustent pour former un corps continu sans développer de contrainte.

En revanche, si la température diminue de manière non uniforme, chaque élément se contracte proportionnellement à sa propre variation de température. Si ces éléments pouvaient se déformer librement, le corps résultant de leur empilement ne serait plus continu. Pour maintenir la continuité, chaque élément doit limiter la distorsion des éléments voisins, ce qui engendre des contraintes résiduelles. En cas d'homogénéité des températures initiales et finales, l'absence de contraintes résiduelles finales résulterait d'une rhéologie identique dans tout le matériau lors du refroidissement.

La déformation totale en chaque point du corps se compose de trois éléments distincts :

1) Une première partie correspond à une contraction uniforme proportionnelle à la variation de température, engendrant des déformations normales sans cisaillement, puisque la contraction est uniforme dans toutes les directions.

2) Une deuxième partie correspond aux déformations nécessaires pour maintenir la continuité du corps, ces déformations étant liées aux contraintes par la loi de comportement du matériau.

3) Enfin, les déformations visent à équilibrer les forces externes. Si la loi de comportement dépend de la température, les différences de propriétés mécaniques dans la pièce conduiront à des concentrations de contraintes dans les parties déjà refroidies, qui sont plus rigides. [50]

La figure représente le développement des contraintes résiduelles d'origine thermique :

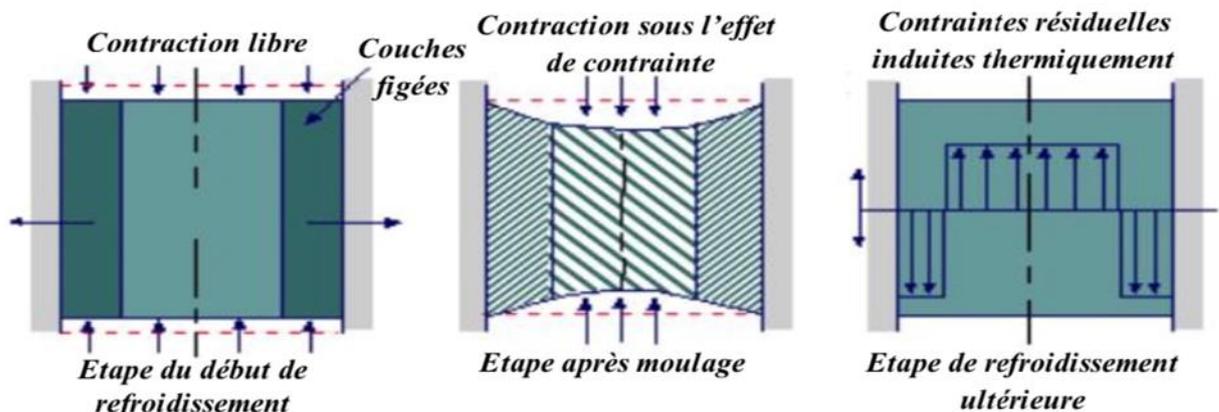


Figure III. 15 : Développement des contraintes résiduelles thermiques dans une trempe.

III.1.5. Inconvénients et avantages des contraintes résiduelles :

➤ Avantages :

Les contraintes résiduelles exercent une influence significative sur les propriétés optiques et mécaniques des matériaux. Les contraintes compressives sont bénéfiques, tandis que les contraintes de traction sont généralement néfastes. Par exemple, lors d'une trempe thermique, la résistance au choc augmente considérablement car la surface extérieure du matériau est placée en compression. Ces contraintes compressives limitent la formation de défauts, de rainures et réduisent la sensibilité à la fissuration.

La présence de contraintes résiduelles améliore également le comportement à long terme des matériaux. Des études ont démontré qu'un échantillon trempé voit sa durée de vie multipliée par six lorsqu'il est trempé dans la glace et par dix lorsqu'il est trempé dans l'azote. De plus, ces contraintes résiduelles de compression peuvent retarder la photo-dégradation de l'échantillon et inhiber la diffusion des agents pénétrants.

➤ Inconvénients :

Les macro-contraintes jouent un rôle crucial dans le comportement physique et mécanique du matériau, et doivent être prises en compte dès la conception du moule. Elles peuvent entraîner des ruptures prématurées lorsqu'elles se combinent avec d'autres contraintes générées par des forces extérieures ou des conditions environnementales. Ces contraintes influent sur la stabilité dimensionnelle du matériau, entraînant un retrait non uniforme et augmentant le risque d'instabilité dimensionnelle et de fissuration sous contraintes environnementales (E.S.C). De plus, elles peuvent causer le gauchissement de la pièce moulée et limiter l'efficacité globale des processus de transformation tels que le moulage par injection. [49]

III.1.6. Traitements thermiques des polymères :

III.1.6.1. La trempe "Quenching" :

La trempe est le refroidissement le plus instantané possible que l'on puisse faire subir à un matériau dans un intervalle de température assez large.

La trempe d'un matériau initialement stable à température T_1 , sa structure se fige dans un état métastable à une température T_2 , bien plus basse. Ainsi, un gradient thermique se forme à l'intérieur du matériau en raison de sa mauvaise conductivité thermique. Ce gradient

thermique va entraîner une morphologie différente à la fois au centre et en surface. Cela provoque l'apparition de certaines contraintes résiduelles. [48,51]

III.1.6.2. Le recuit "Annealing" :

Le recuit est une technique thermique utilisée pour relâcher les tensions résiduelles qui se forment pendant le processus de refroidissement. Il consiste à chauffer le matériau puis à le laisser refroidir lentement jusqu'à la température ambiante, ce qui permet au matériau de se détendre et d'atteindre un état proche de l'équilibre.

Selon Akay et col [52], un recuit à une température inférieure à T_g élimine la plupart des tensions résiduelles formées lors du moulage. En revanche, un recuit à une température supérieure à T_g permet d'éliminer à la fois les tensions résiduelles et l'orientation moléculaire.

Saffel et Windle [53] ont démontré que le recuit n'affecte pas les tensions de fluage, mais il peut considérablement relâcher les tensions thermiques.

Le recuit entraîne une augmentation du taux de cristallinité, du module d'élasticité, de la dureté, de la densité et de la résistance à l'abrasion, mais diminue la résistance aux chocs et l'allongement à la rupture.

III.1.7. Effet de la vitesse de refroidissement

Le refroidissement peut être rapide (trempe) ou graduel (modéré), il a un effet très significatif sur les propriétés physiques du polymère. Le refroidissement lent permet d'avoir, l'état le plus stable possible dans les matériaux (le cas de recuit) [54]. Le refroidissement non uniforme introduit des contraintes résiduelles sur le produit fini. [55]

III.1.8. Procédés des traitements thermiques :

En générale le traitement thermique comprend trois étapes :

- Un chauffage jusqu'à une température qui dépend de types de traitement voulu.
- Maintient isotherme à cette température de traitement.
- Un refroidissement dans un milieu préalablement défini.

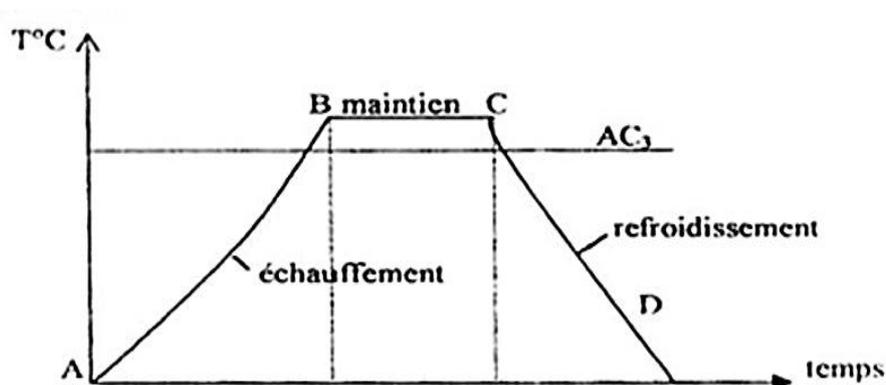


Figure III.16 : Cycle de traitement thermique. [56]

- AB : L'échauffement à des températures supérieures aux températures de transformation.
- BC : Maintient à une température définie.
- CD : Refroidissement avec une vitesse donnée :
 - Lente (dans le four, à l'air).
 - Assez rapide (dans l'huile).
 - Très rapide (dans l'eau).

III.2. Phénomènes de relaxation dans les polymères semi -cristallins

III.2.1. Transitions secondaires dans les polymères semi cristallins

Quatre types de relaxation sont décrits :

III.2.1.1. La relaxation δ

À des températures extrêmement basses, il se produirait un pic de relaxation appelé δ , dont l'existence et l'intensité seraient déterminées par la méthode de mise en forme. Peu importe l'explication proposée des divers phénomènes de relaxation observés, il semble que la structure du polymère semi-cristallin joue un rôle crucial.

III.2.1.2. La relaxation γ (à $T < T_g$)

En relation avec des éléments cinétiques de longueurs courtes, elle est fréquemment liée à des rotations des groupements atomiques latéraux, qui se produisent à des températures très basses.

III.2.1.3. La relaxation β (à $T < T_g$)

Lorsque la température de transition vitreuse est proche, cela signifie que les macromolécules passent de l'état vitreux à l'état caoutchouteux. Les mouvements localisés de quelques unités (4 à 8 atomes) qui composent les chaînes principales se produisent localement entre des positions proches.

III.2.1.4. La relaxation α :

Située à haute température, c'est la relaxation principale elle est la conséquence mécanique de la transition vitreuse. Elle concerne des mouvements généralisés et à longue distance des chaînes de polymère.

Ce phénomène correspond à l'apparition de mouvements moléculaires coopératifs de segments de chaînes macromoléculaires. [57, 58, 59]

Le phénomène de relaxation α serait composé de deux processus d'anélasticité, notés α_1 et α_2 , qui se manifestent à des températures croissantes. Selon McCrum et Kakizaki, le mécanisme de relaxation α_1 serait lié aux joints de grains et caractériserait une relaxation inter-lamellaire, tandis que le mécanisme α_2 serait associé à un processus de relaxation dans la phase cristalline.

Contradictoirement, Kajiyama et al, en se basant sur les travaux de Matsuoka et al, ont suggéré que la relaxation α_1 serait plutôt liée à la déformation des régions "para-cristallines" reliant les cristallites entre elles. De plus, Harry et al. Considèrent que la diffusion de défauts appelés "disparitions" dans les cristallites pourrait être à l'origine de ce phénomène de relaxation.

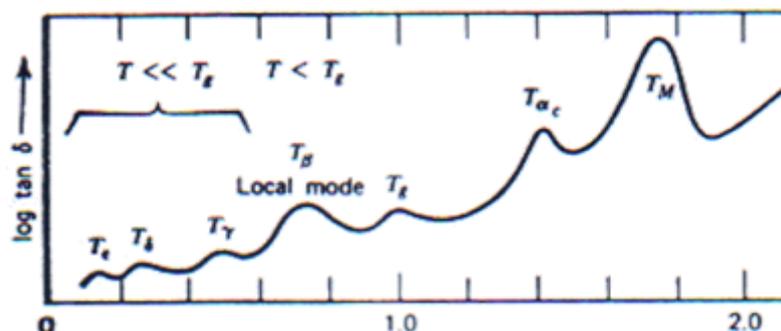


Figure IV.17 : Les différentes relaxations dans un polymère semi-cristallin. [60]

III.2.2. Relaxation dans le PE

Le polyéthylène est le seul polymère semi-cristallin ayant été étudié en profondeur en raison de sa solubilité, qui facilite sa caractérisation. Des recherches indépendantes menées par Illers et Boyer indiquent que la transition vitreuse (T_g) du PE se situe à -80°C . Ngai a proposé un modèle de vilebrequin pour expliquer la transition γ des régions amorphes. Andrews et ses collègues l'attribuent à un relâchement de certains types de liaisons d'hydrogène ou à une réorientation des chaînes à la surface des lamelles.

Illers a détecté trois pics distincts : γI à -110°C , γII à -140°C et γIII à -170°C . Il a démontré que γI est un pic amorphe, tandis que γII et γIII sont des pics cristallins. La méthode d'analyse dynamo-mécanique (DMA) a permis à Matsuoka et al de noter deux pics : l'un à -110°C , attribué à la phase amorphe, et l'autre à -140°C , probablement dû à des défauts cristallins. McCrum a trouvé deux pics de relaxation à 60°C et à -117°C . Boyer a conclu que les PE linéaires et ramifiés exhibent trois transitions dans l'intervalle de température de -173°C à 27°C :

- T_g (phase cristalline) à $-30^\circ\text{C} \pm 15^\circ\text{C}$
- T_g (phase amorphe) à $-80^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$
- T_γ à $-128^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$

Des études par radio-thermoluminescence ont confirmé l'existence de ces pics observés par Boyer.

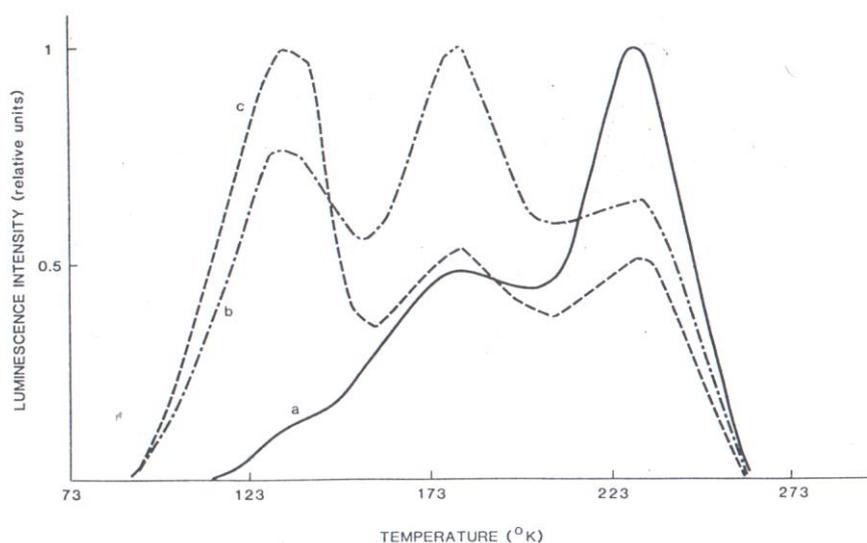


Figure IV.18 : Courbe de relaxation du PEBD (par radio thermoluminescence). [61]

a: PEBD non traité

b : PEBD recuit

c : PEBD trempé avec vitesse de refroidissement lente

III.2.3. Effet du traitement thermique sur les relaxations des polymères semi cristallins

Les chercheurs Capaccio et ses collègues [62] ont examiné les conséquences du recuit à haute température sur les caractéristiques micromécaniques de divers polymères semi-cristaux. Ce processus thermique entraîne donc une élévation de l'intensité de la relaxation. D'après ces écrivains, les changements seraient attribués à la formation de cristaux, qui se forment lors du refroidissement après le recuit.

On a examiné et interprété les changements de structures en termes de détente des contraintes de la phase amorphe, de migration de défauts cristallins vers la surface des lamelles, d'une réorganisation des surfaces lamellaires qui seraient plus régulières ou d'une augmentation de l'épaisseur des cristallites.

La présence de multiples pics de fusion a été constatée par Mead et ses collègues

[63], qui ont établi la même corrélation cristalline.

L'asymétrie des endothermes de fusion des polymères semi-cristallins, observée par analyse enthalpie différentielle (DSC), et exacerbée par la trempe, indique une large distribution des températures de fusion en raison de la présence de cristallites de tailles différentes. En effet, lors d'une trempe à une température $T < T_g$, les fluctuations thermiques peuvent entraîner la formation de cristallites, dont la taille sera d'autant plus petite que la trempe est effectuée à une température plus basse.

Selon Yeh et al [64], les modifications du thermo-gramme de fusion induites par la trempe ne sont pas uniquement liées à un mécanisme de fusion-recristallisation, mais également à une élévation locale de la température associée à une cristallisation rapide de l'échantillon (nucléation homogène).

La trempe rapide entraîne non seulement une diminution du taux de cristallinité, mais surtout une modification de la distribution de taille des cristallites. Ces cristallites jouent le rôle de nœuds physiques au sein de la phase amorphe, ce qui engendre une augmentation notable de l'intensité de la relaxation β . [65]

L'intensité de la relaxation γ après trempe peut être interprétée comme la conséquence d'une augmentation du nombre de segments de chaînes de la phase amorphe susceptibles d'être mobilisés de façon coordonnée.

L'augmentation de l'intensité de relaxation observée après trempe dans la région α se trouve en contradiction au moins partielle avec l'interprétation de la relaxation α en termes joints de grains et / ou de déformation des régions "para-Cristallines".

Effectivement, la trempe entraîne une réduction du nombre de petites cristallites, ce qui devrait également entraîner une diminution de l'intensité de la relaxation α .

Cependant, le processus de relaxation est dissimulé par un phénomène de cristallisation de la phase amorphe qui se produit dans la région α lors de la hausse de température. Il est possible que cette cristallisation entraîne la création de petites cristallites très riche en défauts amplifiant la relaxation de type α_2 . [64]

Chapitre IV

Méthodologie expérimentale et

Résultat

IV. Méthodologie expérimentale - Résultat et discussion

IV.1. Organigramme de la méthodologie expérimentale

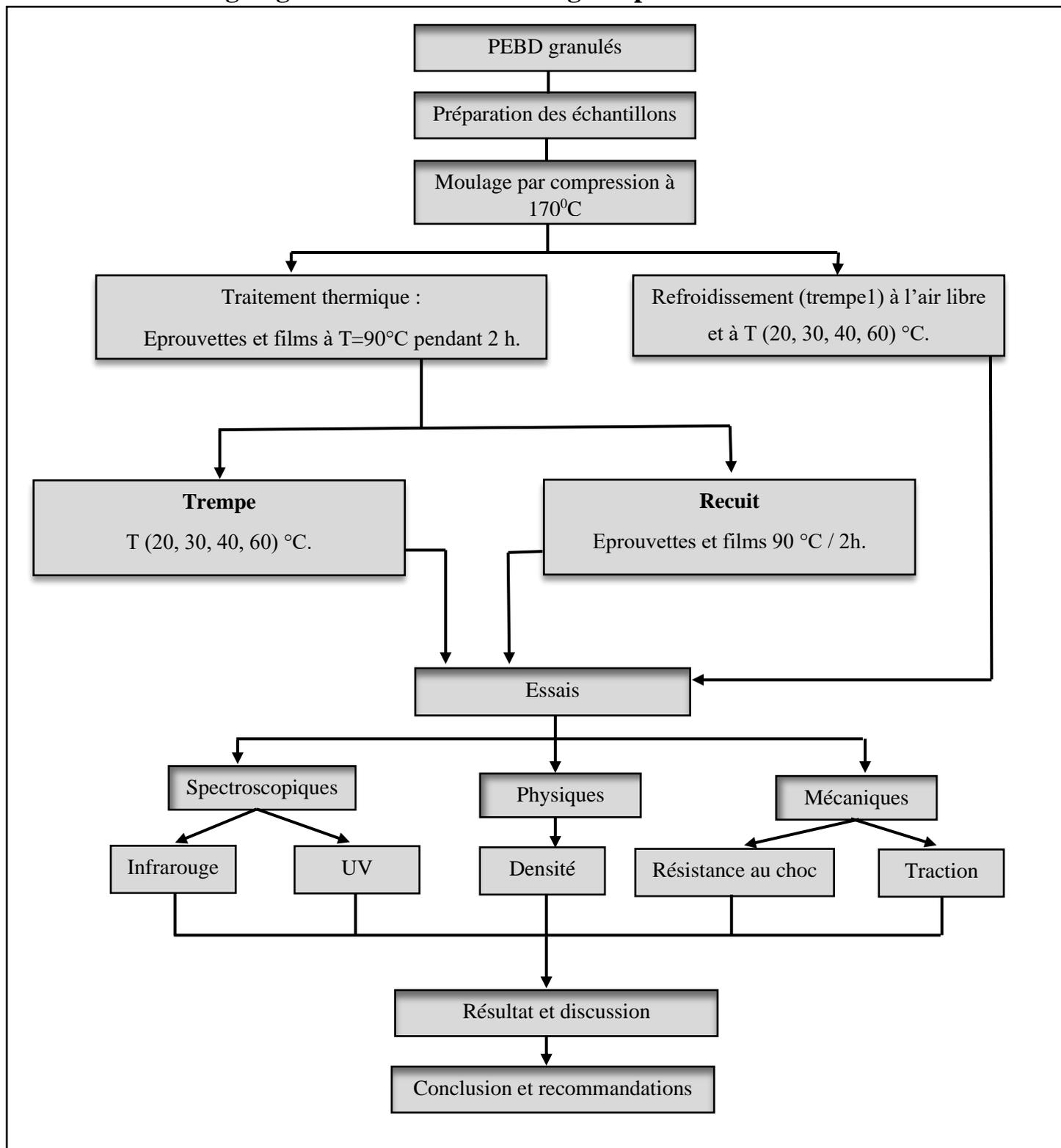


Figure IV.19 : Méthodologie expérimentale.

IV.1.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons décrire les caractéristiques de l'échantillon utilisé pour l'étude de l'effet du traitement thermique sur les propriétés mécaniques, thermiques et spectroscopiques d'un polyéthylène basse densité (PEBD). Par la suite, nous décrivons le procédé d'élaboration des matériaux utilisés pour la fabrication des films ; des éprouvettes à partir de polyéthylène basse densité (PEBD), ainsi que les principes de mesure des différentes techniques utilisées.

IV.1.2. Présentation de matériau d'étude :

Le matériau d'étude est le polyéthylène basse densité (PEBD). Il a été fabriqué dans un premier temps sous forme de granulés, importé par l'entreprise SABIC LDPE HP0823 N2133080. [66]

Ce matériau polymère thermoplastique largement utilisé est produit par la polymérisation radicalaire de l'éthylène (ou éthène), réalisée à des pressions extrêmement élevées allant de 1 800 à 3 000 bars et à une température d'environ 200°C. Sa densité, voisine de 0,92, est plus faible que celle du polyéthylène haute densité (PEHD ; $d \sim 0,95$), car sa structure révèle un taux de ramification supérieur à celui du PEHD. [67]

IV.1.3. Elaboration des échantillons :

IV.1.3.1. Moulage par compression des échantillons :

Les échantillons et les films ont été formés par moulage par compression à l'aide d'une presse hydraulique à plateaux de marque DAVENPORT, avec une charge maximale de 25 tonnes. Pour assurer la cohérence des conditions expérimentales, tous les échantillons ont été préparés en utilisant un seul moule et selon les spécifications des normes ASTM en termes de dimensions.

Le processus de moulage a été effectué à une température constante de 170°C. Après le moulage par compression, les échantillons ont été rapidement refroidies à l'air libre puis dans l'eau à T (20, 30, 40, 60) °C pour subir une première étape de trempe, communément appelée "**la première trempe**".

Cette étape consiste à placer le moule dans un environnement où la température est maintenue constante pendant 10 minutes, suivie d'un refroidissement progressif jusqu'à atteindre la température ambiante. Le transfert du moule vers l'environnement de trempe et

le processus de refroidissement ont été effectués dans un temps très court, généralement entre 3 et 5 secondes, pour assurer une uniformité dans le traitement des échantillons.

IV.1.4. Traitement thermique :

IV.1.4.1. Recuit

Les éprouvettes et les films de polyéthylène basse densité (PEBD) ayant subi la première trempe dans l'air ont été soumises à un traitement supplémentaire. Elles ont été placées dans un four réglé à une température de 90°C pendant une durée de deux heures. Ensuite, elles ont été refroidies progressivement à raison de 10°C tous les 30 minutes dans une étuve jusqu'à atteindre la température ambiante. Cette procédure vise à éliminer les contraintes thermiques présentes dans les éprouvettes.

IV.1.4.2. Trempe

Mode opératoire de la 2ème trempe

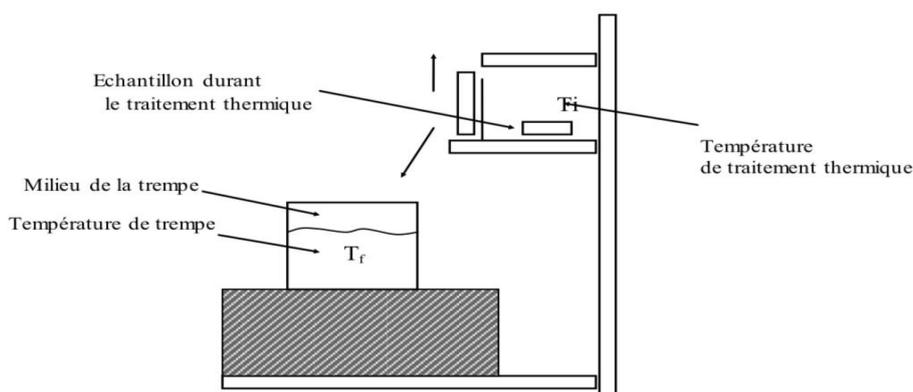


Figure IV. 20 : Schéma de la trempe libre .

Les éprouvettes et les films en polyéthylène basse densité (PEBD), ayant été préalablement exposés à l'air libre, ont été soumises à un traitement thermique dans une étuve maintenue à une température de 90°C pendant une durée de 2 heures. Cette étape permet de permettre à toutes les orientations moléculaires de se détendre. Ensuite, les éprouvettes ont été rapidement plongées dans un bain thermostatique à des températures spécifiques : 20, 30, 40 et 60°C, ainsi qu'à l'air libre. Pour minimiser le temps de transfert des échantillons de l'étuve vers le bain d'eau, nous avons veillé à ce qu'il soit aussi court que possible, tout en maintenant le volume d'eau utilisé dans le bain constant pour toutes les trempes. Les éprouvettes et les films ont été maintenues dans le bain pour refroidir jusqu'à la température ambiante.

IV.1.5. Techniques expérimentales :

Dans cette étude nous avons utilisé plusieurs techniques expérimentales visant à caractériser le matériau. L'analyse spectroscopiques (UV et IR), les techniques physiques telle que la densité et les essais mécaniques (choc et traction).

IV.1.5.1. Etude spectroscopiques :

IV.1.5.1.1. Spectroscopie infra rouge(IR) :

Largement utilisée pour son efficacité, la spectroscopie IR fournit des informations précieuses sur la composition chimique des revêtements organiques sur la nature des polymères, où les vibrations moléculaires sont analysées. L'appareil utilisé est de marque **PERKIN ELMER** assisté par un micro-ordinateur. L'analyse s'effectue sur des films minces préparés par compression. Les spectres IR obtenus présentent l'absorbance en fonction du nombre d'onde (λ) avec une résolution de 4 et 4 scans dans un domaine spectral de 4000 à 400. L'analyse utilise un spectromètre à transformée de Fourier (FTIR) qui fonctionne par absorption de rayonnement infrarouge par le matériau analysé. En détectant les vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, l'analyse FTIR permet d'identifier les fonctions chimiques présentes dans le matériau et de déterminer son taux de cristallinité à l'aide de relations empiriques.

IV.1.5.1.2. Spectroscopie ultraviolet-visible (UV) :

La spectroscopie UV-visible est une technique utilisée pour l'analyse des polymères, bien qu'elle ne soit pas couramment utilisée pour l'identification des polymères en raison de l'absence de bandes d'absorption distinctives dans les spectres UV-visible des polymères. Cette méthode est plus sensible que la spectrométrie infrarouge. Les applications principales de la spectroscopie UV-visible dans le domaine des polymères incluent l'analyse d'adjuvants, de colorants, de pigments, et l'analyse du vieillissement des polymères, tant sur un plan qualitatif (identification des chromophores) que quantitatif (mesure du "jaunissement"). La spectroscopie UV-visible est utilisée pour l'étude quantitative des solutions de métaux de transition et des composés organiques fortement conjugués. Elle repose sur la mesure de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde, et est complémentaire de la spectroscopie de fluorescence. Les éléments de base d'un spectrophotomètre UV-visible comprennent une source lumineuse, un support pour l'échantillon, un monochromateur pour séparer les différentes longueurs d'onde, et un détecteur tel qu'une photodiode ou un photomultiplicateur.

La spectroscopie UV-visible est largement utilisée pour des analyses qualitatives et quantitatives, notamment pour le dosage de divers composés dans des applications pharmaceutiques et de contrôle de qualité.

IV.1.6. Etude physique :

IV.1.6.1. Mesure de la densité par la méthode d'immersion « Méthode A »

La densité spécifique d'un solide est une caractéristique mesurable qui sert à identifier un matériau, à surveiller ses modifications physiques, à évaluer l'homogénéité entre différents échantillons ou à déterminer la densité moyenne d'un grand nombre de points.

Les tests de densité ont été réalisés par la "méthode d'immersion » dites méthode A, selon la norme ISO 1183. Les échantillons ont été pesés dans et hors d'un liquide d'immersion (eau), et son poids spécifique (densité) a été calculée selon l'équation suivante : $\rho = \frac{\omega \rho_0}{0.99983 G}$

Où :

ρ : Densité de l'échantillon exprimée en g.

ρ_0 : Densité du liquide exprimée en g.

ω : Masse de l'échantillon dans l'air exprimée en g.

G = Valeur absolue de la flottabilité en g et 0,0012 g : est la masse volumique de l'air dans les conditions normales.

IV.1.7. Etude de comportement mécaniques :

IV.1.7.1. Essai de traction :

L'essai de traction a été réalisé à l'aide d'un dynamomètre de marque (MTS/USA), l'erreur maximale est de l'ordre de 1% ; assistée par un microordinateur pour dépouillement et traitement des résultats.

Les éprouvettes de PEBD sont préparées selon la norme **ASTM D638**, ayant les dimensions (115×13 ×e mm³), et ceci pour les échantillons d'épaisseur e = 0.6, 1, 2 et 3 mm, sont soumises à l'essai de traction piloté par un ordinateur. Après avoir fixé la longueur initiale à une valeur de 115mm, l'éprouvette est encastrée entre les deux mors dont l'un est fixe et relié à un capteur de force de 2000N. L'autre mors est mobile et relié à un système d'entraînement ayant une vitesse d'étirage de 10mm. La courbe de traction (ou courbe

contrainte -déformation) $\sigma = f(\epsilon)$ est directement visualisée sur l'écran en même temps que l'essai.

Les paramètres E, sont respectivement le module de Young, la contrainte au seuil d'écoulement et la déformation à la rupture.

IV.1.7.2. Essai de choc :

Les éprouvettes de choc avec et sans entaille sont préparées selon la norme **ASTM 256-73** de dimensions (63×12.7×e), et ceci pour les échantillons d'épaisseur e = 0.6, 1, 2 et 3mm.

Les essais ont été réalisés à l'aide d'un appareil d'essai de choc de type **CEAST 6546/000** de dispositif IZOD d'une énergie de 25 joules et qui consiste fondamentalement en un module lourd portant à son extrémité libre un marteau et un emplacement pour éprouvette dont l'une des deux extrémités est fixée et l'autre est libre, ainsi qu'un cadran indicateur de l'énergie absorbée au cours du choc.

Dans le cas des éprouvettes entaillées : l'entaille est de 0.5 mm de profondeur et d'angle de 45°, on l'introduit comme amorce de rupture pour concentrer les contraintes et fragiliser l'éprouvette.

La résilience est donnée par le rapport de l'énergie de fracture et de la section de l'éprouvette.

-La résilience sur un barreau lisse (a_n) :

$$a_n = \frac{A_n}{S} \quad (\text{J/m}^2) \quad \text{avec} \quad S = b \times e$$

Où :

A_n : L'énergie cinétique absorbée par l'éprouvette sans entaille au moment de l'impact en(J).

b: La largeur de l'éprouvette mesurée au centre de celle-ci en (m).

e : L'épaisseur de l'éprouvette mesuré en (m).

-La résilience sur un barreau entaillé :

$$a_k = \frac{A_k}{S} \quad (\text{J} / \text{m}^2) \quad S = (b-e) \times c$$

Où :

A_K : L'énergie cinétique absorbée par l'éprouvette entaillée au moment de l'impact en(J).

b : La largeur de l'éprouvette mesurée suivant l'axe de l'entaille en (m).

e : L'épaisseur de l'éprouvette mesurée en (m).

c : La profondeur de l'entaille (m).

IV.2. Résultat et Discussion

La structure des polymères semi-cristallins rend le processus de formation des contraintes thermiques plus compliqué et dépend dans une large mesure de la cristallisation qui est influencée par le traitement thermique. Plus la cristallisation est complexe plus difficile sera l'interprétation des résultats.

La corrélation entre les propriétés mécaniques physiques, spectroscopie du PEBD et l'effet de contraintes résiduelles thermiques engendrées lors du processus de la trempe est un phénomène assez méconnu surtout si le polymère est trempé à partir de l'état fondu ou à partir de l'état viscoélastique.

La précision de nos mesures (chaque point représente la moyenne de trois résultats) nous permet de dresser une corrélation entre les contraintes résiduelles et les propriétés mécaniques, physiques et spectroscopiques IR et UV-VIS et le processus de relaxation moléculaire du PEBD. En effet la transition sur les paramètres mécaniques, physiques observés est étroitement liée aux modes de relaxation α du PEBD. La figure IV.21 présente les différentes morphologies du PEBD.

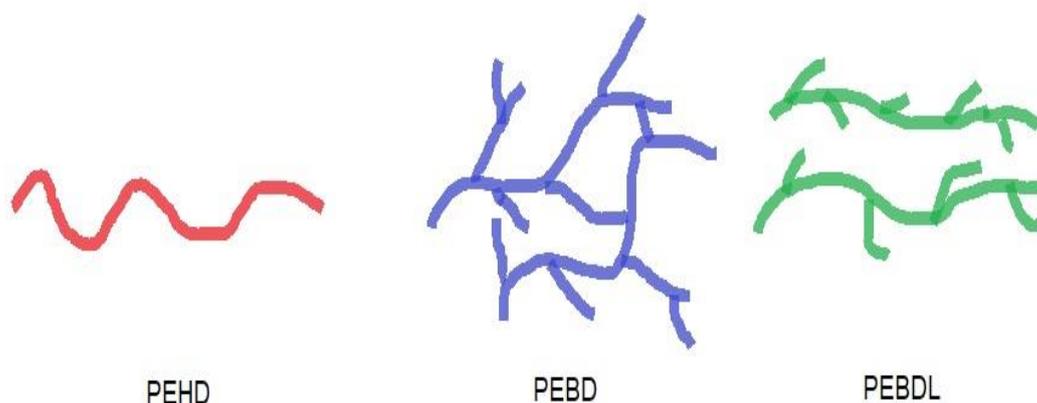


Figure IV.21 : Différentes morphologies du PEBD.

Alors que le PEHD est rigide, le PEBD est souple. Les bouts de chaînes sont généralement des groupes méthyle.

Des études anciennes dans notre laboratoire [49] dans le cas des polymères amorphe tels que le PC et le PMMA montrent qu'une trempe à une température correspond au mode de relaxation secondaire β_1 améliore d'une manière très prononcée les propriétés mécaniques notamment la ductilité. Le cas des polymères semi-cristallin demeure encore obscur. C'est la

raison pour laquelle nous avons choisi un polymère semi-cristallin tel que le PEBD. La relaxation moléculaire aux alentours de 50°C dans le cas du PEBD (polyéthylène basse densité) est principalement liée à la phase amorphe du matériau. [69-70]

Le PEBD est un polymère semi-cristallin, ce qui signifie qu'il contient à la fois une phase amorphe et une phase cristalline. La phase amorphe est caractérisée par un ordre moléculaire aléatoire, tandis que la phase cristalline est caractérisée par un ordre moléculaire régulier.

La relaxation moléculaire aux températures mentionnées peut se produire principalement dans la phase amorphe du PEBD. Cela peut être dû à des interactions moléculaires plus faibles dans la phase amorphe par rapport à la phase cristalline, ce qui facilite la relaxation des molécules

À cette température, les chaînes polymériques du PEBD commencent à se désordonner et à bouger plus librement. Cela entraîne une diminution de la rigidité du matériau et une augmentation de sa mobilité moléculaire.

Par ailleurs, la phase cristalline du PEBD, qui est formée par l'organisation régulière des chaînes polymériques, est moins affectée par cette relaxation moléculaire à 50°C. Les zones cristallines conservent généralement leur structure ordonnée même lorsque les zones amorphes deviennent plus mobiles.

Dans le contexte des polymères comme le PEBD, la trempe peut influencer la cristallinité, la densité, la résistance mécanique, et d'autres propriétés. Par exemple, un refroidissement rapide (trempe) peut entraîner une structure plus amorphe ou désordonnée, tandis qu'un refroidissement plus lent peut favoriser une structure cristalline plus ordonnée.

IV.2.1. Effet de la première trempe

Les figures et valeurs moyennes du module d'élasticité (E), de la contrainte à la rupture (σ_r) de l'allongement à la rupture (ϵ_r), et de la densité pour les échantillons de PEBD trempés à partir de l'état fondu et à différentes températures de la première trempe sont représentées respectivement dans les Figures IV.22 – IV.24 et les tableaux IV.1 et 2.

IV.2.1.1. Contrainte à la rupture

La figure IV.22 présente la variation de la contrainte à la rupture trempée à partir de l'état fondu de PEBD en fonction de la température de trempe. On constate que la valeur de la

contrainte à la rupture atteint une valeur maximale de 10.17 MPA à la température de trempage 40°C qui demeure plus au moins constante a la tempe température de première trempage de 60°C.

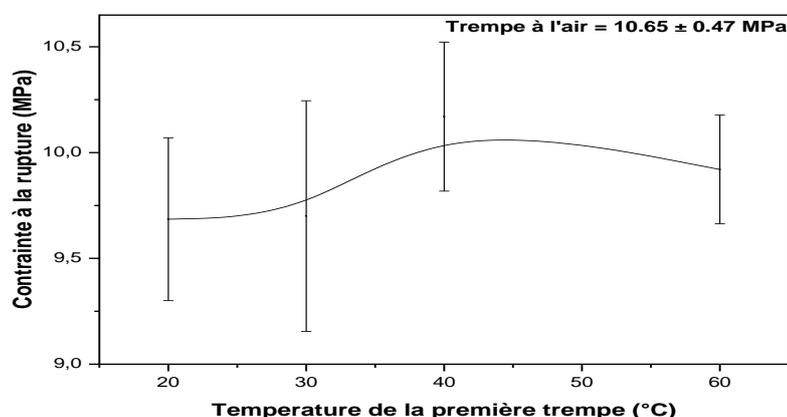


Figure IV.22 : Variation de la contrainte à la rupture trempée à partir de l'état fondu de PEBD en fonction de la température de trempage.

IV.2.1.2. Module d'élasticité

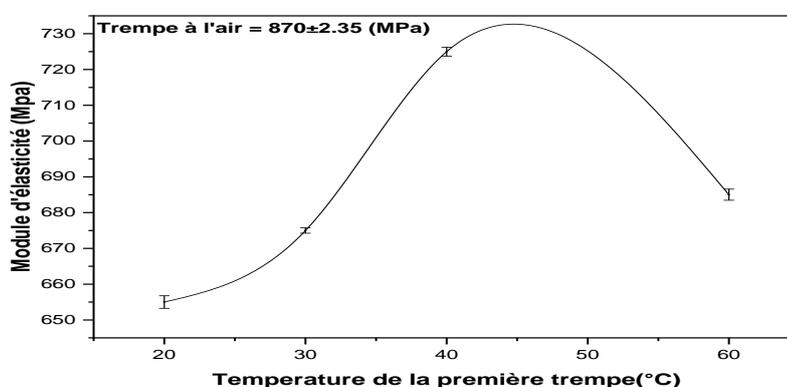


Figure IV.23 : Variation de module d'élasticité de PEBD trempé à partir de l'état fondu en fonction de la température de la première trempage.

La figure IV.23 présente la variation du module d'élasticité du PEBD trempée à partir de l'état fondu de PEBD en fonction de la température de trempage. Aussi connu sous le nom de module de Young, le module d'élasticité mesure la raideur d'un matériau, c'est-à-dire sa capacité à résister à la déformation lorsqu'une contrainte lui est appliquée. On constate que la

valeur du module atteint une valeur maximale de 725 MPA à la température de trempé 40°C puis diminue avec l'augmentation de la température de trempé.

IV.2.1.3. Allongement à la rupture

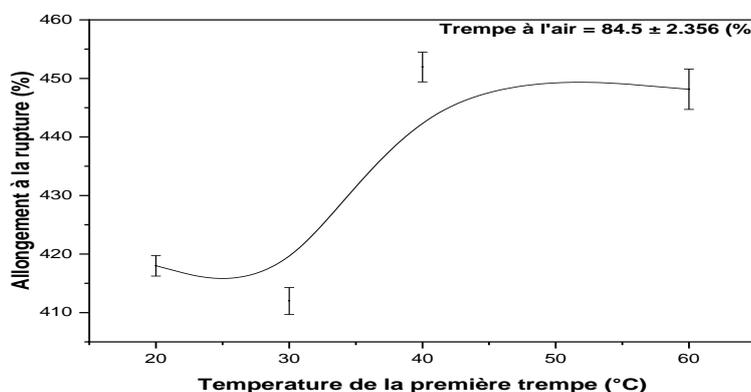


Figure IV.24 : Variation de l'allongement à la rupture de PEBD en fonction de la température de la première trempé.

La figure IV.24 présente la variation de l'allongement à la rupture du PEBD trempée à partir de l'état fondu de PEBD en fonction de la température de trempé. On remarque aussi que la valeur de l'allongement à la rupture atteint une valeur maximale de 452 % à la température de trempé 40°C, puis demeure presque constant jusqu'à la température de trempé 60°C. Donc à partir de la température de trempé 40°C, le plateau est d'autant plus large que la température de la première trempé augmente.

D'après cette courbe, on remarque que les valeurs de l'allongement à la rupture augmentent pour la température de trempé 40°C, mais cette valeur reste constante pour une trempé lente de valeur 60°C. Et comme la valeur de l'allongement à la rupture (synonyme de la ductilité) est maximale cela veut dire que la ductilité sous ces dernières conditions est meilleure.

IV.2.1.4. Densité

La figure IV. 25 présente la variation de la densité du PEBD trempée à partir de l'état fondu de PEBD en fonction de la température de trempé. On constate que la valeur de la densité atteint une valeur maximale de 0.9189 à la température de trempé 40°C, puis diminue avec l'accroissement de la température de trempé.

Plusieurs études ont montré que la température de trempé a un effet sur la densité du PEBD.

La densité augmente généralement avec la température de trempé jusqu'à une certaine valeur, au-delà de laquelle la densité diminue. Ces variations de densité peuvent être dues à des changements dans la cristallinité et la taille des cristaux du matériau. [71]

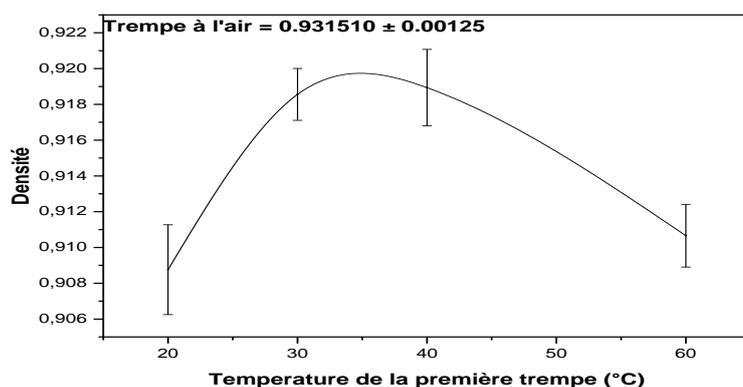


Figure IV.25 : Variation de la densité du PEBD trempé à partir de l'état fondu en fonction de la température de trempé.

IV.2.1.5. Spectroscopie infrarouge

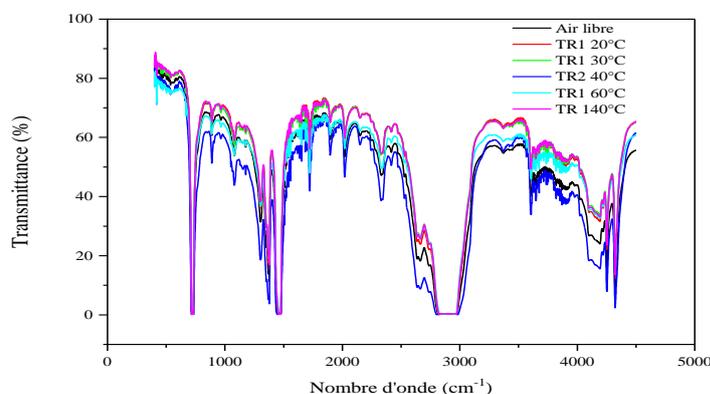


Figure IV.26.a : Spectre IR du PEBD trempé à partir de l'état fondu en fonction de la température de trempé.

Le spectre IR du PEBD (figure IV.26.a et 27.b) présente plusieurs bandes d'absorption caractéristiques dans le spectre les bandes d'absorption observés sont les suivantes :

1. La bande d'absorption la plus intense se situe généralement autour de 2916 cm^{-1} et est associée aux vibrations des groupes méthyle ($-\text{CH}_3$) présents dans la structure du PEBD.

2. Une autre bande d'absorption notable se trouve à environ 1440 cm^{-1} et est associée aux vibrations de flexion des groupes méthylène ($-\text{CH}_2-$) présents dans la chaîne principale du PEBD.

3. Une bande d'absorption située autour de 1367 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de flexion des groupes CH_3 .

4. Une bande d'absorption forte se situe généralement entre 715 cm^{-1} et est associée aux vibrations de déformation des groupes CH_2 .

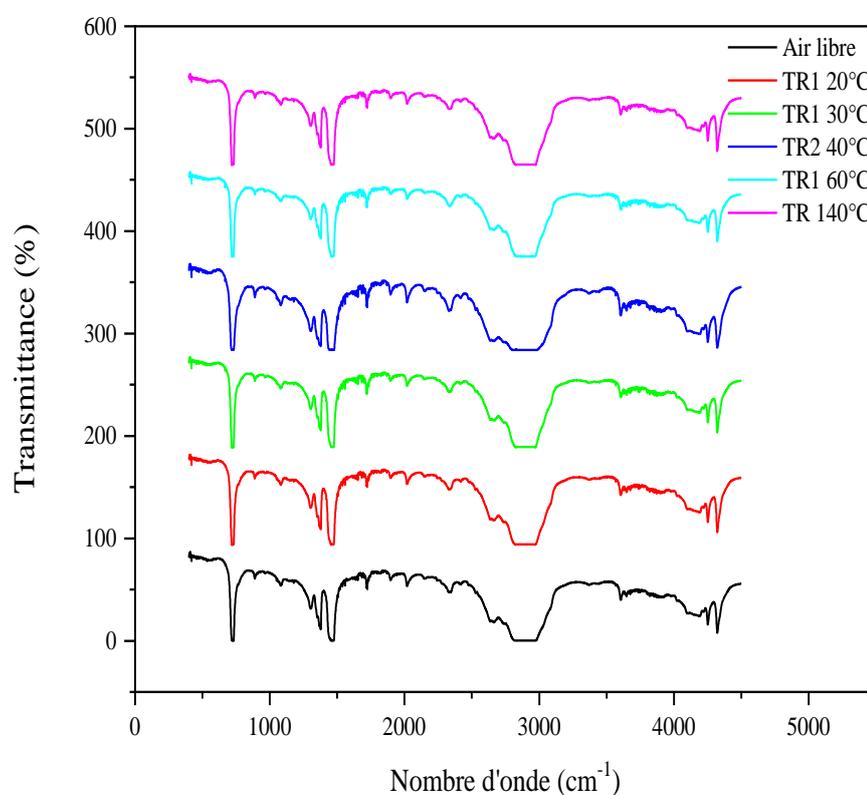


Figure IV.27.b : Spectre IR du PEBD trempé à partir de l'état fondu en fonction de la température de trempe.

IV.2.1.6. Spectroscopie UV-VIS

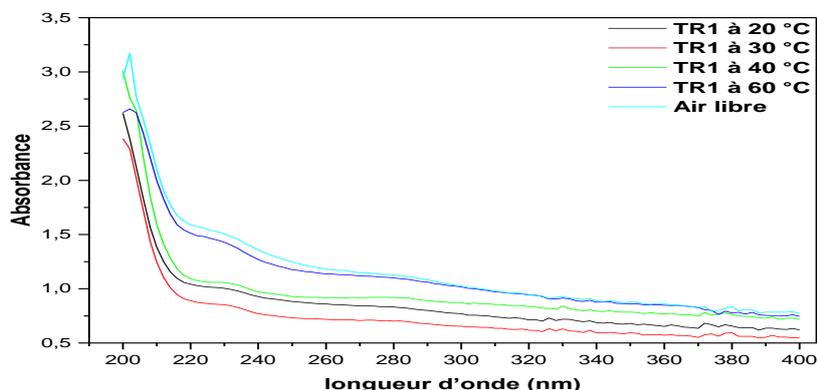


Figure IV.28 : Spectre UV-VIS du PEBD trempé à partir de l'état fondu en fonction de la température.

Les valeurs d'absorption en nanomètres (nm) des UV-VIS pour les régions amorphes et cristallines du PEBD sont différentes en raison des différences structurelles entre les deux régions :

Région amorphe :

Dans la région amorphe du polyéthylène, les chaînes polymères sont disposées de manière aléatoire et manquent d'ordre à longue portée. Le spectre d'absorption dans la gamme UV-VIS pour la région amorphe montre généralement une large bande d'absorption. La longueur d'onde exacte du pic d'absorption dépendra du type spécifique de polyéthylène et de son poids moléculaire. Le pic d'absorption pour la région amorphe est observé à 280 nm.

Région cristalline :

Dans la région cristalline du polyéthylène, les chaînes polymères sont emballées de manière ordonnée et régulière, ce qui donne une structure plus dense et plus rigide. Le spectre d'absorption dans la gamme UV-VIS pour la région cristalline du PEBD présente généralement une bande d'absorption plus nette que celle de la région amorphe. Le pic d'absorption pour la région cristalline du PEBD se situe généralement à environ 230 nm.

IV.2.2. Effet de la deuxième trempé

Les figures et valeurs moyennes du module d'élasticité (E), de la contrainte à la rupture (σ_r) de l'allongement à la rupture (ϵ_r), et la densité pour les échantillons de PEBD trempés à partir de l'état viscoélastique (A partir de 90°C) et à différentes températures de la première trempé sont représentées respectivement dans les Figures IV.29 – IV.32 et les tableaux IV.3 et 4.

IV.2.2.1. Contrainte à la rupture

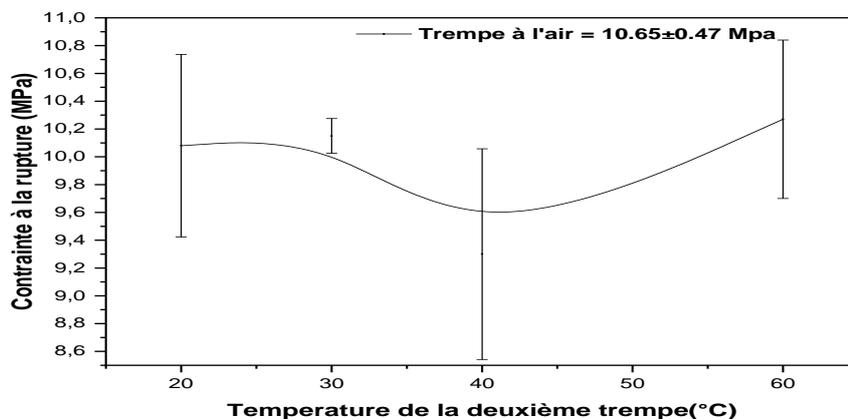


Figure IV.29 : Variation de la contrainte à la rupture trempée à partir de l'état viscoélastique ($T=90^{\circ}\text{C}$) du PEBD en fonction de la température de trempe.

La figure IV.29 présente la variation de la contrainte à la rupture du PEBD trempée à partir de l'état fondu de PEBD en fonction de la température de trempe. On constate que la valeur de la contrainte à la rupture atteint une valeur minimale de 9.30 MPa à la température de trempe 40°C puis augmente légèrement avec l'augmentation de la température de trempe.

IV.2.2.2. Module d'élasticité

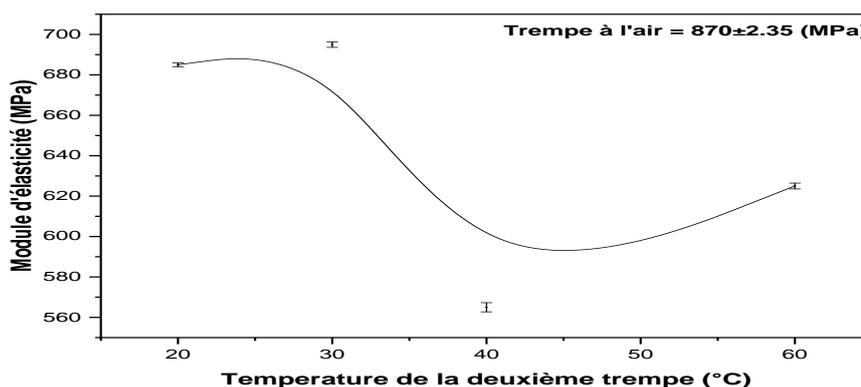


Figure IV.30 : Variation du module d'élasticité à partir de l'état viscoélastique ($T=90^{\circ}\text{C}$) du PEBD en fonction de la température de trempe.

La figure IV.30 présente la variation du module d'élasticité du PEBD trempée à partir de l'état fondu de PEBD en fonction de la température de trempe. On constate que la valeur du

module d'élasticité atteint une valeur minimale de 565 MPa à la température de trempe 40°C puis augmente légèrement avec l'augmentation de la température de trempe.

IV.2.2.3. Densité

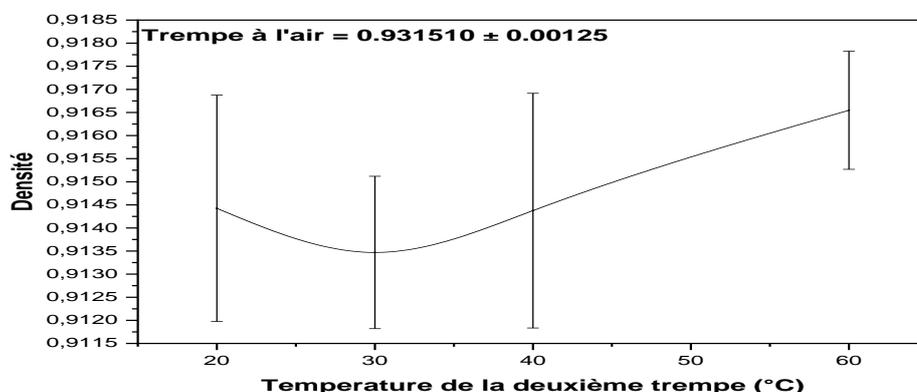


Figure IV. 31 : Variation de la densité à partir de l'état viscoélastique (T=90°C) du PEBD en fonction de la température de trempe.

La figure IV.31 présente la variation de la densité du PEBD trempée à partir de l'état fondu de PEBD en fonction de la température de trempe. On constate que la valeur de la densité atteint une valeur maximale de 0.9113 à la température de trempe 30°C, puis augmente légèrement avec l'accroissement de la température de trempe. Le minimum de densité observé pour une température de trempe de 30°C peut être associé à une augmentation du volume libre

Comme il a été mentionné précédemment, en accord avec, Van Krevelen la densité (ρ) est relié au module d'élasticité (E): $E \propto \rho^7$. Cela veut dire que les échantillons qui ont une densité inférieure ont aussi un module d'élasticité inférieur [72].

IV.2.2.4. Allongement à la rupture

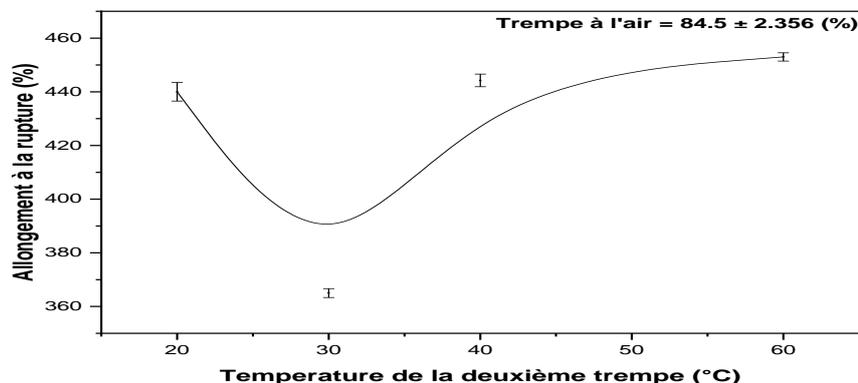


Figure IV. 32 : Variation de l'allongement à la rupture du PEBD trempée à partir de l'état viscoélastique ($T=90^{\circ}\text{C}$) du PEBD en fonction de la température de trempe.

La figure IV.32 présente la variation de l'allongement à la rupture du PEBD trempée à partir de l'état fondu de PEBD en fonction de la température de trempe. On remarque aussi que la valeur de l'allongement à la rupture atteint une valeur minimale de 365 % à la température de trempe 30°C , puis augmente avec l'accroissement de la température de trempe.

D'après ce courbe, on remarque que les valeurs de l'allongement à la rupture diminuent pour la température de trempe 30°C , mais cette valeur augmente progressivement pour une trempe lente correspond à la température 60°C . Et comme les valeurs de l'allongement à la rupture (synonyme de la ductilité) sont minimales cela veut dire que la ductilité sous ces dernières conditions est très faible

Comme on l'a vu précédemment pour la première trempe, un comportement opposé est observé entre la contrainte à la rupture, l'allongement à la rupture, la densité, et le module d'élasticité.

IV.2.2.5. Spectroscopie infrarouge

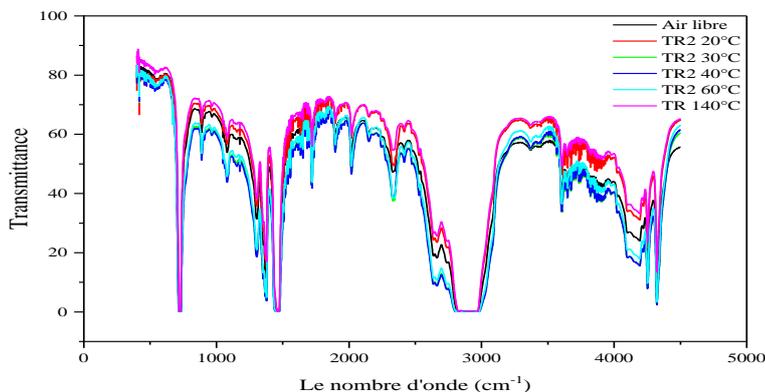


Figure IV. 33.a : Spectre IR du PEBD trempé à partir de l'état viscoélastique ($T=90^{\circ}\text{C}$) en fonction de la température de trempe.

Les mêmes bandes d'absorption ont été également obtenues dans le cas du spectre IR du PEBD trempé à partir de l'état viscoélastique ($T=90^{\circ}\text{C}$) en fonction de la température de trempe (figure IV.33.a et IV.34.b)

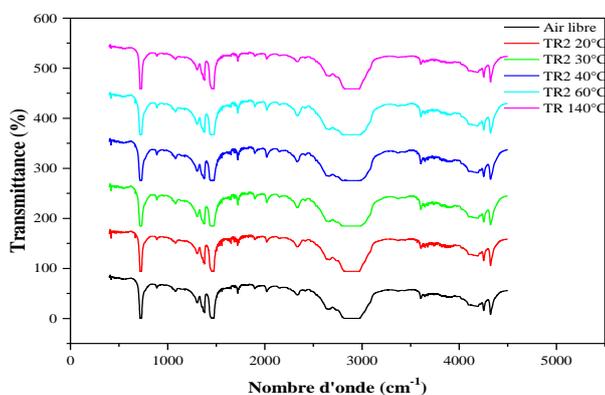


Figure IV. 34.b : Spectre IR du PEBD trempé à partir de l'état viscoélastique ($T=90^{\circ}\text{C}$) en fonction de la température de trempe.

IV.2.2.6. Spectroscopie UV-VIS

Les mêmes bandes d'absorption ont été également obtenues dans le cas du spectre UV-VIS du PEBD trempé à partir de l'état viscoélastique ($T=90^{\circ}\text{C}$) en fonction de la température de trempe (figure IV.35)

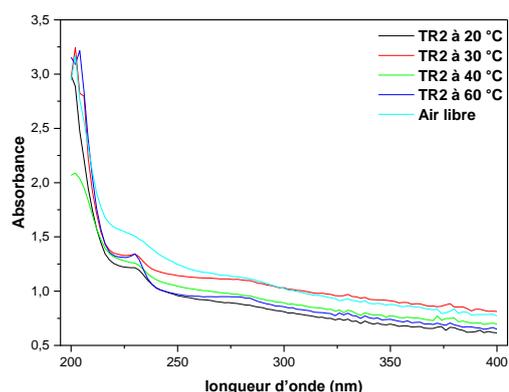


Figure IV.35 : Spectre UV-VIS du PEBD trempé à partir de l'état viscoélastique ($T=90^{\circ}$) en fonction de la température de trempé.

IV.2.3. Test de choc

La résistance au choc du polyéthylène basse densité (PEBD) est élevée en raison de sa structure moléculaire et de ses propriétés physiques. Le PEBD est constitué de chaînes polymères ramifiées et denses, ce qui lui confère une grande flexibilité et une bonne capacité à absorber les chocs.

De plus, le PEBD possède une faible cristallinité, ce qui signifie que sa structure moléculaire est plus désordonnée par rapport à d'autres types de polyéthylène. Cette caractéristique lui permet de mieux résister aux contraintes et aux déformations, ce qui le rend moins susceptible de se casser sous l'impact d'une force externe.

En outre, le PEBD est également connu pour sa résistance à la fatigue, c'est-à-dire sa capacité à résister à de multiples cycles de contraintes sans se rompre. Cette propriété est due à sa structure moléculaire flexible et à sa capacité à redistribuer les contraintes sur toute la matière plutôt que de se concentrer sur des points spécifiques, ce qui réduit les risques de rupture.

En résumé, la résistance au choc élevée du PEBD est le résultat de sa structure moléculaire ramifiée, de sa faible cristallinité, de sa flexibilité et de sa capacité à redistribuer les contraintes. Ces caractéristiques lui permettent de mieux absorber les chocs et de résister aux contraintes sans se casser facilement. C'est la raison pour lesquelles les éprouvettes du PEBD ne se cassent pas.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le changement de la morphologie interne d'un polymère semi-cristallin est un problème central de sa "discipline", problème à la fois très ancien et très ardu.

L'analyse et l'interprétation des effets des contraintes résiduelles sur les propriétés mécaniques, physiques et spectroscopiques étudiés sont basées sur leurs paramètres physiques et mécaniques tels la densité, la contrainte à la rupture et le module d'élasticité.

Les matériaux trempés à la température de trempe correspondent au mode de relaxation α du PEBD est qui se situe dans la gamme 30-40°C sont systématiquement plus rigides dans le cas de la première trempe. c.à.d. une trempe à partir de l'état fondu. Pour le même matériau un comportement tout à fait le contraire a été trouvé dans le cas d'une trempe à partir de l'état viscoélastique (trempe à partir à 90°C). Cela est essentiellement lié aux différentes contraintes d'origine structurale liés au processus de refroidissement à la température correspond au mode de relaxation α du PEBD.

Nous espérons que cette petite étude pourra servir de référence aux entreprises qui utilisent généralement le PEBD pour l'emballage ou même dans d'autres secteurs pour sélectionner le processus de refroidissement approprié pour garantir une meilleure ductilité ou fragilité. Cela varie également en fonction du choix adéquat du procédé de mise en œuvre.

Annexe : Listes des valeurs

Tableau IV.1 : Variation de la contrainte à la rupture, l'allongement à la rupture et du module d'élasticité en fonction de la température de la première trempe

Histoire thermique	Force maximale N	Contrainte maximale MPa	Déformation a rupture %	Module MPa
Trempe à air	715±1.25	10.65±0.47	84.5±2.356	870±2.35
Trempe 1 à 20C°	630±0.75	9.685±0.385	418±1.755	655±1.75
Trempe 1 à 30C°	665±2.45	9.70±0.545	412±2.3.54	675±0.75
Trempe 1 à 40C°	645±1.55	10.17±0.352	451.95±2.54	725±1.25
Trempe 1 à 60C°	625±2.25	9.92±0.257	448.15±3.45	685±1.55

Tableau IV.2 : Variation de la densité en fonction de la température de la première trempe

Histoire Thermique	Densité
Trempe à air libre	0.931510±0.00125
Trempe 1 à 20C°	0.908760±0.00251
Trempe 1 à 30C°	0.9185557±.00145
Trempe 1 à 40C°	0.9189337±0.00214
Trempe 1 à 60C°	0.9106592±0.00175

Tableau IV.3 : Variation de la contrainte à la rupture, l'allongement à la rupture et du module d'élasticité en fonction de la température de la deuxième trempe

Histoire thermique	Force maximale N	Contrainte maximale MPa	Déformation a rupture %	Module MPa
Trempe à air	715±1.25	10.65±0.47	84.5±2.356	870±2.35
Trempe 2 à 20C°	650±1.75	10.08±0.657	440±3.45	685±0.95
Trempe 2 à 30C°	630±.85	10.15±0.125	365±1.65	695±1.35
Trempe 2 à 40C°	615±1.65	9.30±0.758	444.25±2.35	565±2.25
Trempe 2 à 60C°	660±2.45	10.27±357	453.8±1.54	625±1.45

Tableau IV.4 : Variation de la densité en fonction de la température de la deuxième trempe

Histoire Thermique	Densité
Trempe à air libre	0.931510±0.00125
Trempe 2 à 20C°	0.914425±0.00245
Trempe 2 à 30C°	0.9134695±0.00165
Trempe 2 à 40C°	0.9143748±0.00254
Trempe 2 à 60C°	0.91654774±0.001278

Références bibliographiques :

[1] Combette, P., & Ernoult, I. (2005). Physique des polymères. Presses inter Polytechnique .pp.02.

[2] Medja, F. Etude des polymères et de leurs mélanges (état fondu) additionnés de composés d'origine minérale (Doctoral dissertation).

[3] Argoud, M. (2012). Mécanismes de collage et de transfert de films monocristallins dans des structures à couches de polymères (Doctoral dissertation, Université de Grenoble).

[4] Chabane, F. (2009). contribution à la modélisation de transfert de chaleur lors du remplissage d'un moule (Doctoral dissertation, Université de Batna 2).

[5] CERCLÉ Claire, optimisation du phénomène d'émulsion dans les Mélanges Amidon thermoplastique/polyéthylène, Université de Montréal École Polytechnique de Montréal, mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de maîtrise ès sciences appliquées, génie chimique, octobre 2009, 33-40

[6] Smahi, O. (2014). Evolution du comportement rhéologique des polymères résine/talc (Doctoral dissertation, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou

[7] Kausch, H. H., Heymans, N., Plummer, C. J., & Decroly, P. (2001). Matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques (Vol. 14).pp.02 PPUR presses polytechniques.

[8] Sakhri, Z. Effet de l'ajout d'un copolymère à base de d'éthylène/acétate de vinyle sur les propriétés du mélange de polymères PEBD/PVC (Doctoral dissertation).

[9] International Union of Pure and Applied Chemistry. Commission on Macromolecules, Fédération des industries chimiques de Belgique, & Rempp, P. (1968). Synthèses et structures nouvelles de polymères. In La Chimie Macromoléculaire—4/Macromolecular Chemistry—4 : Conférences plénières et principales présentées au Symposium International de Chimie Macromoléculaire à Bruxelles—Louvain, Belgique 12–16 juin 1967/Plenary and Main Lectures presented at the International Symposium on Macromolecular Chemistry held in Brussels—Louvain, Belgium 12–16 June 1967 (pp. 403-415). Springer US.)

[10] Saadi, D., & Ouabbou, A. (2017). Etude Du Comportement Du PEHD En Traction-Torsion (Doctoral dissertation, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou).

[11] Dudic, D., V. Djokovic, and D. Kostoski, The high temperature secondary crystallisation of aged isotactic polypropylene. *Polymer Testing*, 2004.

[12] Elmajdoubi, M. and T. Vu-Khanh, E[ffect of cooling rate on fracture behavior of polypropylene. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 2003.

[13] Msuya, W.F. and C.Y. Yue, Correlation between the lamellar thickness and the degree of crystallinity in semicrystalline polymers. *Journal of Materials Science Letters*, 1989.

[14] Amina, H. (2019). Elaboration et caractérisation d'un biocomposite à base de : amidon/charge naturelle. Mémoire de master, université Mohamed khider de Biskra.

[15] P. Weiss, La chimie des polymères, « Support de Cours (Version PDF) », Université Médicale Virtuelle Francophone, Société Francophone de Biomateriaux Dentaires (2010).

[16] A. Ait-zoura Ali, S. Chikbouni, « Modélisation de l'influence d'une charge minérale et d'un cycle de recyclage sur la diffusion de l'irganox 1076 dans un emballage alimentaire à base de polyéthylène haute densité », mémoire de master, Université Abderrahmane Mira – Bejaia, Algérie (2017).

[17] Naudin, C. A. (1995). Nomenclature, classification et formules chimiques des polymères. Editions TI. Pp.035-3

[18] Atmani, A. (2016). Comportement mécanique en traction monotone d'un polymère associé au carbonate de calcium (PEHD) 5502/CACO₃. Université badji Mokhtar Annaba. Année, 2017.

[19] Park, G. S. (1986). Transport principles—solution, diffusion and permeation in polymer membranes. In *Synthetic membranes : Science, engineering and applications* (pp. 57-107). Dordrecht : Springer Netherlands.

[20] HAUDIN, J. CHAPITRE IV : ELABORATION DES POLYMERES.

[21] [Enligne] ;disponible ,sur,lesite:<http://www.cndp.fr/portailsdisciplinaires/fileadmin/userupload/Phisquechimie/Ressources-RNSTL/Polymeres.pdf>, Date de consultation : 20/03/2024(13.42).

[22] M. Reyne. Technologie des plastiques, HERMES, Paris, 1998.

[23] Kara Y, Mardjane R, « caractérisation Mécanique du polyéthylène à haute densité

(PEHD) et l'influence des rayons de courbures », TH/DEUA, 2008/2009.

[24] J P trotignon ; « matière plastique », édition Nathan ,2006 Paris.

[25] CARREGA Marc, Aide-mémoire, Matières plastiques, 2ème édition, ©Dunod, Paris, 54-62, 2005, 2009.

[26] Ould Bouali, M. A., & Remini, A. (2020). Etude et conception d'un moule injection plastique d'une boite de jonction câbles (Doctoral dissertation, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou

[27] M.bouterfa : Etude de la détermination du paramètre d'interaction entre deux polymères par voie mécanique « Effet de compatibilisant sur ce paramètre », mémoire de magister, Université Farhat Abbas Sétif(2011)

[28] Ammar Mouhoub, O. (2024). Elaboration et caractérisation d'un matériau composite à base de polyéthylène basse densité renforcé par des fibres d'acétate de cellulose (Doctoral dissertation).

[29] Pons, C. (2012). Durabilité des géomembranes en polyéthylène haute densité utilisées dans les installations de stockage de déchets non dangereux (Doctoral dissertation, Université Paris-Est).

[30] NECHAD, A. (2009). Elaboration d'une membrane de filtration d'eau à base de polyéthylène basse densité et de gypse de Bouzgaïa (Doctoral dissertation, OUAGUED Abdallah).

[31] A. Mouhoub et K. Bedjaoui, Compatibilisations d'un mélange à base de PP/PEBD par extrusion réactive, Mémoire d'Ingénieur, Faculté de Technologie, Département Génie des Procédés Université Ferhat ABBAS, Sétif-1, (2010).

[32] J.P. Arlie (1987) Les thermoplastiques de grand tonnage, 2ième édition, Editions Technip, pp. 27-34.

[33] F. Madi (2014) Étude et quantification de la diffusion du CHIMASSOB 81 dans le polyéthylène basse densité, Thèse Master, Département de Génie des Procédés, Université A.Mira Bejaia, pp. 04.

[34] BOUKEZZI, L. (2007). Influence du vieillissement thermique sur les propriétés du polyéthylène réticulé chimiquement utilisé dans l'isolation des câbles de haute tension (Doctoral dissertation, Ecole Nationale Polytechnique).

[35] Abderrahmane, A. R., & Khaled, H. (2018). Caractérisation du polyéthylène basse densité soumis aux irradiations ultraviolettes (Doctoral dissertation, Université Mouloud Mammeri). A 3310,1-34

[36] FÜZESSÉRY, Sandor. Polyéthylènes basse densité. Techniques de l'ingénieur. Plastiques et composites, 1996, vol. 2, no A3310, p. A3310. 1-A3310. 15.

[37] J.P, Tratignon., P, Verdu et A .J. M, Dobraczynki. "Matières plastiques", PP 40-44, Nathan, 4ième édition, Paris, 1989

[38] L. Boukezzi. "Influence du vieillissement thermique sur les propriétés de polyéthylène Réticulé Chimiquement utilisé dans l'isolation des câbles de haute tension", thèse de doctorat. Ecole Nationale Polytechnique, 2007

[39] Traore, B. (2018). Elaboration et caractérisation d'une structure composite (sable et déchets plastiques recyclés) : Amélioration de la résistance par des charges en argiles (Doctoral dissertation, Université Bourgogne Franche-Comté ; Université Félix Houphouët-Boigny (Abidjan, Côte d'Ivoire)).

[40] T. Maxwell. « *Measurement of Residual Stress in Plastics* », Smithers Rapra, UnitedKingdom(2005).

[41] A. NIȚĂ, B. LEIȚOIU, V. GOANȚĂ, P. BÂRSĂNESCU. « *International Conference on Diagnosis and Prediction in Mechanical Engineering Systems (DIPRE'09) :Measuring The Residual Stress Of The Injection Moulded Polymeric Parts* », 22 - 23 October 2009, Galati, Romania, The Annals Of University "Dunărea De Jos" Of Galați, Galati, Romania (2009).

[42] Y.F. Kudryavtsev. « Residual stress » In: Handbook of Experimental Solid Mechanics, Springer, New York, (2008).

[43] O.Denizart. « Contraintes Résiduelles Dans Les Pièces Injectées En Thermoplastiques : Approche Expérimentale Et Modélisation », Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines, Paris (1990).

[44] P. J. Withers, H. K. D. H. Bhadeshia , « Residual Stress Part 1 – Measurement Techniques », *Materials Science and Technology*, 17,355-365(2001).

[45] S.Paul. « Measurement And Prediction Techniques For Internal Stresses In PolymersAnd Composites », Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale, Lausanne, Suisse, (1997).

[46] P.So, L.J. Brouthman.« *Residual Stresses In Polymers And Their Effect On Mechanical Behavior* », *Polymer Engineering and Science*, 16, 785-791 (1976)

[47] A.Siegmann, A. Buchman, S.Kenig. « Residual stresses in polymer III: The Influence of Injection Molding Process Conditions », *Polymer Engineering and Science*, 22,560-568 (1982).

[48] L. E. Hornberger and K. L. Devries, «The effects of residual stress on the mechanicalproperties of glassy polymers », *Polymer Engineering and Science*, 27, (19), 1473–1478(1987)

[49] F. Rouabah « Contribution A L'étude Des Contraintes Thermiques Dans Le Cas Des Polymères Vitreux Et De Leurs Effets Sur Les Propriétés Mécaniques, Thermiques Et Physiques », Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas, Sétif, Algérie (2007).

[50] O. Parant. « Etude Expérimentale Et Calcul Des Contraintes Résiduelles Dans Des Tubes Extrudés En Polyéthylène », Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines, Paris (2002).

[51] L. Zlatkevich. « Radiothermoluminescence And Transitions In Polyethylene », *Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition*, 19, 1177-1186 (1981).

[52] M. Akay, S. Ozden, « Influence of residual stresses on the mechanical and thermal properties of injection moulded polycarbonate » *Rubber and composites Processing and Application*, 25, 138-144 (1996).

[53] R. Saffel, A. H. Windel, *Journal of Applied. Polymer Science*, 25, 1117(1980).

[54] E.J. Pââkk Onen, *Journal of Applied. Polymer Science*, Vol 42,p 453 (1991).

[55] K. L. Devries and. Hornberger L. E, *Polymer Degradation and Stability*, Vol 24,P 213 ,(1989).

[56] C. EGOUIN, Manganèse steel that don't require heat treatment, Climax Molybdenum Company of michigan, 1976.

[57] J.Reault. Les polymères solides. Paris, p 45 ,(2002).

[58] K.L.Ngai, G.B.Wright. « Relaxations in complex systems», New York, p 76,(1990).

[59] E.H.Andrews.Polymers.London, p 65, (1968).

[60] Ben Khelil, N. (2021). Rhéologie des verres hors équilibre thermodynamique par méthode dynamique (Doctoral dissertation, Rennes 1).

[61] Zlatkevich.L Radiothermoluminescence and transitions in polymers .New York: Springer Verlag, 1987

[62] G.Capacio , «The drawing behavior of linear polyethylene rate of drawing as a function of polymer molecular weight and initial thermal treatment», Polymer, , Vol 14,p 1638, (1986)

[63] M.Mead, W.M.Groenewoud, «Characterisation of polymers by thermal analysis», New York,p 87,(2005).

[64] J.T.Yeh, G.Holden, «Multiple melting in annealed poly (butylenes terephthalate)»,Macromolecules,Vol27,p1248,(1989).

[65] S.Matsuoka, X.Quan, «Multiple transition in polymers»,Macromolecules, Vol 24,p 2770, (1991)

[66] Dughaiash, Z. H. (2012). Variation of the Dielectric Properties of Low Density Polyethylene (LDPE) with Heat Treatments and UV-irradiation. Journal of Natural Sciences and Mathematics, 6(1).

[67] Garin, M. (2012). Synthèse et étude des propriétés physico-chimiques des poly (butylène succinate) s linéaire et branché (Doctoral dissertation, Reims).

[68] T. Debaerdemaeker, "Molecular relaxation in polymers";, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, vol. 24, no. 7, pp. 1561-1571, 1986.

[69] Doi, M., & Edwards, S. F. (1986).The theory of polymer dynamics.Oxford university press.

[70] Ferry, J. D. (1980). Viscoelastic properties of polymers.John Wiley& Sons.

[71] Jones, R. A., & Smith, J. B. (2005). Effects of quenching temperature on the density of low-density polyethylene. *Polymer Engineering and Science*, 45(3), 521-528.

[72] Van Krevelen DW. *Properties of Polymers*: Amsterdam, Elsevier (1972).